

**ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ОКСИДУ ГРАФЕНУ**

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
Вступ.....	3
Розділ 1. Вуглецеві матеріали: отримання, властивості, застосування.....	4
1.1. Вуглецеві матеріали: електронна структура	4
1.2. Графенові матеріали.....	5
1.3. Оксид графену	7
1.4. Дослідження властивостей оксиду графену	9
1.5. Одержання оксиду графену	10
1.6. Застосування оксиду графену	15
Розділ 2. Отримання та дослідження оксиду графену	18
2.1. Синтез оксиду графену методом Хамерса	18
2.2. Дослідження оксидів графену та відновленого оксиду графену методами оптичної спектроскопії у видимому діапазоні	22
Висновки.....	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	31

АНОТАЦІЯ

Графен та графенові матеріали є перспективними системами для розвитку існуючих та створення нових галузей електроніки. При цьому розробка простих та відтворюваних методів синтезу таких матеріалів з можливістю передбачення оптичних та електрофізичних властивостей є передумовою їх широкого інженерно-технологічного використання.

Мета роботи – експериментальна розробка методів контролю ступеня відновлення оксиду графену методами оптичної спектроскопії. Використовуючи модифікований методом Хамерса, синтезовано багатошаровий оксид графену з частинками товщиною близько 7 нм, які формуються 8-9 графеновими шарами. Простежено зміни ширини забороненої зони наночастинок оксиду графену в залежності від рН колоїдного розчину. Встановлено основні закономірності зміни співвідношення Карбон-Оксиген у оксиді графену в залежності від тривалості ультразвукової диспергації.

При виконанні роботи використано такі методи як рентгеноструктурний аналіз, раманівська спектроскопія, UV-vis-спектроскопія.

Отримані результати цінні з точки зору розробки стратегії отримання прозорих електродних покриттів.

Вступ

Графен - матеріал, що володіє унікальними електричними, оптичними, механічними. Основними методами отримання графену є: механічне відщеплення листів графена від високоорієнтованих шарів піролітичного графіту або вирощування на підкладках – хімічне осадження з газової фази з розкладанням вуглеводнів на поверхні металів і карбідів металів. Складність та проблемна відтворюваність цих методів зумовлює високу вартість графену та обмеженість його використання. Хімічний метод синтезу з використанням колоїдних дисперсій на основі сполук, що містять графенові шари, має найкращі перспективи для масштабування та комерціалізації, володіючи водночас максимальною технологічністю.

Варто зауважити, що таким способом отримуються відносно невеликі за розмірами фрагменти графенових листів чи пакети, які складаються з малого числа паралельних шарів графену. Проте, для цілого роду прикладних варіантів застосування, наприклад для каталітичних композитів чи матеріалів, це не є принциповою завадою. Водночас, зважаючи на те, що графенові шари у водному середовищі є окисленими і містять на своїй поверхні різноманітні адсорбовані кисень-вмісні групи, постає проблема контролю їх концентрації. Проблематиці отримання оксиду графену з використанням методу Тоура та дослідженню колоїдних розчинів простими та доступними оптичними методами присвячена ця робота.

Розділ 1. Вуглецеві матеріали: отримання, властивості, застосування

1.1. Вуглецеві матеріали: електронна структура

У нейтральному стані атом Карбону має конфігурацію зовнішньої електронної оболонки $1s^2 2s^2 2p^2$, але у більшості хімічних сполук ця конфігурація $1s^2 2s^1 2p^3$, причому для переходу між станами необхідна енергія близько 4 еВ. Класифікаційна схема вуглецевих матеріалів ґрунтується на ступені гібридизації атомних орбіталей [1] може розглядатися як аналог фазової діаграми стану потрійних систем, у вершинах якої розміщено основні типи гібридизації sp , sp^2 , sp^3 (карбін, графіт та алмаз, відповідно) (рис.1.1). Водночас, у багатьох алотропних модифікаціях атоми Карбону знаходяться у декількох гібридних станах одночасно або в станах з проміжними ступенями гібридизації. Прості моделі не враховують недискретні стани гібридизації Карбону, тому структурні стани можна визначити за кількістю ковалентних зв'язків, які утворюються у відповідній структурі.

Алмаз володіє просторовою структурою, в якій атоми вуглецю знаходяться в sp^3 -гібридизованому стані і утворюють 4 міцні ковалентні зв'язки.

Структура графіту шарувата, кожен атом

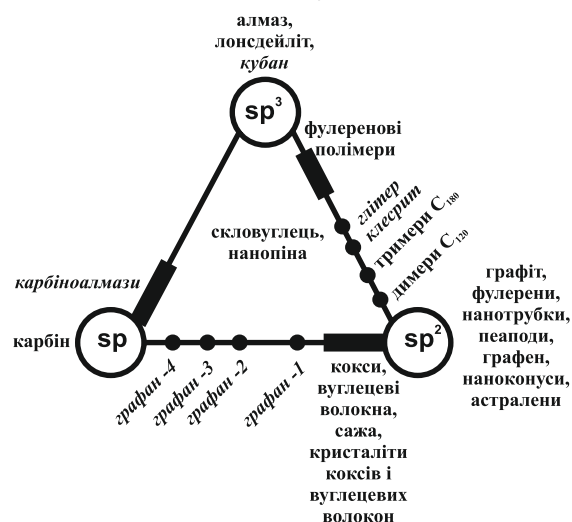


Рис.1.1. Схема структурної класифікації вуглецевих матеріалів

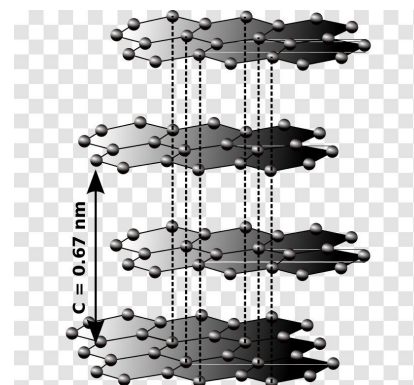


Рис. 1.2. Кристалічна структура графіту

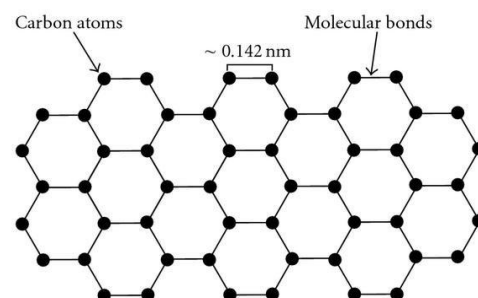
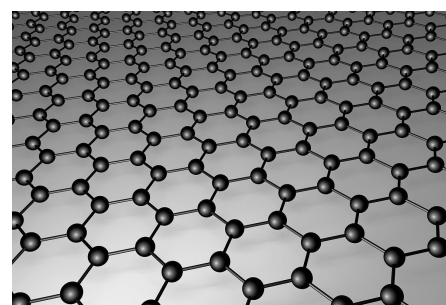


Рис. 1.3. Структура графену

вуглецю в sp^2 -гібридному стані утворює три міцні ковалентні зв'язки з атомами, розташованими в одній площині (рис.1.2). Оскільки зв'язки спрямовані під кутом 120° , то структура шару складається з правильних шестикутників з атомами вуглецю в вершинах. Атоми сусідніх шарів пов'язані між собою відносно слабкими силами Ван-дер-Ваальса, тому зв'язки між шарами менш міцніші, і шари легко розділити.

Графен - це одношарова двовимірна вуглецева структура, що складається з правильних шестикутників зі стороною 0,142 нм з атомами Карбону у вершинах (рис.1.3). Ця структура є складовою кристалічного графіту, в якому такі графенові шари розташовуються на відстані 3,35 нм один від одного. Кожен атом вуглецю в графені оточений трьома найближчими сусідами і володіє чотирма валентними електронами, три з яких утворюють sp^2 -гібридизовані орбіталі, розташовані в одній площині під кутами 120° і формують ковалентні зв'язки з сусідніми атомами. Четвертий електрон, представлений орієнтованою перпендикулярно до базальної площини негібридизованою p_z -орбіталлю, відповідає за низькоенергетичні електронні властивості графену.

Досить велику відстань і слабкі зв'язки між шарами давно наштовхували вчених на думку, що одиночний шар графіту може бути відділений, проте невідомими були умови термодинамічної стійкості двовимірного кристала. У 2004 році Новосьолов К.С. і Гейм А.К. отримали перші зразки графену механічним відокремленням окремих шарів графіту за допомогою скотча. За оригінальний підхід та створення двовимірного матеріалу було присуджено Нобелівську премію з фізики за 2010 рік і з тих пір інтерес до графену тільки збільшується. Завдяки його унікальним фізико-хімічними властивостями можливе його широке застосування як основи для нових наноматеріалів.

1.2. Графенові матеріали

Варто зауважити, що структурно-морфологічні особливості та стан поверхні двовірних та квіздвовірних вуглецевих матеріалів визначатимуть їх

властивості, тому необхідно чітко класифікувати графенові матеріали відповідно до міжнародної системи ISO/TS80004-13, <https://www.iso.org/standard/64741.html>.

- Графен формується моношаром атомів вуглецю;
- Дво- чи тришаровий графен - матеріал, що формується двома чи трьома шарів атомів вуглецю (рис.1.4);
- Багатошаровий графен - матеріал, що містить від 3-х до 10-ти шарів атомів вуглецю (ТЕМ зображення пакетів графенових площин наведено на рис.1.5)
- Турбостратний графен – графен, шари якого знаходяться у довільній азимутальній орієнтації один відносно іншого (рис.1.6);
- Оксид графену (GO) - хімічно модифікований графен отриманий шляхом окиснення і ексfolіації графіту;
- Відновлений оксид графену (rGO) - форма оксиду графену після хімічного, термічного, мікрохвильового, фотохімічного, фототермічного або біологічного відновлення.

Одношаровий графен володіє справді унікальним набором характеристик [2] – великою питомою площею поверхні до $2640 \text{ м}^2/\text{г}$, високою електропровідністю, в першу чергу рухливістю носіїв струму ($2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). Графен здатний витримувати струми, що перевищують 10^7 А/см . Модуль Юнга графену становить 1 ТПа , він може піддаватися 20% деформації без порушень в

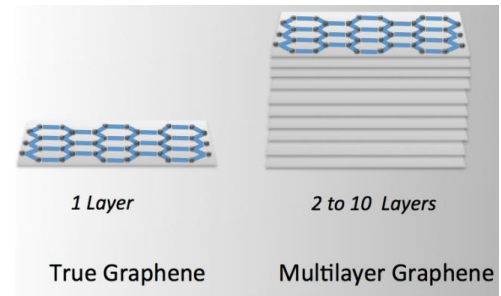


Рис.1.4. Схема будови одно-та багатошарового графену

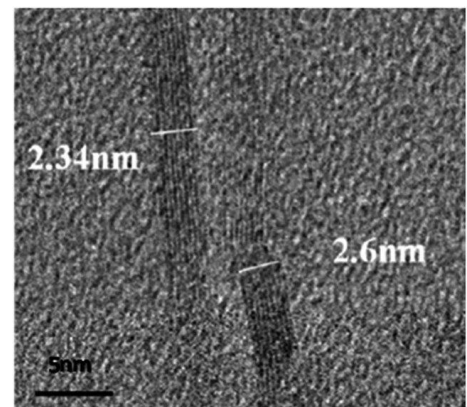


Рис. 1.5. ТЕМ зображення частинок багатошарового графену

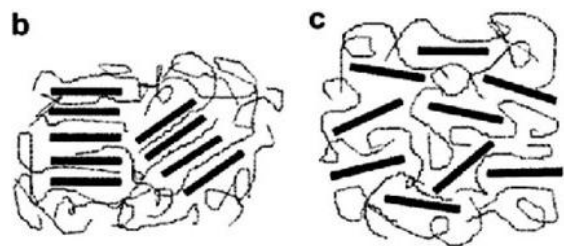


Рис.1.6. Еволюція будови турбостратного графену

кристалічній ґратці. Теплопровідність моношару графену становить 5000 Вт/(м·град), що в 10 разів вище значень міді. Коефіцієнт оптичного пропускання в одношаровому графені досягає 97,7%.

Для багатшарового графену фізичні характеристики не настільки вражаючі, проте якщо взяти до уваги набагато вищу технологічність такого матеріалу за умови можливості здійснення масштабного синтезу, то відпрацювання варіантів отримання такого матеріалу мають не меншу практичну вагу, як синтез моношарового графену.

Оптимальним з точки зору є використання форми багатшарового відновленого оксиду графену, що передбачає відпрацювання як методик отримання оксиду графену, так і варіантів його відновлення (рис.1.7).

1.3. Оксид графену

Під оксидом графену в ширшому розумінні необхідно вважати кількшарові пакети графенових площин, атоми вуглецю в яких характеризуються домінуючим sp^2 - гібридизованим станом, проте присутні sp^3 -гібридизовані зв'язки на поверхні яких локалізовані функціональні групи, розташовані як на базальній (гідроксильні і епоксидні) так і на крайовій площині (карбоксильні, карбонільні). Атоми вуглецю, які ковалентно зв'язані з киснем-вмісними функціональними групами перебувають в sp^3 - гібридизованому стані, що можна розглядати як окислені області, тоді як області з sp^2 -типом вважаються неокисненими. sp^3 -гібридизовані атоми

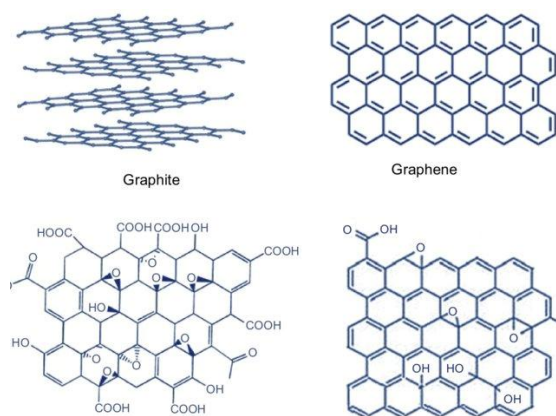


Рис.1.7. Порівняння структур графіту, графену, оксиду графену та відновленого оксиду графену

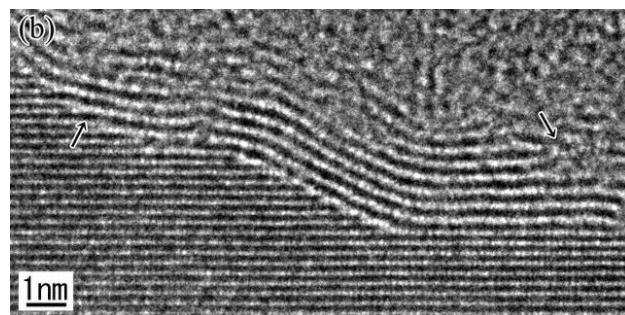


Рис.1.8. ТЕМ зображення пакетів графенових площин з проявами sp^3 - гібридизації

формують кластери, зміщені відносно площини sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю, що було підтверджено прямими спостереженнями методом ТЕМ (рис.1.8). Як результат, склад оксиду графену (в першу чергу співвідношення карбон-окисген) може змінюватися в широких межах.

На сьогодні розроблено цілий ряд моделей структури оксиду графену [3]. Відповідно до моделі Хоффмана (рис.1.9,а) структура оксиду графену складається з епоксидних груп, розподілених по площині, і може бути записана як C_2O .

Хоффман наголошував на тому, що склад оксиду графіту не є постійним і залежить як від типу графіту використовується в якості вихідного матеріалу так і від тривалості процесів окислення і відновлення. Ресс (рис.1.9,в) запропонував структуру, яка містить гідроксильні групи, причому базальна площина формується атомами вуглецю у sp^3 -гібридизованому стані. У моделі Шольца-Боема (рис.1.9,б) епоксидні групи повністю замінені на карбонільні гідроксильні групи. Модель Наккадзіма-Мацуо (рис.1.9,г) передбачає наявність двох вуглецевих шарів, пов'язаних один з одним sp^3 -гібридизованими вуглець-вуглецевими зв'язками перпендикулярно до шарів причому концентрація карбонільних і гідроксильних групи залежить від ступеня сорбції води.

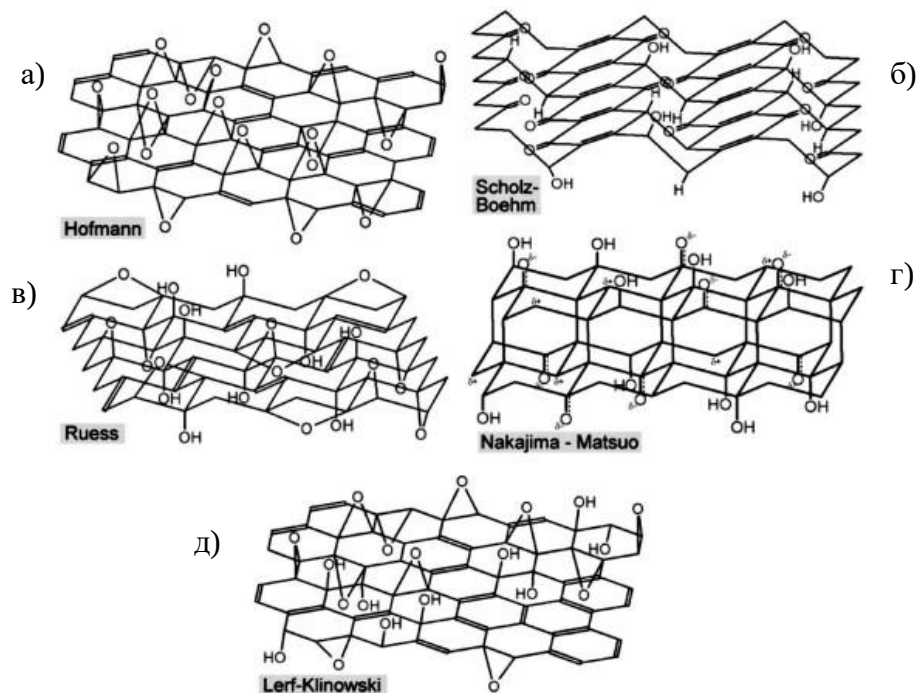


Рис. 1.9. Моделі структури оксиду графену

Модель Лерфа-Клиновська (рис.1.9,д) на врахуванні структурних дефектів за умови наявності всіх типів поверхневих функціональних груп. Саме ця модель є найбільш широко визнаною сьогодні [4].

1.4. Дослідження властивостей оксиду графену

Хімічний склад оксиду графену і природу кисневмісних функціональних груп аналізують з використанням раманівської спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії (ІЧ), ядерного магнітного резонансу (ЯМР), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Відповідно до отриманих даних, можна стверджувати, що в структурі графену атоми вуглецю пов'язані в основному з епоксидними та гідроксильними функціональними групами; відносний вміст лактонових, карбонільних і кетонів груп є малим.

Раманівський спектр GO (рис. 1.10) містить широкий G-пік в околі 1580 cm^{-1} характерний для sp^2 -гібридизованного вуглецю [5]. Крім того, в спектрі присутні смуги D, D' і D + G при 1330 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} і 2915 cm^{-1} , формування яких є наслідком утворення нових коливних мод у межах

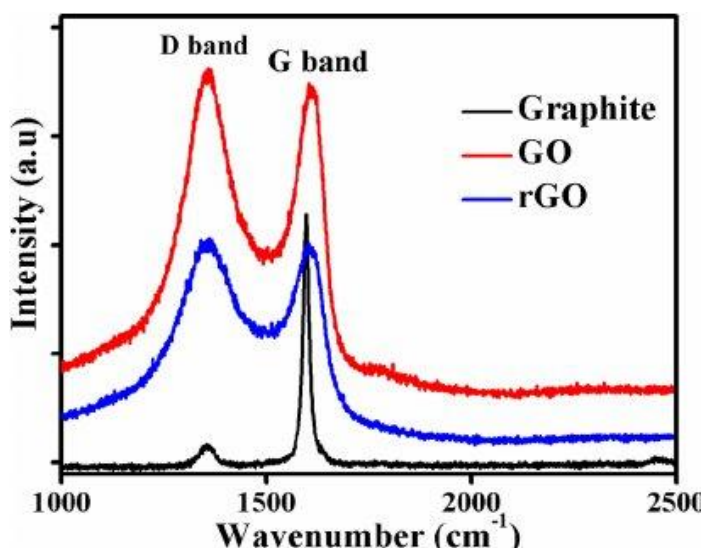


Рис. 1.10. Типові раманівські спектри графіту, оксиду графену та відновленого оксиду графену [5]

графенових площин, зумовлених присутністю структурних дефектів та впливом кисневмісних функціональних груп. Відношення інтегральних інтенсивностей D- і G-смуток (I_D/I_G) визначається ступенем окиснення графену. Після термічного відновлення оксиду графену спостерігається значне зменшення величини відношення I_D/I_G , що вказує на відновлення структурного впорядкування після видалення функціональних епоксидних і гідроксильних груп. Для графіту D- мода відсутня або ж дуже слабка.

На рис. 1.10 представлені раманівські спектри GO в залежності від застосовуваного відновника і температури. Збільшення температури відновлення та зниження дефектності GO відображається зниженням інтенсивності D-піку. Необхідно враховувати, що при обробці GO при температурах $<200^{\circ}\text{C}$ інтерпретація даних проблемна, що пов'язано з наявністю інтеркальованих молекул води. При термообробці GO при температурах $>670^{\circ}\text{C}$ спостерігається збільшення інтенсивності D і G піків, що можна пояснити появою дефектів Стоуна-Уельса і вуглецевих вакансій.

Аналогічний ефект збільшення інтенсивності як D, так і G піків спостерігається і при хімічному відновленні оксиду графену.

Відношення I_D/I_G є чутливим до розмірів частинок оксиду графену в напрямку паралельному до базальної площини, причому цей розмір може варіювати від кількох нанометрів до кількох мікрометрів в залежності від природи використовуваного графіту, часу і типу окислення.

Середній латеральний розмір частинок оксиду графену може бути змінений (зменшений) шляхом багаторазової ультразвуком, що було використано в нашій роботі. Функціональні поверхневі групи сформані при окисленні графіту в кислих середовищах і при контакті з електролітом можуть брати участь в процесах іонного обміну.

1.5.Одержання оксиду графену

Одержання оксиду графену полягає в окисленні порошку графіту з утворенням оксиду графіту і подальшим розшаруванням (ексфоліацією) його частинок під дією ультразвуку до формування частинок оксиду графену.

Для синтезу оксиду графіту використовують наступні хімічні методи: метод Хаммерса, метод Броді, метод Штауденмайера, метод Тоура. Серед перерахованих вище методів найбільше поширення здобув метод Хаммерса [6], який характеризується безпекою і відносно меншим часом синтезу. Метод передбачає взаємодію порошку графіту і нітрат натрію з сірчаною кислотою в умовах охолодження на льодяній бані з наступним додаванням до суспензії перманганату калію. Під час перемішування колоїд додатково розбавляється

водою і обробляється перекисом водню для відновлення діоксиду марганцю і надлишку перманганату калію. Після цього розбавлену суспензію відфільтровують, промивають, та відокремлюють осад окису графіту центрифугуванням з подальшою повільною дегідратацією.

Для збільшення ефективності процесу окислення проводиться попередня інтеркаляція графіту сірчаної кислотою, що дозволяє збільшити міжплощинні відстані і збільшити доступ окислювача до всього об'єму оброблюваного матеріалу.

Кислоти, що володіють слабкими окисними властивостями, впроваджуються в графіт тільки в присутності окислювачів, кислоти, що володіють сильними окисними властивостями впроваджуються в графіт з парів або розчинів. Оптимальним є варіант впровадження сірчаної кислоти з утворенням шаруватої сполуки бісульфату графіту з використанням таких окислювачів як KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH})_2\text{S}_2\text{O}_8$ або анодної поляризації графіту в сірчаній кислоті.

Вихідний матеріал – графіт є шарами атомів вуглецю в sp^2 -гібридизованому стані, причому кожен атом вуглецю в площині пов'язаний ковалентними зв'язками з довжиною 0,14 нм з трьома сусідніми атомами вуглецю. Шари між собою пов'язані слабкими ван-дер-ваальсовими взаємодіями, міжшарова відстань (міжплощинна відстань для базальної площини (002)) для об'ємного графіту дорівнює 0,335 нм. При цьому енергія зв'язку між шарами відносно невелика і становить 40-45 кДж / моль, що зумовлює можливість впровадження різних речовин в міжшаровий простір з формуванням шаруватих інтеркаляційних сполук графіту (рис. 1.7). У випадку модифікованого методу Хаммерса отримання інтеркаляційних сполук графіту здійснюється шляхом обробки порошку графіту в суміші персульфату амонію і сірчаної кислоти з утворенням бісульфату графіту:

$$\text{C}_n + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2\text{C}_{24n}^+ \text{HSO}_4^- \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$$
, де n-ступінь інтеркаляції.

Бісульфат графіту складається з вуглецевих шарів і розташованих в міжшаровому просторі бісульфат-аніонів HSO_4^- і молекул H_2SO_4 , які виступають сольватолігандами по відношенню до HSO_4^- . При утворенні бісульфату графіту структура шарів не змінюється, але відстань між шарами зростає з 0,335 до близько 0,8 нм. Кількість впроваджених частинок HSO_4^- і H_2SO_4 збільшується з ростом ступеня окислення графіту і досягає максимальних величин при формуванні сполуки з першим ступенем окиснення, в якій чергуються графенові шари та шари впровадженого інтеркаланта. При неповній інтеркаляції (наприклад, при нестачі окислювача або при дії відновників) утворюються бісульфати більш високих ступенів насичення, для яких густина шарів інтеркалантів є вищою [7].

Реакція формування бісульфату графіту є оборотною, при нагріванні або відновленні відбувається деінтеркаляції впроваджених молекул кислоти. Процес протікає східчасто [8] через формування шаруватих сполук графіту більш високих ступенів аж до повного відновлення вихідної структури графіту. Промивка бісульфату графіту концентрованими мінеральними кислотами (фосфорною, азотною) викликають протікання обмінних реакцій з утворенням змішаних шаруватих сполук графіту: $\text{C}_n^+ \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{C}_n^+ \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HSO}_4^-$.

Нестійкість бісульфатів графіту, особливо 1-го ступеня, легкість реакцій аніонного обміну і деінтеркаляції пов'язані з високою рухливістю інтеркалатів вздовж базальної площини. Коефіцієнт дифузії частинок HSO_4^- становить 10^{-5} - $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ і близький до коефіцієнта дифузії бісульфат-аніонів у воді.

Нагрівання бісульфату графіту приводить до його руйнування, процес протікає східчасто від низьких до високих ступенів [9]. При нагріванні в діапазоні 500 - 1500°C шаруваті сполуки графіту повністю руйнуються, частинки графіту при цьому розширюються і розшаровуються.

Промивка отриманого бісульфату графіту водою веде до дифузії молекул кислоти з ґратки матеріалу, в той час як аніони обмінюються на гідроксильну групу. Таким чином, взаємодія з водою призводить до деструкції бісульфату графіту з утворенням окисленого графіту, який містить «зв'язану» сірчану

кислоту і різні киснег-вмісні групи. Вода при гідролізі діє як відновник, частково відновлюючи позитивно заряджені пакети графену з виділенням кисню або з формуванням кисневмісних груп. Оскільки вода є слабким відновником, повного перетворення шаруватих сполук графіту не відбувається, утворюється проміжний продукт, що містить залишкову воду і функціональні групи.

На наступній стадії отримання процесу синтезу оксиду графену утворюється оксид графіту - шарувата сполука графіту з киснем, з масовим відношенням С/О від 2,5 до 4,0. Варто уточнити, що для оксиду графену відношення С/О може бути значно нижче 2,5, оскільки даний матеріал утворюється через додаткову стадію інтеркаляції графіту, що приє більш ефективному окисленню. Вуглецеві атоми в оксиді графіту частково знаходяться в sp^3 - гібридизованому стані, π -зв'язки порушені і як наслідок, відбувається збільшення значень питомого опору до 10^3 - 10^7 Ом·см, яке загалом пропорційно зменшенню відношення С/О [10]. Водночас, зменшення відношення С/О веде до підвищення вкладу протонної провідності [11]. Частишки оксиду графіту володіють негативним зарядом що сприяє утворенню водних дисперсій [12]. Елементний склад оксиду графіту, колір залежать від природи вихідного графіту і окислювача, часу, температури і умов отримання. Оксид графіту термічно нестабільний, нагрівання в інертному атмосфері або на повітрі при температурах від 100 до 300°C супроводжується світінням і спалахами. Основні продукти термічної деструкції - монооксид і діоксид вуглецю, вода і сажа [13]. Поведінка оксиду графіту при нагріванні залежить від швидкості нагріву: при швидкості вище 6 град/хв розкладання має вибуховий характер; при швидкостях до 1 град/хв розкладання протікає помірно з збільшенням об'єму речовини.

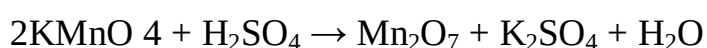
Оксид графіту містить воду [14], яка повністю не видаляється навіть при тривалій вакуумній сушці в присутності P_2O_5 . Ймовірно, сорбція молекул води відбувається за рахунок її впровадження в міжшаровий простір, де вона виконує функцію сольватолігандів. Цей процес супроводжується набуханням

матеріалу і збільшенням міжшарової відстані від 0,6 нм (оксид графіту зі ступенем гідратованості 8%) до 1,2 нм (оксид графіту зі ступенем гідратованості 95%). Оксид графіту набухає і в інших полярних середовищах (кислотах, спиртах, кетонах, амінах), утворюючи різні за складом гелі [16]. Процес є оборотним, гель оксиду графіту може бути висушений на підкладці з утворенням однорідних плівок [16].

Отримання оксиду графену за модифікованим методом Хаммерса складається з наступних стадій: інтеркаляція графіту; одержання оксиду графіту; ультразвукове диспергування оксиду графіту у воді або іншому полярному розчиннику.

Утворенню оксиду графіту завжди передують стадії утворення шаруватих сполук графіту з аніонами кислот [17]. Обов'язкові умови синтезу - присутність окислювачів і води, необхідної для утворення кисневих, перш за все гідроксильних груп за рахунок реакцій гідролізу солей графіту. Оптимальна концентрація води при окисненні графіту становить 25 ± 5 мас. %. При вмісті води менше 20% вихід продукту реакції знижується. При наявності води більше 30% продукт не утворюється. Визначальну роль грає не окислювальний потенціал системи, а здатність окислювача утворювати в ході реакції високореакційні частинки, що є донорами кисневих атомів в реакціях утворення функціональних груп. Зокрема, окислювальна обробка бісульфату графіту $C_n^+ H_2PO_4^- C^{+24} HSO_4^- 2H_2SO_4$ · розчинами CrO_3 , $Co_2(SO_4)_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$ в H_2SO_4 не призводить до утворення оксиду графіту, тоді як в присутності Mn_2O_7 реакція протікає з високим виходом кінцевого продукту (до 96%). Після просушування кінцевий продукт набуває коричневого забарвлення. Ознакою завершення цих стадій є формування колоїдної суспензії.

В методі Хаммерса [6] використовують комбінацію перманганату калію і сірчаної кислоти, хоча перманганат калію є широко використовуваним окислювачем, активним компонентом можна вважати Mn_2O_7 , формування якого відбувається за схемою:



Завершальною стадією отримання оксиду графену методом Хаммерса, крім відмивання оксиду графіту є його розшарування під дією ультразвуку до стану колоїдної суспензії одно-, дво- або багат шарових пакетів оксиду графену. Ультразвукова обробка є важливим етапом процесу синтезу оксиду графену [19], оскільки від тривалості та умов УЗ обробки змінюється фракційний склад матеріалу. Зменшення розміру зерен оксиду графену спостерігається вже в перші 15 хвилин. Крім того, при збільшенні тривалості диспергування спостерігається зміна співвідношення кисневмісних функціональних груп, наприклад спостерігається збільшення змісту гідроксильних груп за рахунок гідролізу епоксидних груп.

1.6. Застосування оксиду графену

Оксид графену – самостійний наноматеріал з широкою областю застосування, який поєднує такі хімічні властивості як гідрофільність, висока хімічна активність і можливість спрямованого зміни стехіометричного складу (вмісту кисневмісних функціональних груп) під час синтезу або подальшого відновлення, що дозволяє цілеспрямовано варіювати його параметрами. Можна виділити наступні основні перспективні напрямки застосування Оксиду графену: створення прозорих електропровідних покриттів, хімічні сенсори, мембрани, паливні елементи, електроди літій-іонних акумуляторів, суперконденсатори.

Прозорі захисні і електропровідні покриття є одними з перших варіантів використання оксиду графену [20]. Плівки з товщиною в кілька атомних шарів можуть бути легко нанесені на будь-яку гідрофільну поверхню простим методом аерозольного розпилення або методом центрифугування [21] з подальшим випаровуванням води і відновленням оксиду графену, що приводить до збільшення електропровідності отриманого покриття [22].

Якщо поверхня підкладки є гідрофобною, використовують дисперсію оксиду графену в органічному розчиннику. Наприклад, плівки, отримані за методом Ленгмюра - Блоджет, що складаються з накладених один на одного частинок відновленого оксиду графену, демонструють поверхневі низькі значення

електричного опору при прозорості до 83% на довжині хвилі 1000 нм [23]. Плівки з неупорядкованих багат шарових графенових пакетів, виготовлених шляхом прямого впливу ультразвуку на графіт в органічних розчинниках демонструють опір плівки близько $3 \text{ кОм} / \text{см}^2$ при коефіцієнті пропускання 75% на довжині хвилі 550 нм) [24]. Таким чином, використання ГО дозволяє створювати прозорі покриття необмеженої площі, а подальше його відновлення приводить до появи електропровідності утвореного покриття, що може бути використано при конструюванні дисплеїв, сонячних батарей і люмінесцентних джерел світла [25]. Наприклад, графенові прозорі електропровідні покриття використовувалися як електроди для сонячних елементів [26], рідкокристалічних пристроїв і світлодіодів [27]. Крім того, технологія створення таких покриттів більш доступна в порівнянні з традиційним прозорим провідником ІТО і може успішно замінити його в більшості застосувань. Частково відновлений оксид графену демонструє високу здатність до виявлення молекул газів, так в роботах [28] продемонстровані газові датчики, що використовують гідрофільний оксид графену і гідрофобний відновлений оксид графену для виявлення летючих органічних речовин, причому чутливість ГО вища, ніж для rGO. Завдяки високим значенням питомої площі поверхні і наявності різних функціональних груп, оксид графену здатен до селективної адсорбції. У роботі [30] представлені результати, що вказують на високу чутливість і селективність відновленого оксиду графену до виявлення аміаку, етанолу і метанолу. В роботі [31] був представлений сенсор вологості, де як чутливий елемент застосовувався оксид графену, відновлений лазерним випромінюванням. Наявні в оксиді графену функціональні групи здатні до ковалентних і до нековалентних взаємодій з різними молекулами і іонами, що може використовуватися для створення різних типів сенсорів, але оскільки оксид графену є діелектриком, його відновлення потрібне для можливості контролю зміни електричного опору або електрохімічного потенціалу відновленого оксиду графену при взаємодії з визначальним елементом.

Оксид графену володіє такими перевагами як гідрофільність, що дозволяє отримувати стійкі дисперсії на його основі в різних розчинниках і використовуючи різноманітні технологічні прийоми створювати матеріали на основі оксиду графену з різною структурою і формою. Висока хімічна активність за рахунок поверхневих кисневмісних функціональних груп, здатних вступати як в оборотні, так і в необоротні хімічні реакції з різними іонами і молекулами дає можливість отримувати оксид графену з заданим складом шляхом варіювання умов синтезу.

Через наявний в оксиді графену високий електричний опір даний матеріал використовується як напівпродукт для утворення відновленого оксиду графену. Необхідною умовою створення прозорих електропровідних покриттів, чутливих елементів хімічних сенсорів, каталітичних матеріалів паливних елементів, катодних і анодних матеріалів літій-йонних акумуляторів, електродів суперконденсаторів є контроль процесу відновлення.

Таким чином, розробка простих і ефективних способів поступового відновлення оксиду графену з досягненням набору передбачуваних фізико-хімічних властивостей, в першу чергу оптичних та електричних, є актуальною з наукової та практичної точок зору задачею.

Розділ 2. Отримання та дослідження оксиду графену

2.1. Синтез оксиду графену методом Хамерса

Для синтезу було реалізовано модифікований протокол Хамерса, описаний в роботі [32]. Вихідним матеріалом при синтезі служив високочистий синтетичний графіт (Aldrich, #282863), частинки якого мали розміри <20 мкм. На дифрактограмі вихідного графітового порошку (рис.2.1) спостерігається інтенсивний рефлекс (002) в околі кутів лічильника $2\theta=26,7^\circ$, а також відносно слабкий рефлекс відбивання (004) в околі $2\theta=54,9$, причому інших сторонніх фаз не фіксувалося.

Порошок графіту (масою 16 г додавали до 370 мл H_2SO_4 , охолодженої до температури $3-5^\circ\text{C}$ за допомогою льодяної бані при неперервному перемішуванні впродовж близько 3 годин. До отриманого колоїдного розчину додавали 50 г

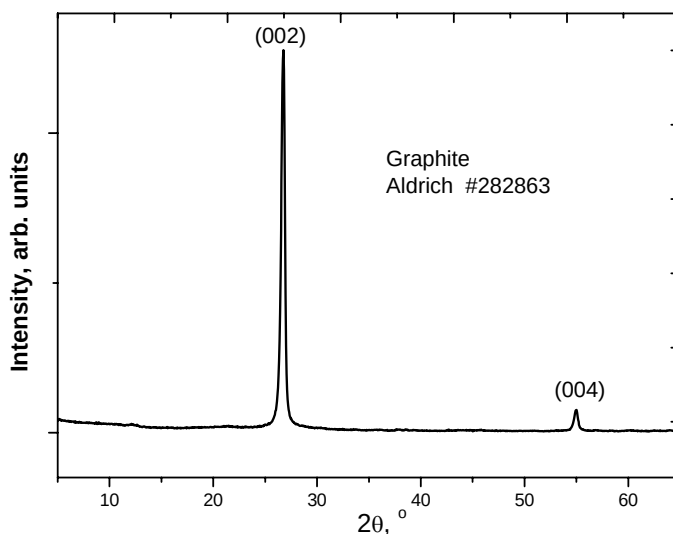


Рис.2.1. Дифрактограми вихідного порошкоподібного графіту Aldrich, #282863

перманганату калію за умови витримки температури на рівні 5°C з перемішуванням впродовж 20-25 хв. На наступному етапі отримана суміш нагрівалася до $35-40^\circ\text{C}$ впродовж 2 год за умови поступового додавання води (загальна кількість 370 мл). На наступному етапі покрпельно впродовж впродовж 3 год додавалися вода (370 мл) та H_2O_2 (30 % водний розчин, 85 мл). В результаті було отримано колоїдний розчин коричнево-жовтого кольору. Методом центрифугування (3 хв при 1000 об/хв) відділялися частинки графіту мікрометричних розмірів. Седиментація тривала 3-4 дні. Після осадження отриманий осад промивався дистильованою водою, слабким розчином HCl та етанолом з наступним осадженням, аж до досягнення рН 6,5.

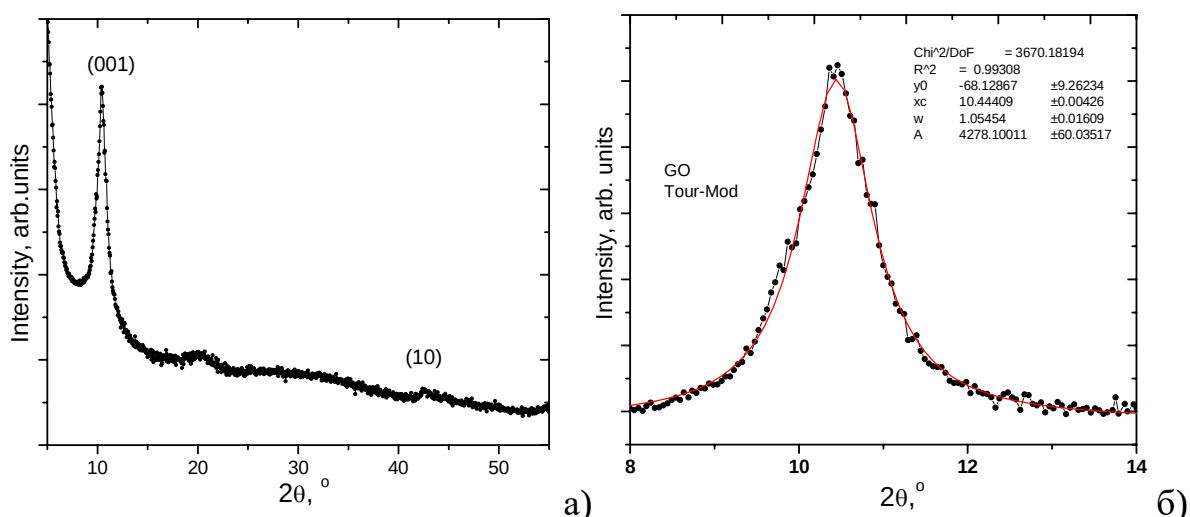


Рис. 2.2. Дифрактограма плівки оксиду графену (а) та результати апроксимації рефлексів (001) дифрактограми оксиду графену (б)

На дифрактограмі плівки оксиду графену спостерігається пік в околі $10,5^{\circ}$ (рис.2.2, а), сформований відбиванням від площин (001). Цей рефлекс було апроксимовано з використанням функції Лоренца, за допомогою програмного забезпечення Origin (рис.2.2,б), що дозволило знайти його положення (2θ) та повну ширину на половині висоти (FWHM). З рівнянням Вульфа – Брегга: $2d\sin(\theta) = n\lambda$, що пов'язує довжину хвилі λ та кут 2θ відносно падаючого променя, під яким буде спостерігатися дифракційний максимум від сімейства площини з міжплощинною відстанню d , можна розрахувати міжплощинну відстань.

Таким чином, аналіз положення піку дозволив визначити середню відстань між графеновими площинами в пакетах оксиду графену. Для першого порядку відбивання ($n=1$) та значення довжини хвилі рентгенівського випромінювання $0,15405$ нм значення міжплощинної відстані d становить $0,85$ нм, що значно перевищує цю величину для об'ємного графіту ($0,335$ нм), яке було експериментально встановлено в результаті аналізу дифрактограми вихідного графіту Aldrich, #282863). Отримане значення міжплощинної відстані повністю відповідає літературним даним [33].

Величина міжплощинної відстані між графеновими шарами в пакетах оксиду графену залежить від ступеня, типу та концентрації функціональних

поверхневих груп, наявності в міжшаровому просторі молекулярної води, а також повздовжніх розмірів частинок (пакету площин) [34].

Закон Вульфа-Брега у вигляді $2d\sin(\theta) = n\lambda$ виконується якщо площини атомів вуглецю паралельні. У випадку, якщо є порушення їх паралельності спостерігається уширення дифракційного максимуму. Для двох сусідніх площин (hkl) різниця ходу між променями, розсіяними під кутами θ і $\theta + \Delta\theta$ дорівнюватиме $\delta = 2d\sin(\theta + \Delta\theta) - 2d\sin\theta$. Використовуючи формулу для синуса суми двох кутів і зважаючи, що $\cos\Delta\theta = 1$, $\Delta\theta \rightarrow 0$, а $\sin\Delta\theta = \Delta\theta$, $\Delta\theta \rightarrow 0$, одержимо: $\delta = 2d\cos\theta\Delta\theta$.

Для кристаліта (області когерентного розсіювання), який складається з m атомних площин (hkl) , $\delta_m = 2d_m\cos\theta\Delta\theta$. Доки різниця ходу хвиль, які відбиваються від першої і m -ї площин залишається меншою від λ , ($\delta_m < \lambda$) хвилі, відбиті окремими площинами підсилюватимуть один одного. Коли величина δ_m стане рівною λ , то хвилі, розсіяні під кутами θ і $\Delta\theta$, повністю погасяться. Умова $\delta_m = 2d\cos\theta\Delta\theta = \lambda$ визначатиме ширину дифракційного максимуму. Підставляючи, отримуємо: $\beta_s(2\theta) = \Delta\theta = \frac{K\lambda}{2\langle D \rangle_v \cos\theta}$, $\beta_s(2\theta)$ – ширина експериментальної лінії, $\langle D \rangle_v$ – розмір кристаліта (в нашому випадку пакета графенових площин) в напрямку, перпендикулярному до групи площин з індексами (hkl) (в нашому випадку (001)) ширина дифракційного рефлекса для яких становить $\beta_s(2\theta)$. Значення $\beta_s(2\theta)$ довірнює повній ширині на половині висоти, отриманій при апроксимації.

Константа K визначається формою кристалітів відповідно до [35]. Загалом значення $K=0,89$ для випадку кристалів, що не відносяться до кубічної симетрії і не володіють анізотропією форми. У нашому випадку ми використали саме це значення у припущенні про сильну фрагментацію пакетів.

Таким чином для визначення середніх розмірів D області когерентного розсіювання перпендикулярному до кристалографічної площини (001), тобто в

напрямку нормальному до поверхні площин в пакеті оксиду графену була застосована формула Шеррера у вигляді $D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}$, де λ – довжина хвилі (0.15405 нм), β – повна ширина на половині висоти рентгенівського рефлексу в радіанах і 2θ – кутове положення рефлексу.

Встановлено, що цей матеріал формується частинками товщиною близько 7 нм, що при середньому значенні міжплощинної відстані (в напрямку нормальному до базальної площини) 0,85 нм відповідає кількості площин в пакеті – 8-9. Таким чином, нами було отримано багатошаровий графен.

Інформація про розміри частинок оксиду графену в напрямку паралельному до кристалографічної площини (001) було отримано за допомогою методу раманівської спектроскопії (комбінаційне розсіювання світла). Метод передбачає аналіз спектру непружного розсіювання оптичного випромінювання на коливаннях зв'язків між атомами речовини. В спектрі розсіяного випромінювання з'являються спектральні лінії, яких немає в спектрі

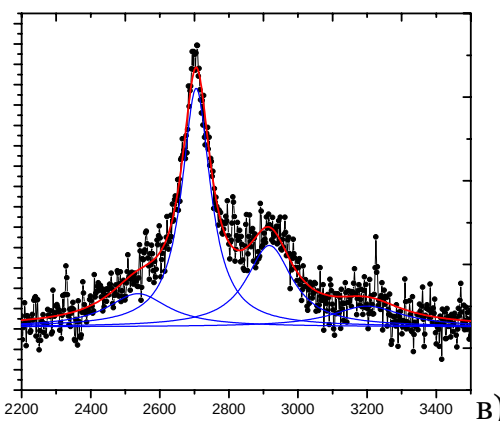
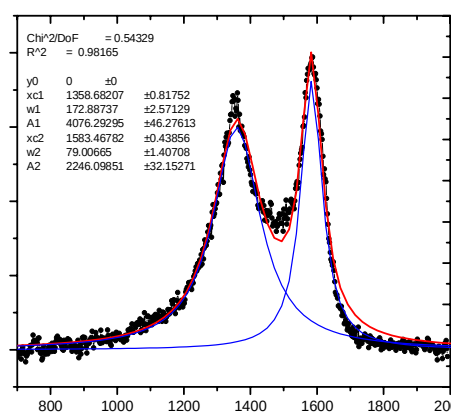
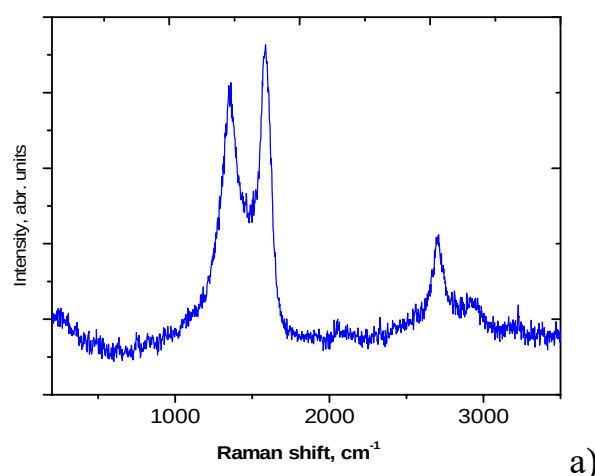


Рис2.3. Раманівські спектри зразків оксиду графену (а) та раманівські спектри зразків оксиду графену з апроксимацією областей мод G та D (700-2000 см⁻¹) і D2 (2200-3400 см⁻¹) (б, в)

первинного (збуджуючого) світла, число та положення нових ліній визначаються характером зв'язків між атоми твердого тіла.

Відомо, що існує лінійна залежність між відношенням інтегральних інтенсивностей D та G ліній та розмірами пакетів вуглецевого матеріалу:

$$L_a(\text{нм}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \text{ де } L_a(\text{нм}) - \text{середній розмір кристалітів, } \lambda(\text{нм}) -$$

довжина хвилі збуджуючого випромінювання при комбінаційному розсіянні світла (у нашому випадку застосовувався Ar-Kr газовий лазер з довжиною випромінювання $\lambda=488$ нм).

Апроксимація G та D мод в діапазоні $700\text{-}2000\text{ см}^{-1}$ функціями Лоренца дозволила знайти інтегральну інтенсивність кожної з них. У нашому випадку відношення I_D/I_G дорівнювало 1,81, що відповідає середнім латеральним розмірам частинок (пакетів графенових площин) 7,5 нм. Таким чином, застосування при розрахунках поперечних розмірів кристалітів константи K рівної 0,89 є виправданим.

2.2. Дослідження оксидів графену та відновленого оксиду графену методами оптичної спектроскопії у видимому діапазоні

Одним з найбільш вивчених та застосованих у створенні нових пристроїв матеріал є графен, проте в останні кілька років інтерес учених зміщується на його виробничих сполуках, зокрема, на оксид графену (GO). Вивчення оптичних властивостей матеріалу необхідне для ефективного використання матеріалу та рішення фундаментальних завдань. При модифікаціях оксиду графену шляхом видалення кисневмісних груп стає можливим отримання нового матеріалу - відновленого оксиду графену (rGO). Ступінь відновлення оксиду графену (відношення C/O) впливає на електричні властивості матеріалу, зокрема, електропровідність.

Спектроскопічні дослідження оксиду графену з високим ступенем відновлення в більшості випадків треба розглядати як спосіб їх діагностики та оцінки структурних особливостей (зокрема проведення непрямої оцінки товщини графенових пакетів).

При аналізі ступеня відновлення традиційно використовуються такі методи, як рентгенівська фотоелектронна спектроскопія та раманівська спектроскопія, а також рентгеноструктурний аналіз. Оптична спектrophотометрія є альтернативним, найпростішим методом для проведення такого аналізу. Типовий спектр частково відновленого оксиду графену, отриманий авторами [36] для колоїдного розчину GO, обробленого гіпофосфітом чи сульфідом натрію наведено на рис.2.4.

Максимум поглинання для дисперсії частково відновленого оксиду графену припадає на діапазон 230- 270 нм [37]. Основний пік поглинання для GO при близько 250 нм пов'язаний з π - π^* -переходом для зв'язків C-C та C=C в області sp^2 -гібридизації, а перегин при 300-310 нм – з переходом в область sp^3 -гібридизації зв'язку C=O [38.].

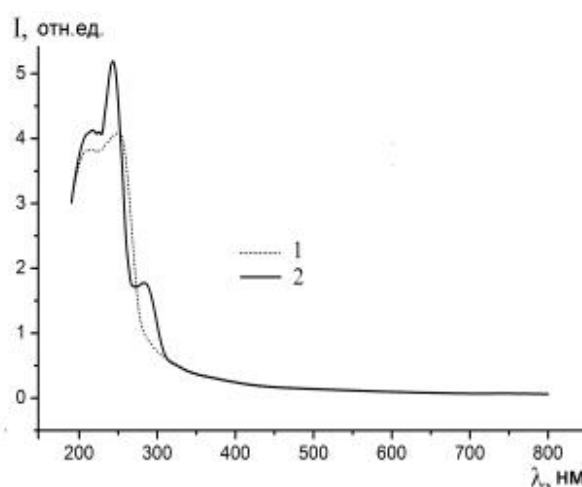


Рис. 2.4. Спектри поглинання оксиду графену, відновленого гіпофосфітом (1) і сульфідом натрію (2) [36]

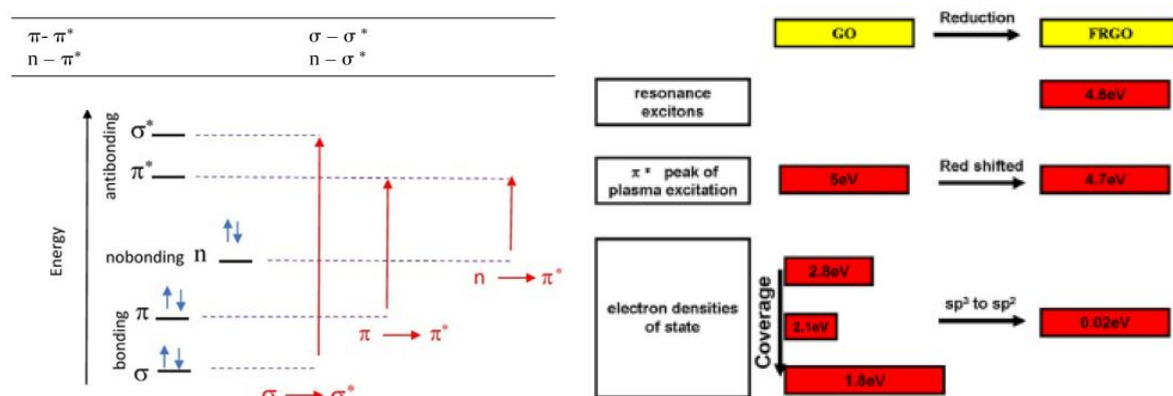


Рис.2.5. Схема оптичних переходів для оксиду графену [39, 40]

За даними роботи [39] характерною особливістю спектрів оксиду графену є інтенсивний пік при 223 нм, що відповідає π - π^* плазмонним переходам

(рис.2.5). Цей максимум поглинання свідчить про наявність кластерів матеріалу з sp^2 типом гібридизації та про присутність зв'язків C=C, C=O та C-O. Водночас, авторами [41] повідомляється що GO демонструє пік поглинання при 233 нм, що відповідає $\pi-\pi^*$ переходам для зв'язків C=C і плече в діапазоні 290-300 нм, що відповідає $n-\pi^*$ переходам для зв'язку C=O. Конкретна довжина хвилі світла проникає в матеріал на певну відстань до повного поглинання. Ріст енергії фотонів відповідає збільшенню коефіцієнта поглинання, що дозволяє оцінити товщину пакетів графенових площин, відповідно до висновків роботи [42] повністю окислений графен характеризується максимальною шириною забороненої зони, рівною 6,5 еВ (значення розраховане за допомогою DFT - методу).

Зменшення кількості оксигеновмісних функціональних груп на поверхні пакетів при поступовому збільшенні ступеня відновлення оксиду графену при хімічному відновленні викликає поступовий зсув максимуму поглинання від 231 до 270 нм з одночасним ростом поглинання в усьому діапазоні, що досліджується (200 - 1100 нм) [37].

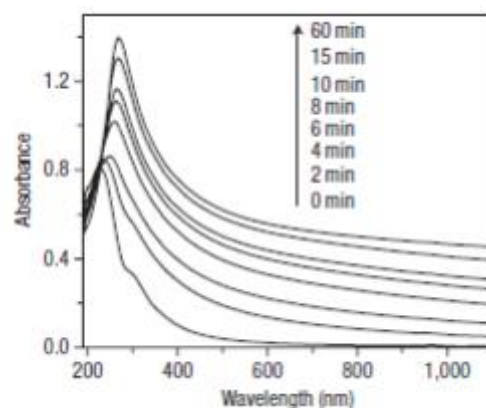


Рис.2.5. UV-vis спектри поглинання зразків оксиду графену, відновленого гідратом гідразину впродовж різного часу [43]

У роботі перевірялися дві основні ідеї :

1. Залежність оптичних властивостей колоїдного розчину оксиду графену від величини рН середовища в діапазоні значень від 2,4 до 12,4. Регулювання рН досягалося введенням розчину NaOH.
2. Залежність оптичних властивостей колоїдного розчину оксиду графену від тривалості ультразвукової обробки за умови сталих значень рН середовища (рН=7). Для здійснення ультразвукової обробки використовувався диспергатор УЗДН-А. Електричні коливання частотою 22 кГц, що генеруються транзисторним генератором блоку живлення,

перетворюються п'єзострикційним перетворювачем випромінювача в механічні пружні коливання, які генерують ударні хвилі в колоїді, руйнуючи частинки.

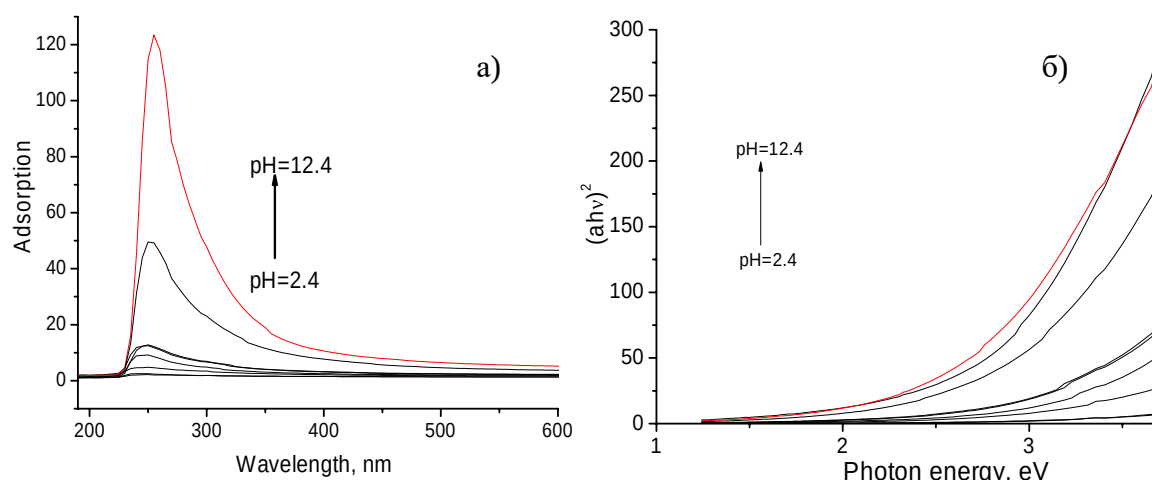


Рис.2.6. Оптичні спектри поглинання світла в UV-vis діапазоні та функціональні залежності $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для зразків оксиду графену при різних значеннях рН середовища.

Оптичні спектри поглинання для оксиду графену, отримані при різних значеннях рН наведено на рис.2.6, а. Аналіз отриманих даних оптичної спектроскопії здійснювався з використанням підходу Таука. Колоїдний водний розчин оксиду графену має властивості золю широкозонного напівпровідника, коефіцієнт поглинання якого α в діапазоні енергій падаючих фотонів, близьких до оптичної ширини забороненої зони E_g , пов'язаний з частотою випромінювання відповідно до рівняння: $\alpha = \frac{const}{h\nu} [h\nu - E_g]^m$, де h – стала Планка, ν – частота хвилі поглинутого світла, m – коефіцієнт, рівний 1/2 та 2 для прямозонних і непрямозонних оптичних переходів, відповідно.

Застосований метод дозволяє визначити і тип оптичних переходів. У нашому випадку, оптимальні з точки зору подальшого вибору лінійної частини залежності $(\alpha h\nu)^{(1/m)}$, в залежності від величини енергії фотонів $h\nu$ результати було отримано, за умови припущення, що у всіх зразків домінуючими є прямозонні оптичні переходи (тобто $m=1/2$). Отримані експериментальні залежності $(\alpha h\nu)^2$ як функції енергії квантів світла $h\nu$ наведено на рис. 2.6,б.

Ширина забороненої зони в рамках цього підходу обчислюється шляхом екстраполяції лінійної частини спектральної залежності $(\alpha h\nu)^2$ як функції енергії фотона $h\nu$ до її перетину з віссю абсцис [43]. Побудови Таука для колоїдних розчинів зразків оксиду графену наведено на рис.2.7.

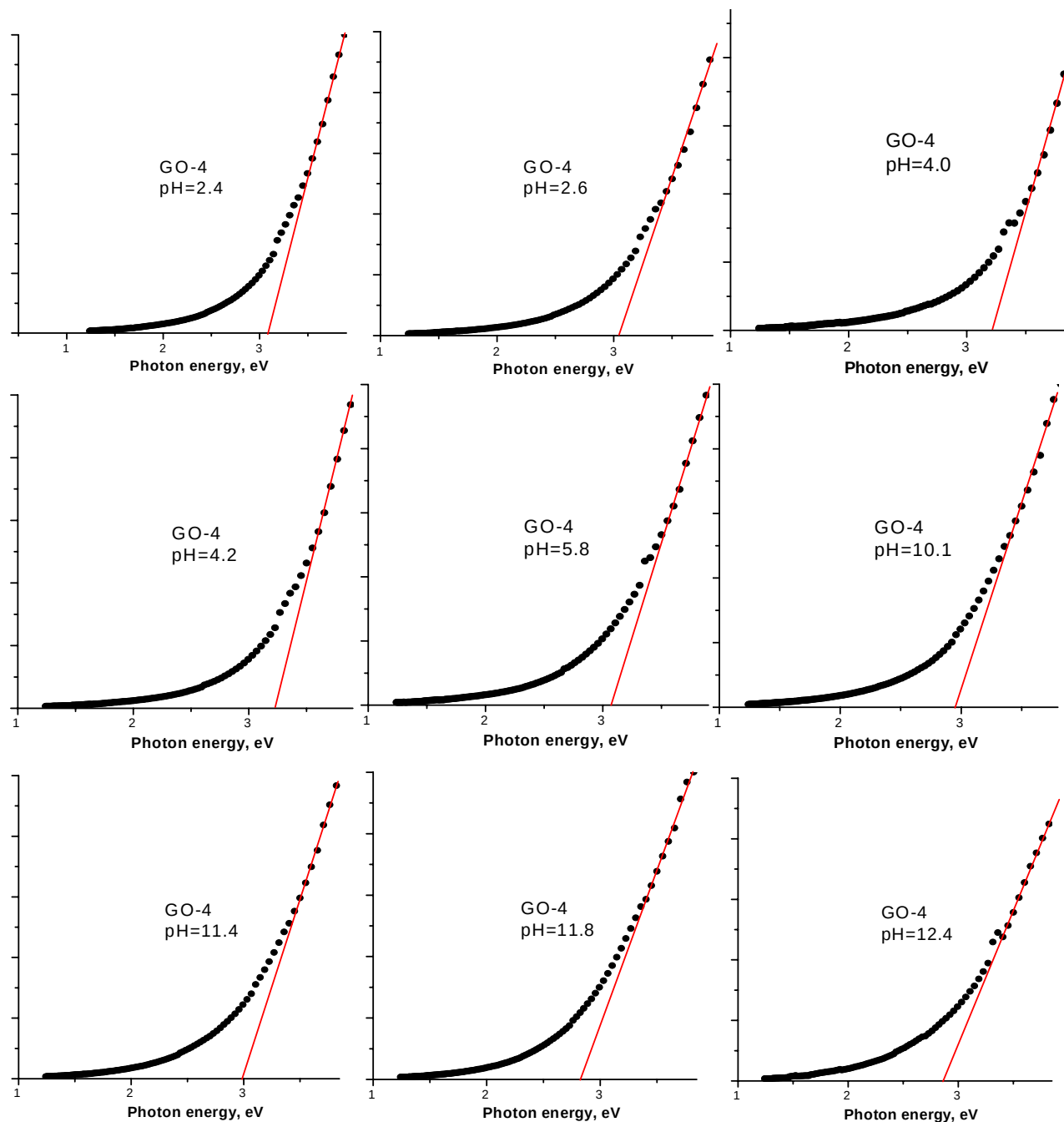


Рис.2.7. Побудови Таука для колоїдного розчину оксиду графену при різних значеннях рН реакційного середовища

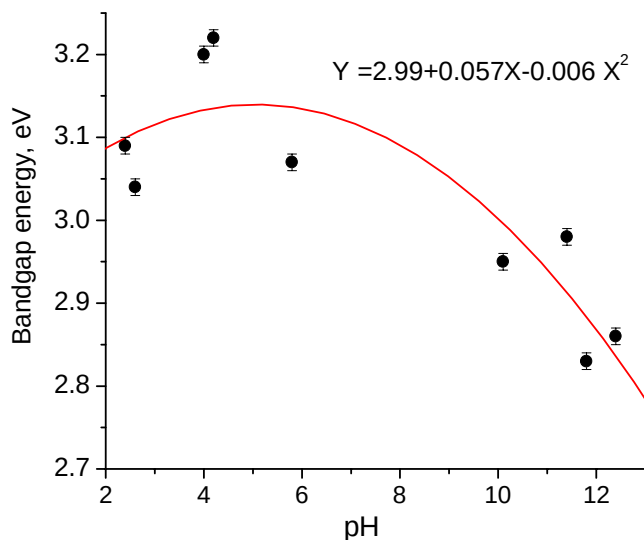


Рис.2.8.
зміна ширини забороненої зони як
функція рН колоїдного розчину

Отримані в результаті обчислення значення оптичних ширин забороненої зони для матеріалів різного походження наведено на рис.2.8. Виявлено, що ріст рН відповідає зменшенню значення E_g . Отриманий результат можна інтерпретувати виходячи з наступних міркувань.

Енергія забороненої зони для оксиду графену залежить від співвідношення в матеріалі О / С і зростає із збільшенням атомного вмісту оксигену [44].

Зокрема, порівняльний аналіз, здійснений авторами роботи [39] показує, що ця зміна має близький до лінійного характер (рис.2.9). Аналогічний висновок було сформульовано авторами [40]. Використавши ці дані, нами було розраховано емпіричне співвідношення, що відображає цей зв'язок: $E_g = 0.0697R - 0.461$, де R рівне відношенню атомних концентрацій оксигену та карбону в матеріалі. Графічно отримана залежність представлена на рис. 2.9, б.

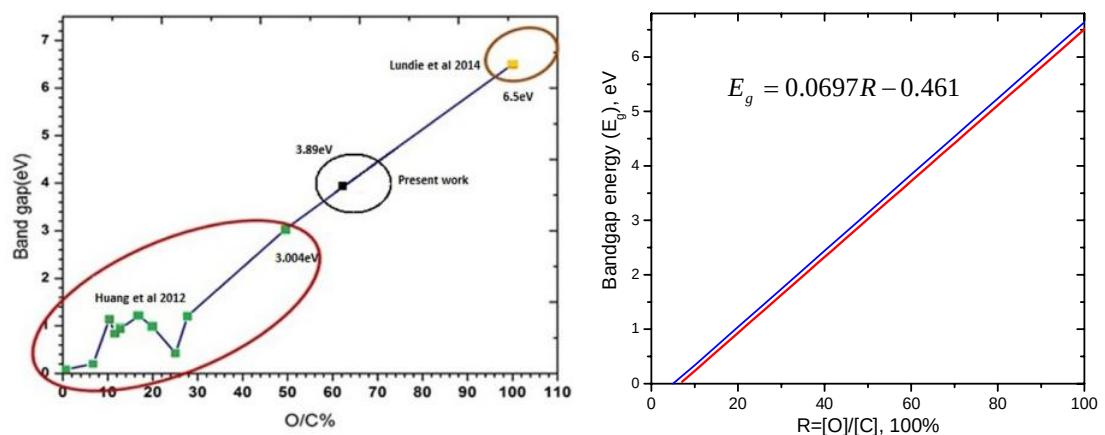


Рис.2.9. Залежність ширини забороненої зони оксиду графену від відношення атомних вмістів оксигену та карбону [39].

Використовуючи ці дані можна зробити висновок, що отриманий матеріал характеризується співвідношенням атомних вмістів кисню та вуглецю 45-50 відсотків. Зменшення ширини забороненої зони відображає процеси відновлення внаслідок часткового видалення поверхневих груп в лужному середовищі, як це спостерігали автори [45].

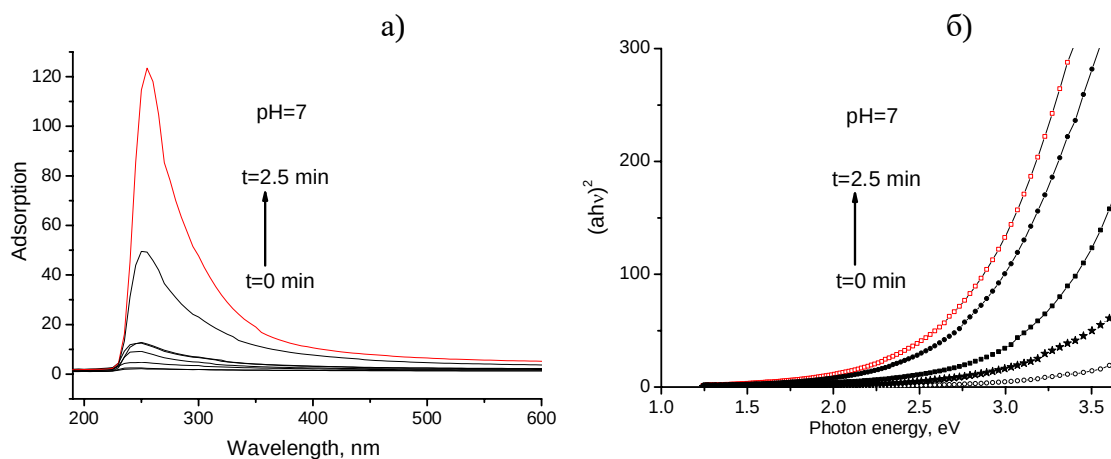


Рис.2.10. Оптичні спектри поглинання світла в UV-vis діапазоні (а) та функціональні залежності $(ahv)^2 = f(hv)$ (б) для зразків оксиду графену при pH=7 за умови різної тривалості ультразвукової обробки.

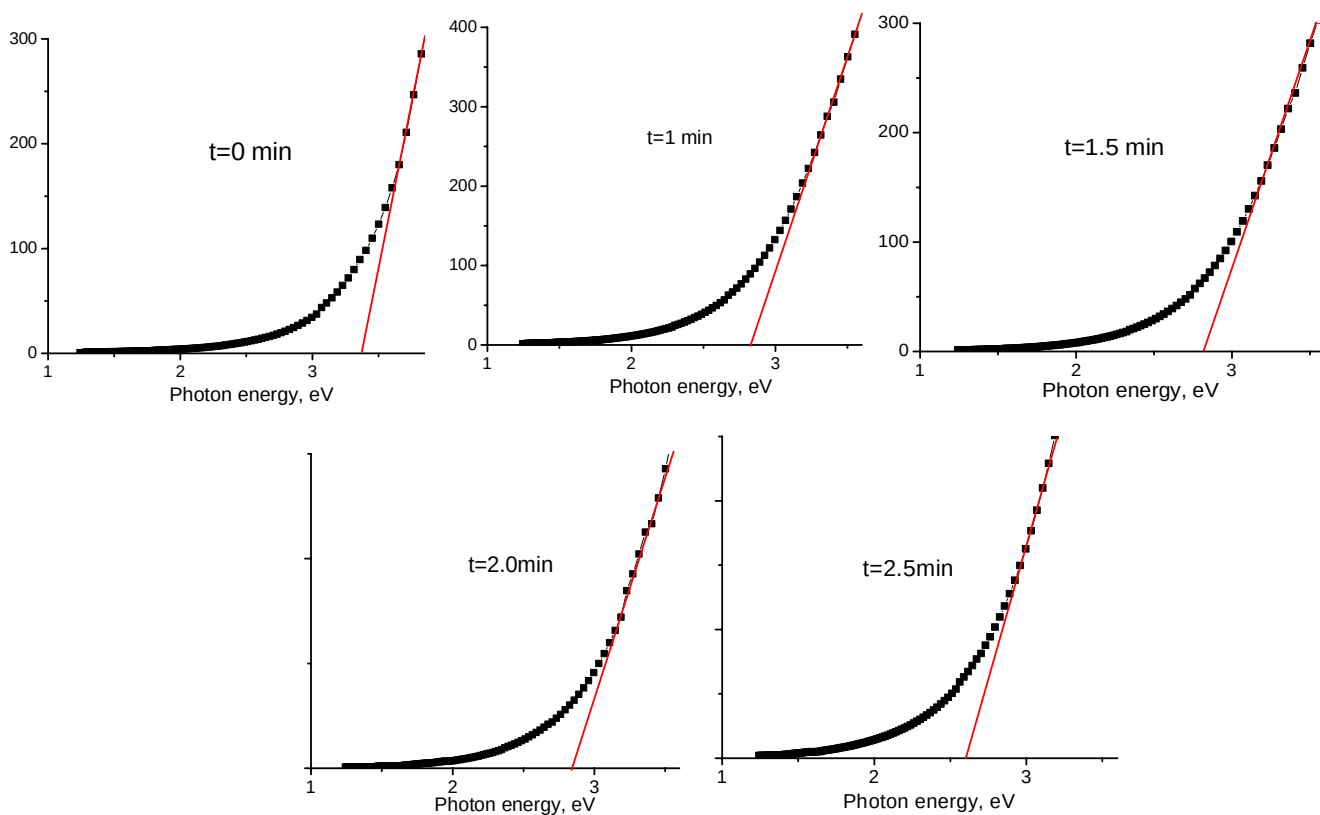


Рис.2.11. Побудови Таука для колоїдного розчину оксиду графену при pH=7 за умови різної тривалості ультразвукової обробки

Перевірялися зміни оптичних характеристик оксиду графену внаслідок зміни тривалості ультразвукової обробки в нейтральному середовищі (pH=7,0) (рис.2.10, 2.11).

Використавши попередні результати, можна стверджувати, що ультразвукова обробка дозволяє зменшити відношення атомних вмістів кисню та карбону з 50-53 до близько 40 відсотків. Зміна ширини забороненої зони оксиду графену з ростом часу опромінення ультразвуком представлена на рис. 2.12.

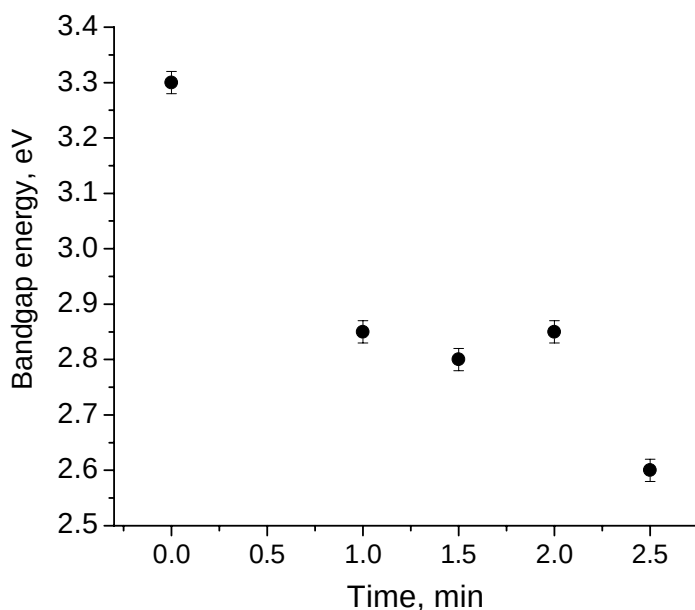


Рис. 2.12. Зміна ширини забороненої зони оксиду графену при pH=7 за умови різної тривалості ультразвукової обробки

Виявлено, що збільшення часу ультразвукової обробки веде до систематичної зміни ширини забороненої зони матеріалу як результат впливу часткового відновлення матеріалу та зменшення відносного вмісту кисню в складі функціональних груп на поверхні частинок оксиду графену.

Висновки

1. Експериментально отримано оксид графену (GO) з використанням модифікованого методу Хамерса. Методами рентгенівської дифрактометрії та раманівської спектроскопії здійснено аналіз структурних характеристик зразків дегідратованого оксиду графену. Встановлено, що отриманий оксид графену формується частинками (пакетами графенових площин) товщиною близько 7 нм та лінійними розмірами близько 7,5 нм які формуються восьмома площинами графену.

2. Методом оптичної спектроскопії виявлено, що отриманий матеріал має властивості широкозонного напівпровідника, для якого характерні прямозонні оптичні переходи. Простежено зміни ширини забороненої зони при змінах рН колоїдного розчину. Вперше встановлено, що ріст рН колоїду в діапазоні 2,4-12,4 викликає нелінійний спад ширини забороненої зони матеріалу з 3,2 до 2,8 еВ. Застосування ультразвукової обробки дозволяє при сталому значенні рН=7 зменшити ширину забороненої зони матеріалу з 3,2-3,3 до 2,6 еВ, що досягається кращими умовами видалення з поверхні функціональних кисневмісних груп.

3. Окреслені шляхи керування оптичними властивостями оксиду графену дозволяють розробляти стратегію використання таких матеріалів в різних галузях електроніки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1.] Heimann R.B., Evsyukov S.E., Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*. 1997. V. 35. P. 1654-1657.
- [2.] Cooper D. R., D'Anjou B., Ghattamaneni N., Harack B., Hilke M., Horth A., Yu V. Experimental review of graphene. *International Scholarly Research Notices*. 2012.
- [3.] Galande C., Gao W., Mathkar A., Dattelbaum A. M., Narayanan, T. N., Mohite A. D., Ajayan P. M. Science and engineering of graphene oxide. *Particle & Particle Systems Characterization*. 2014. V. 31, № 6. P. 619-638.
- [4.] Wei J., Vo T., Inam F. Epoxy/graphene nanocomposites—processing and properties: a review. *Rsc Advances*. 2015. V. 5, № 90. P. 73510-73524.
- [5.] Perumbilavil S., Sankar P., Priya Rose T., Philip R. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Applied Physics Letters*. 2015. V. 107, № 5. P. 051104.
- [6.] Guerrero-Contreras J., Caballero-Briones F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*. 2015. V. 153. P. 209-220.
- [7.] Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S., Camerlingo C., Ambrogi V., Carfagna C. Synthesis and characterization of highly intercalated graphite bisulfate. *Nanoscale research letters*. 2017. V. 12, № 1. P. 1-8.
- [8.] Ракша Е. В., Берестнева Ю. В., Вишневский В. Ю., Майданик А. А., Глазунова В. А., Бурховецкий В. В., Савоськин М. В. Углеродные наночастицы на основе новых тройных соединений соинтеркалирования графита. *Химическая физика и мезоскопия*. 2017. V. 19, № 3. P. 1-6.
- [9.] Balandin A. A. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*. 2008. V. 8, № 3. P. 902-907.
- [10.] Pham V. H., Pham H. D., Dang T. T., Hur S. H., Kim E. J., Kong B. S., Chung J. S. Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. V. 22, № 21. P. 10530-10536.
- [11.] Ahn M., Liu R., Lee C., Lee, W. Designing carbon/oxygen ratios of graphene oxide membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Nanomaterials*. 2019. V. 2019. P. 1-9.
- [12.] Li, M. J., Liu, C. M., Xie, Y. B., Cao, H. B., Zhao, H., & Zhang, Y. The evolution of surface charge on graphene oxide during the reduction and its application in electroanalysis. *Carbon*. 2014. V. 66. P. 302-311.
- [13.] Chen, X., Meng, D., Wang, B., Li, B. W., Li, W., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. Rapid thermal decomposition of confined graphene oxide films in air. *Carbon*. 2016. V.101. P. 71-76.

- [14.] Acik, M., Mattevi, C., Gong, C., Lee, G., Cho, K., Chhowalla, M., & Chabal, Y. J. The role of intercalated water in multilayered graphene oxide. *ACS nano*. 2010. V.4, №10. P. 5861-5868.
- [15.] Deng, J., Lei, B., He, A., Zhang, X., Ma, L., Li, S., & Zhao, C. Toward 3D graphene oxide gels based adsorbents for high-efficient water treatment via the promotion of biopolymers. *Journal of hazardous materials*. 2013. V.263. P. 467-478.
- [16.] Zheng, H., Neo, C. Y., Mei, X., Qiu, J., & Ouyang, J. Reduced graphene oxide films fabricated by gel coating and their application as platinum-free counter electrodes of highly efficient iodide/triiodide dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. V22, №29. P. 14465-14474.
- [17.] Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*. 2013. V.64. P. 225-229.
- [18.] Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved Hummers method. *Scientific reports*. 2016. V.6, №1. P. 1-7.
- [19.] Krishnamoorthy, K., Kim, G. S., & Kim, S. J. Graphene nanosheets: ultrasound assisted synthesis and characterization. *Ultrasonics sonochemistry*. 2013. V.20, №2. P. 644-649.
- [20.] Ahn, Y., Jeong, Y., & Lee, Y. Improved thermal oxidation stability of solution-processable silver nanowire transparent electrode by reduced graphene oxide. *ACS applied materials & interfaces*. 2012. V. 4, №12. P. 6410-6414.
- [21.] Shi, H., Wang, C., Sun, Z., Zhou, Y., Jin, K., & Yang, G. Transparent conductive reduced graphene oxide thin films produced by spray coating. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*. 2015. V. 58, №1. P. 1-5.
- [22.] Chen, C. M., Huang, J. Q., Zhang, Q., Gong, W. Z., Yang, Q. H., Wang, M. Z., & Yang, Y. G. Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive graphene film. *Carbon*. 2012. V.50 №2. P. 659-667.
- [23.] Efendieva, L. M., Aliyeva, L. I., Ismailov, E. G., Nuriev, L. G., Suleimanova, S. A., & Abbasov, V. M. Aerobic Oxidation of a Naphtene–Paraffin Concentrate in the Presence of Reduced Graphene Oxide. *Petroleum Chemistry*. 2018. V. 58, № 7. P. 542-547.
- [24.] Zhao C., Liu J., Deng Y., Tian Y., Zhang G., Liao J., Sun Q. Uranium (VI) adsorption from aqueous solutions by microorganism-graphene oxide composites via an immobilization approach. *Journal of Cleaner Production*. 2019. V. 236. P. 117624.
- [25.] Arvidsson R., Kushnir, D., Molander, S., Sandén, B. A. Energy and resource use assessment of graphene as a substitute for indium tin oxide in transparent electrodes. *Journal of Cleaner Production*. 2016. V. 132. P. 289-297.
- [26.] Tiwari S. K., Sahoo, S., Wang N., Huczko A. Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2020. V. 5, № 1. P. 10-29.

- [27.] Lee B. R., Kim J. W., Kang D., Lee D. W., Ko S. J., Lee H. J., Song M. H. Highly efficient polymer light-emitting diodes using graphene oxide as a hole transport layer. *Acs Nano*. 2012. V. 6, № 4. P. 2984-2991.
- [28.] Basu S., Bhattacharyya P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. V. 173. P. 1-21.
- [29.] Zhang K., Li H., Xu X., Yu H. Facile and efficient synthesis of nitrogen-functionalized graphene oxide as a copper adsorbent and its application. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. V. 55, № 8. P. 2328-2335.
- [30.] Stebunov Y. V., Aftenieva O. A., Arsenin A. V., Volkov V. S. Highly sensitive and selective sensor chips with graphene-oxide linking layer. *ACS applied materials & interfaces*. 2015. V. 7, № 39. P. 21727-21734.
- [31.] Liu H., Vajpayee A., Vecitis C. D. Bismuth-doped tin oxide-coated carbon nanotube network: improved anode stability and efficiency for flow-through organic electrooxidation. *ACS applied materials & interfaces*. 2013. V. 5, № 20. P. 10054-10066.
- [32.] Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev, A., Tour J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*. 2010. V. 4 № 8. P. 4806-4814.
- [33.] Coroş M., Pogăcean F., Măgeruşan L., Roşu M. C., Porav A. S., Socaci C., Pruneanu S. Graphene-porphyrin composite synthesis through graphite exfoliation: The electrochemical sensing of catechol. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. V. 256. P. 665-673.
- [34.] Compton O. C., Nguyen S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*. 2010. V. 6, №6. P. 711-723.
- [35.] Langford J. Il, A. J. C. Wilson. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*. 1978. V. 11, № 2. P. 102-113.
- [36.] Колбасов Г. Я., Данилов М. О., Слободянюк И. А., Русецкий И. А. Синтез восстановленного оксида графена из многослойных углеродных нанотрубок и его электрокаталитические свойства. *Украинский химический журнал*. 2014. V. 80, № 7. P. 3-22.
- [37.] Li D., Müller M. B., Gilje S., Kaner R. B., Wallace G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology*. 2008. V. 3, № 2. P. 101-105.
- [38.] Shang J., Ma L., Li J., Ai W., Yu T., Gurzadyan G. G. The origin of fluorescence from graphene oxide. *Scientific reports*. 2012. V. 2. P. 792
- [39.] Gupta V., Sharma N., Singh U., Arif M., Singh A. Higher oxidation level in graphene oxide. *Optik*. 2017. V. 143. P. 115-124.

- [40.] Acik M., Chabal Y. J. A review on thermal exfoliation of graphene oxide. *Journal of Materials Science Research*. 2013. V. 2, № 1. P. 101.
- [41.] Luo Z., Lu, Y., Somers L. A., Johnson A. C. High yield preparation of macroscopic graphene oxide membranes. *Journal of the American Chemical Society*. 2009. V. 131, № 3. P. 898-899.
- [42.] Lundie M., Šljivančanin Ž., Tomić S. Analysis of energy gap opening in graphene oxide. *Journal of Physics: Conference Series*. V. 526, №. 1. 012003. IOP Publishing.
- [43.] O'Leary S. K., Lim P. K. On determining the optical gap associated with an amorphous semiconductor: A generalization of the Tauc model. *Solid State Communications*. 1997. V. 104. №. 1. P. 17-21.
- [44.] Huang H. et al. Oxygen density dependent band gap of reduced graphene oxide. *Journal of applied physics*. 2012. V. 111. №. 5. P. 054317
- [45.] Velasco-Soto, M. A., Pérez-García, S. A., Alvarez-Quintana, J., Cao, Y., Nyborg, L., & Licea-Jiménez, L. Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. *Carbon*. 2015. V.93.P. 967-973.