



# О проблемах с характеристикой оксида графена в современной литературе

*А.М. Димиев*

*Казанский Федеральный Университет*

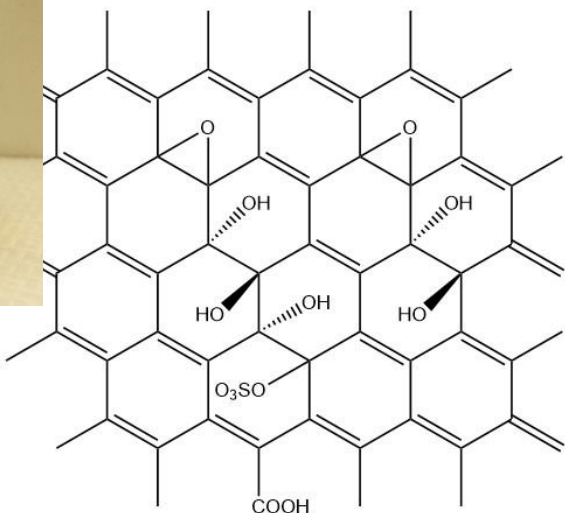
*Доклад на конференции «ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ:  
СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ»*

*24-26 августа 2025 года, Тамбов*

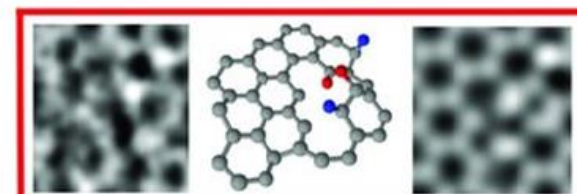
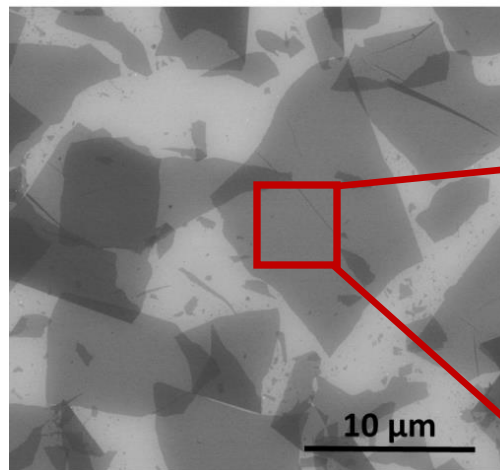
## Наиболее часто неправильно используемые и/или ошибочно интерпретируемые методы

- Спектроскопия КРС (Raman spectroscopy)
- ИК спектроскопия
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- Рентгеновская дифракция

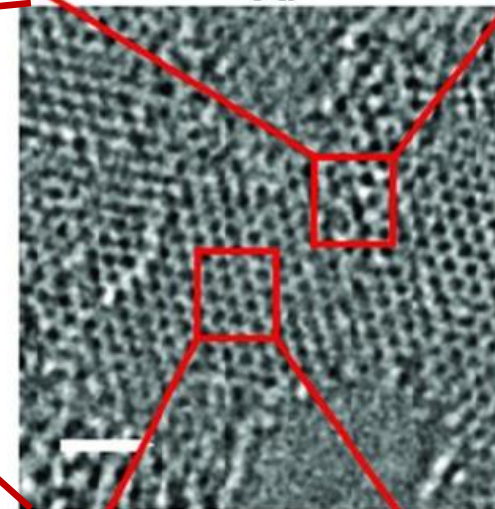
# Структура оксида графена



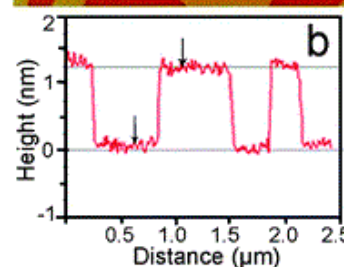
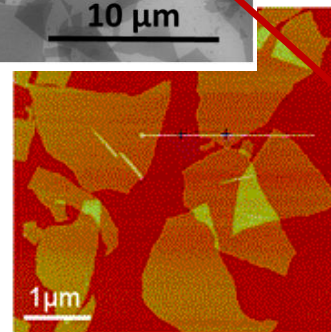
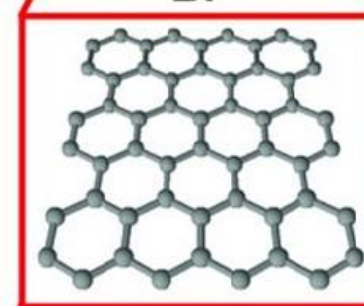
- В водных растворах спонтанно расслаивается на одноатомные листы;
- Состоит из окисленных и графеновых доменов размером 2 – 8 нм;



A.



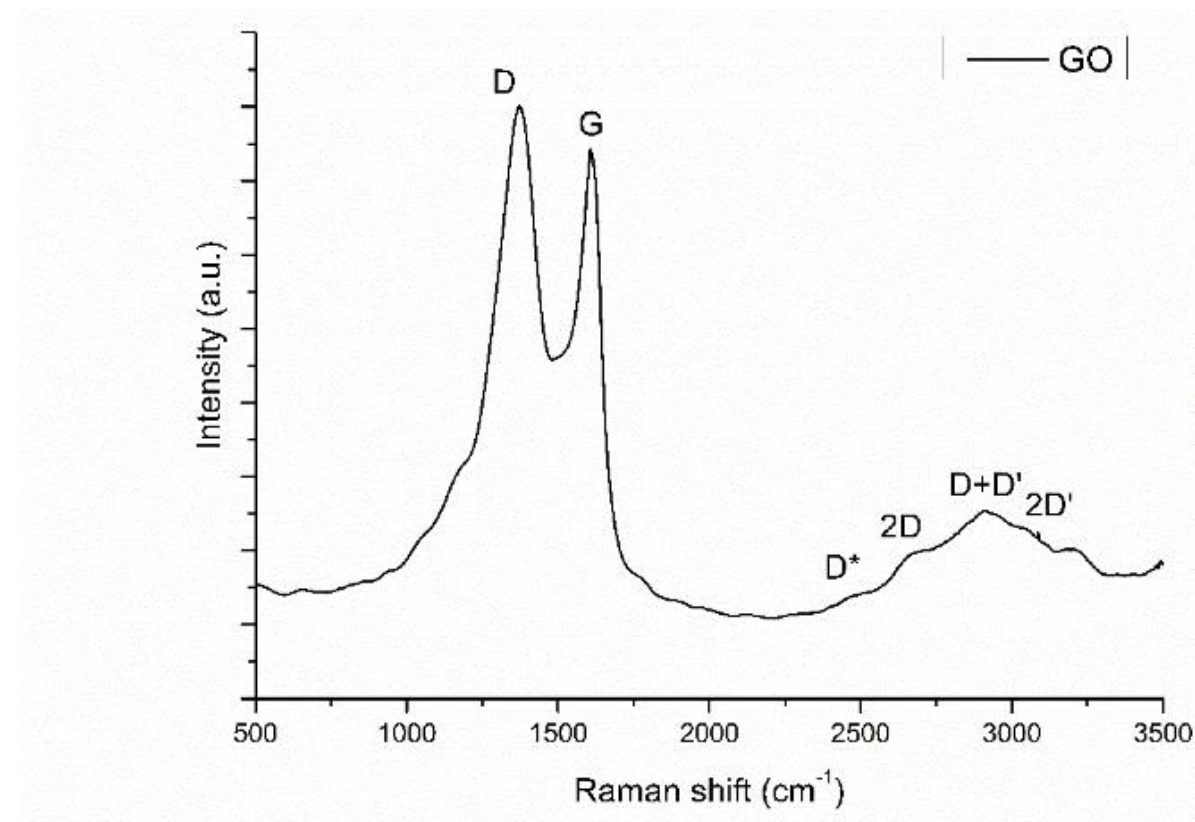
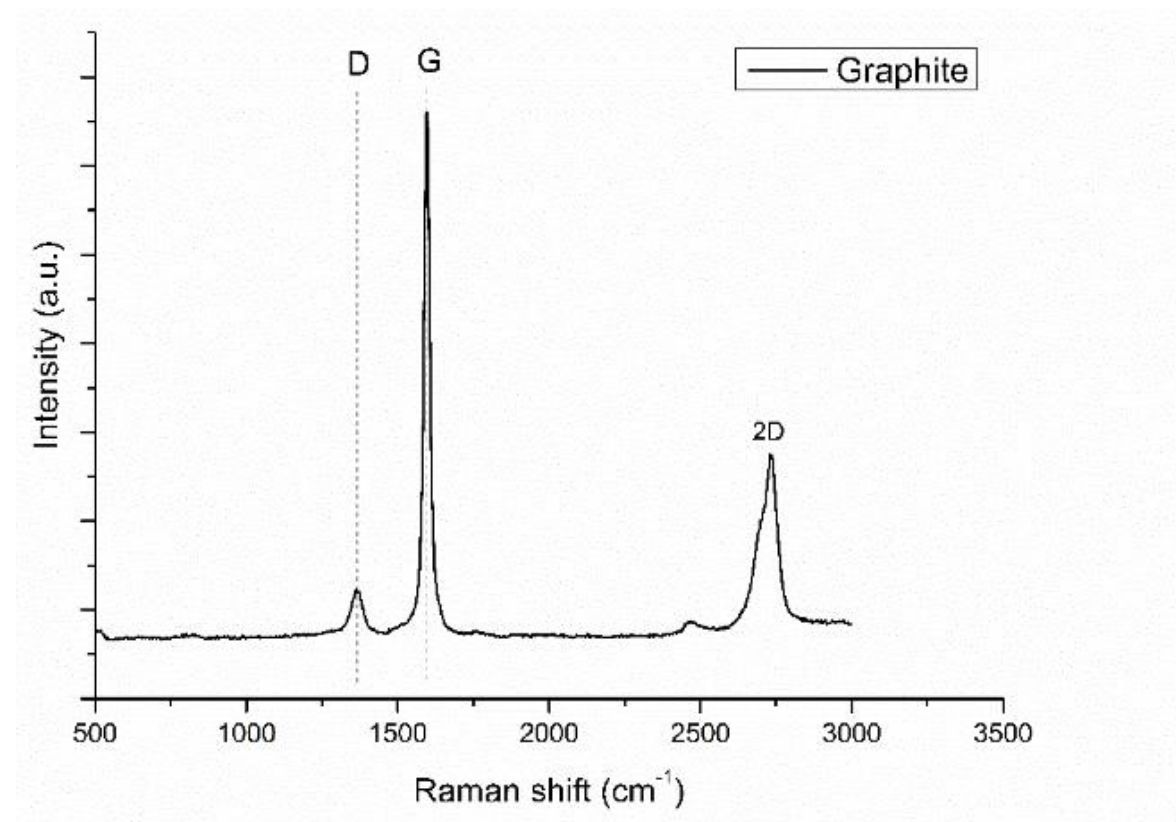
B.



## Наиболее часто неправильно используемые и/или ошибочно интерпретируемые методы

- Спектроскопия КРС (Raman spectroscopy)
- ИК спектроскопия
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- Рентгеновская дифракция

## Рамановская спектроскопия.



Рамановская спектроскопия. Литературные данные

56 цитирований

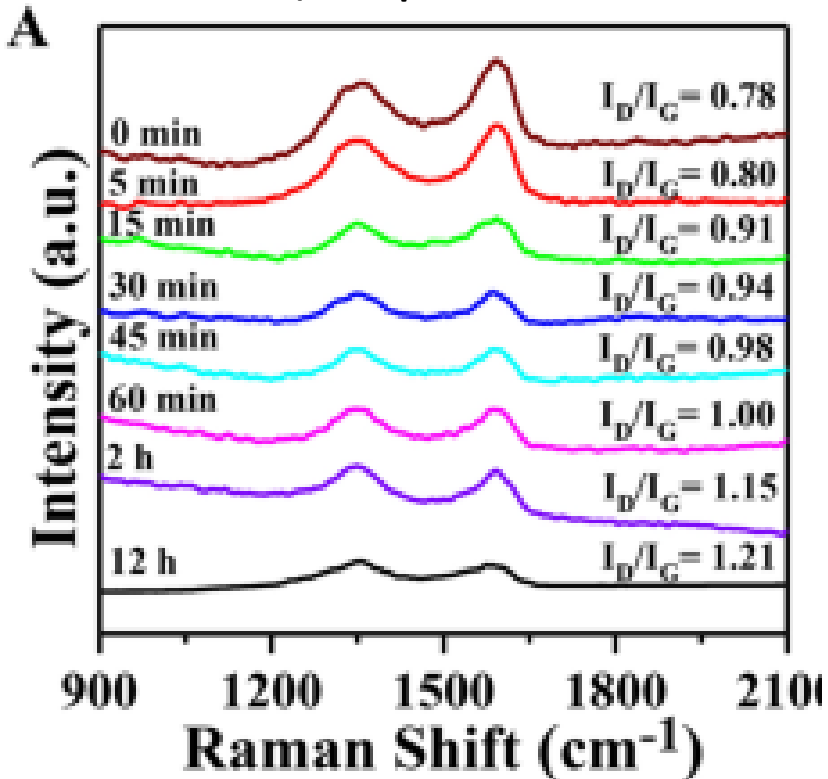


Fig. 3. (A) Raman and (B) FTIR spectrum of GO and RGO with different reduction times

Das et al., Stepwise reduction of graphene oxide... Scientific Reports, 2024, 8, 240.

41 цитирование

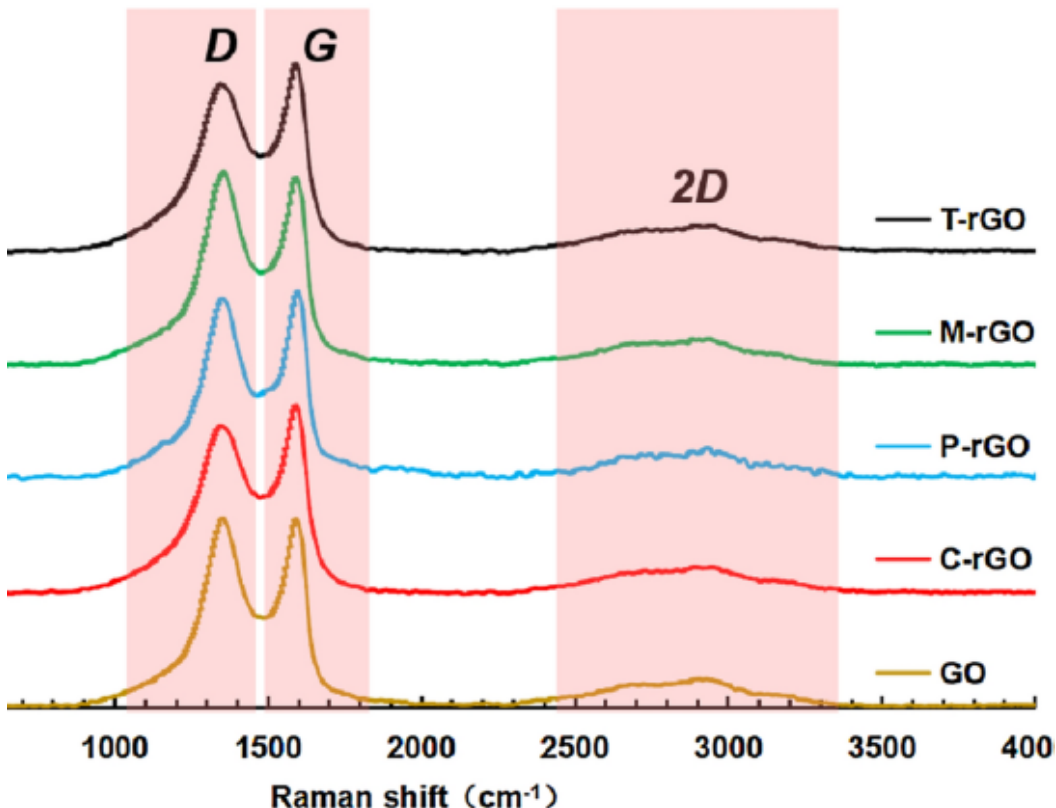
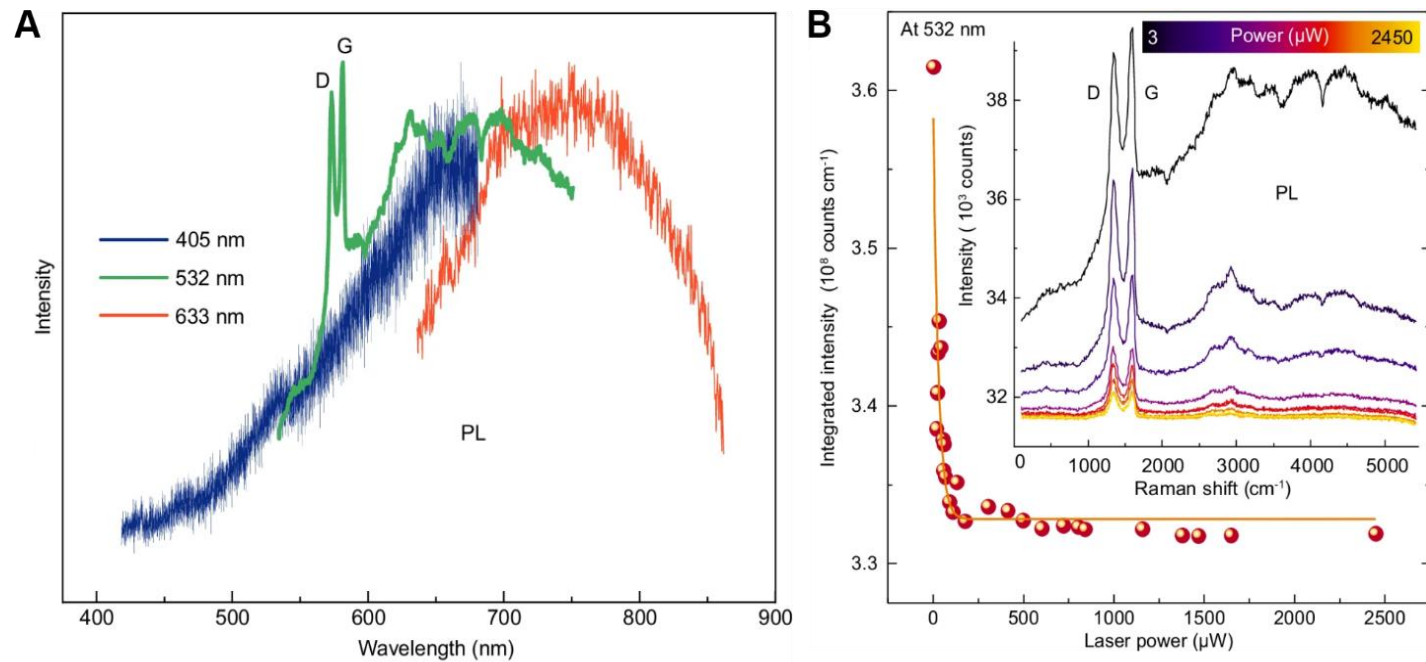


Fig. 4. Raman spectra of GO and rGO samples...

Xiang et al., ...the structure of reduced GO... Carbon Letters, 2021, 32, 557–566

# Рамановская спектроскопия. Влияние условий съемки



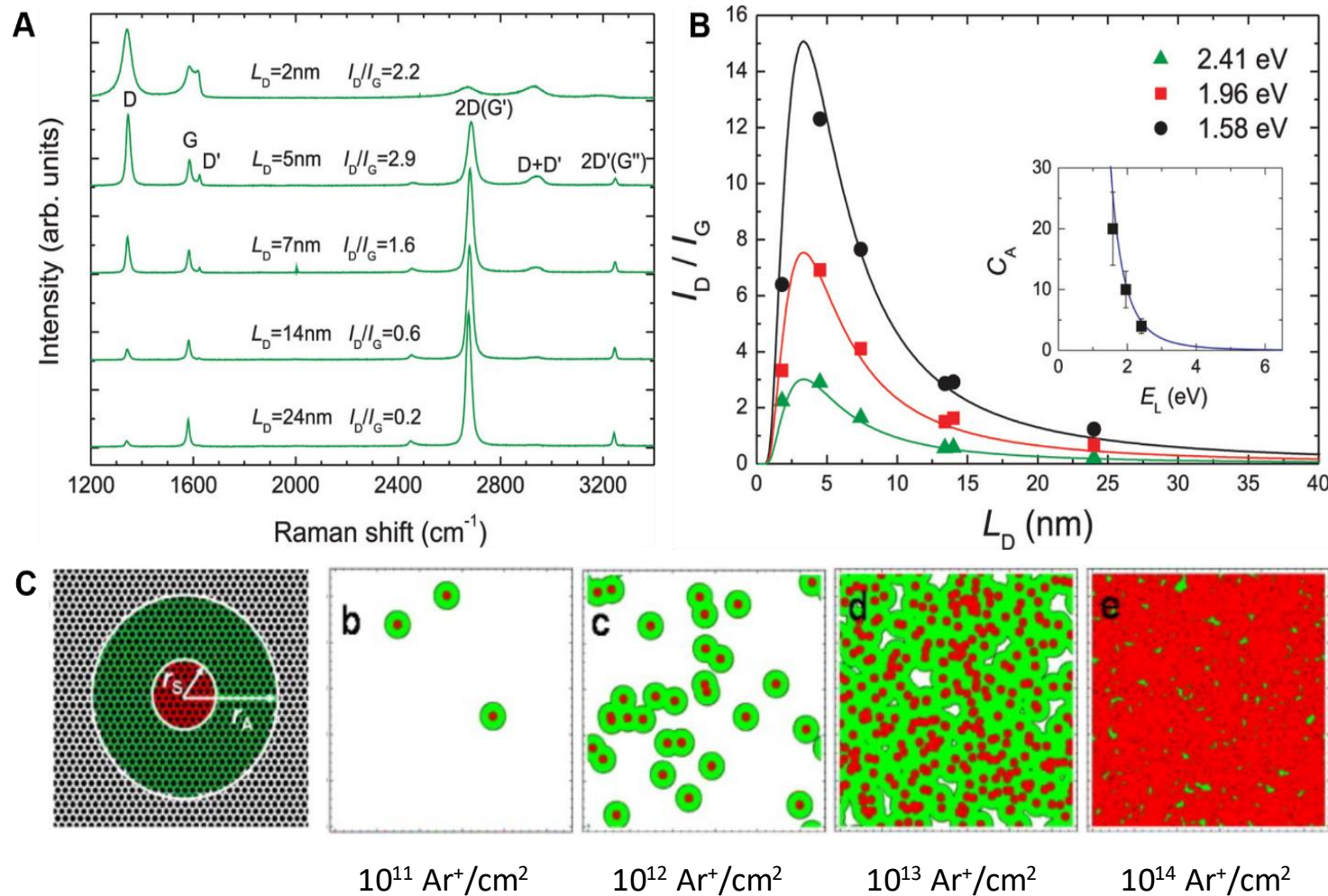
(A) Raman spectra of GO film under different laser excitation wavelengths at constant powers below 10  $\mu$ W. (B) Non-linear decay of PL peak area (integrated intensity) versus applied laser power at 532 nm excitation wavelength. The raw data inset shows the power-dependent Raman spectra used to calculate the integrated intensity.

[Fatkullin et al. Nat Commun, 2024, 15, 9711](#)

- Структурные изменения в ОГ происходят непосредственно во время записи спектра даже при минимальных мощностях лазеров.
- Наличие сильного и нелинейного флуоресцентного фона свидетельствует о достаточно низкой мощности лазера, не искажающего спектры [49].
- Увеличение мощности лазера приводит к значительным изменениям относительной интенсивности основных спектральных характеристик и исчезновению флуоресцентного фона [49, 50].
- Флуоресцентный фон, довольно сильный даже для ХГО, для БГО обычно настолько силен, что невозможно зарегистрировать спектры.
- На форму спектра влияет даже природа подложки.



# Рамановская спектроскопия. Плотность дефектов



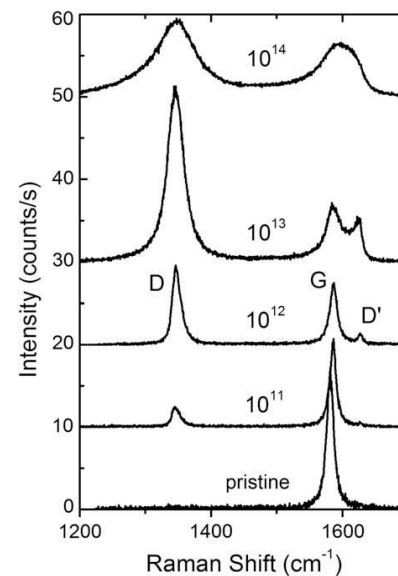
(A) Raman spectra of different graphene samples with different defect densities (excitation energy: 514.5 nm).

(B). Evolution of the  $I_D/I_G$  ratio as a function of the average defect spacing  $L_D$  at different laser excitation energies.

(C) Definition of the "activated" A-region (green) and the "structurally disordered" S-region (red)

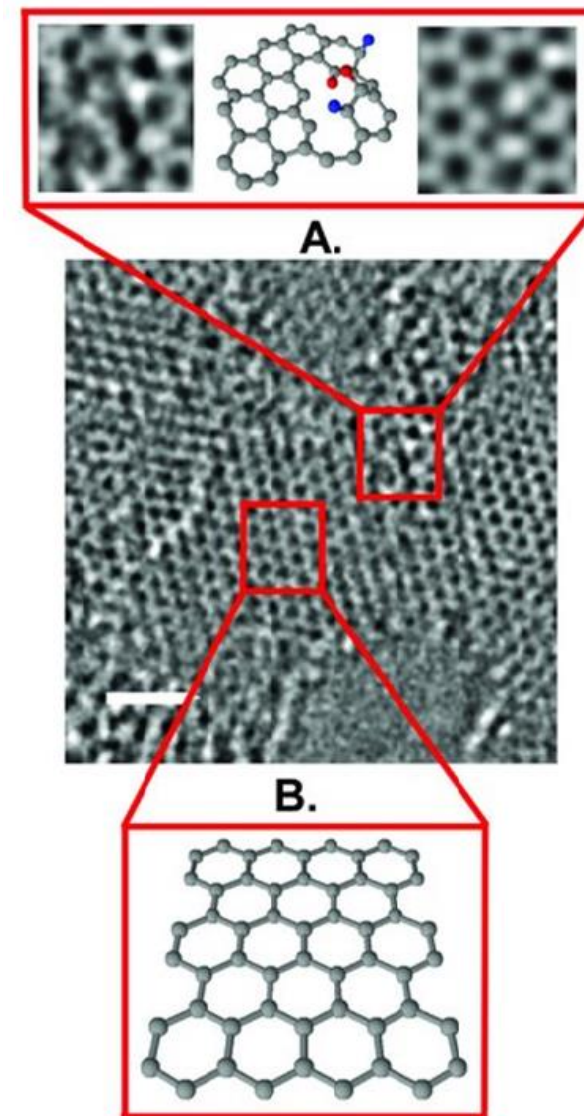
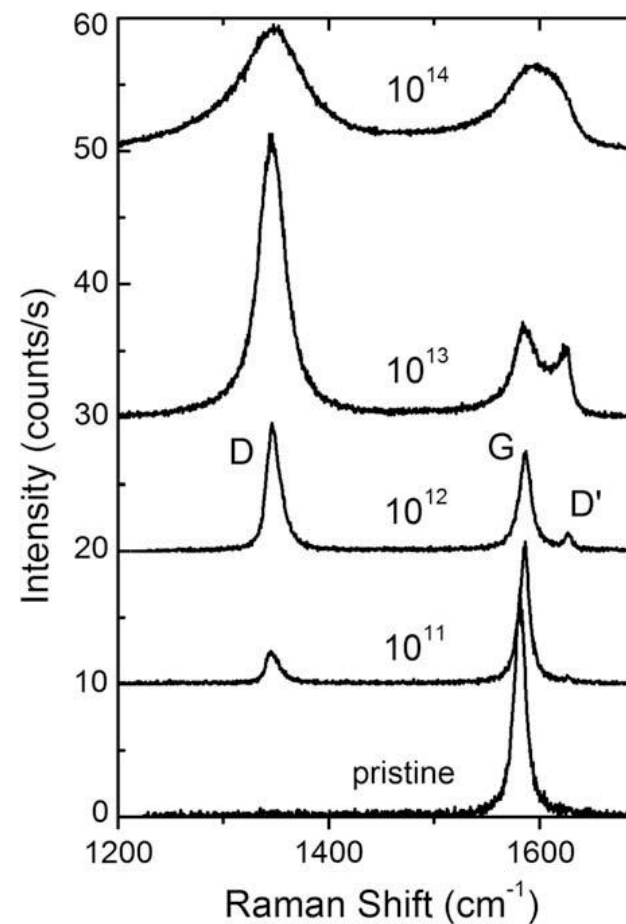
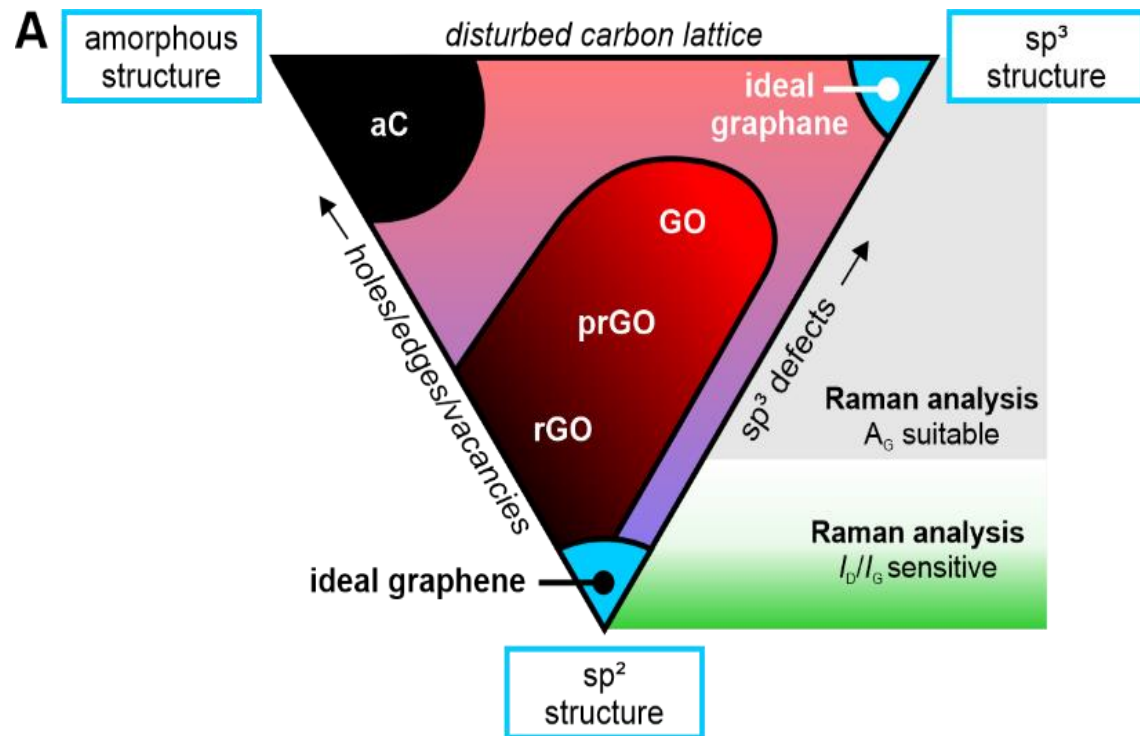
(A) and (B) from: Cancado et al. *Nano Lett*, 2011. 11, 3190-6 [46].

(C) from: Lucchese et al. *Carbon*, 2010. 48, 1592-1597 [47]

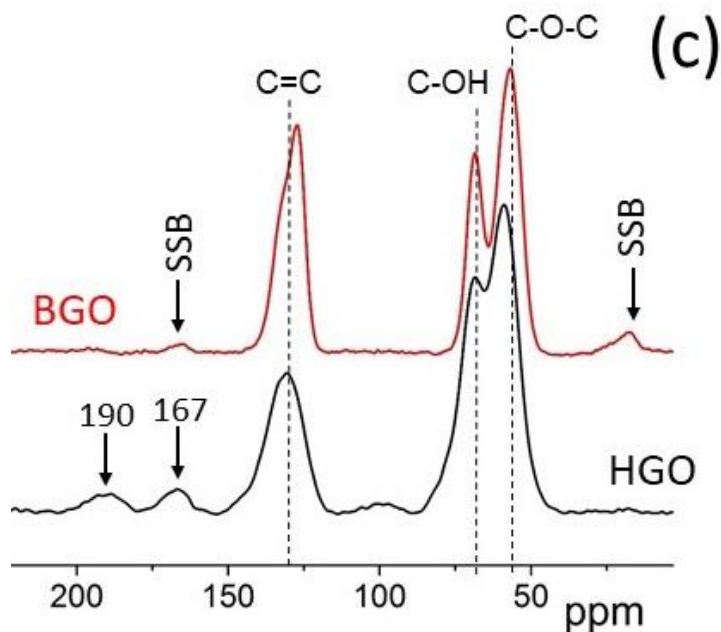




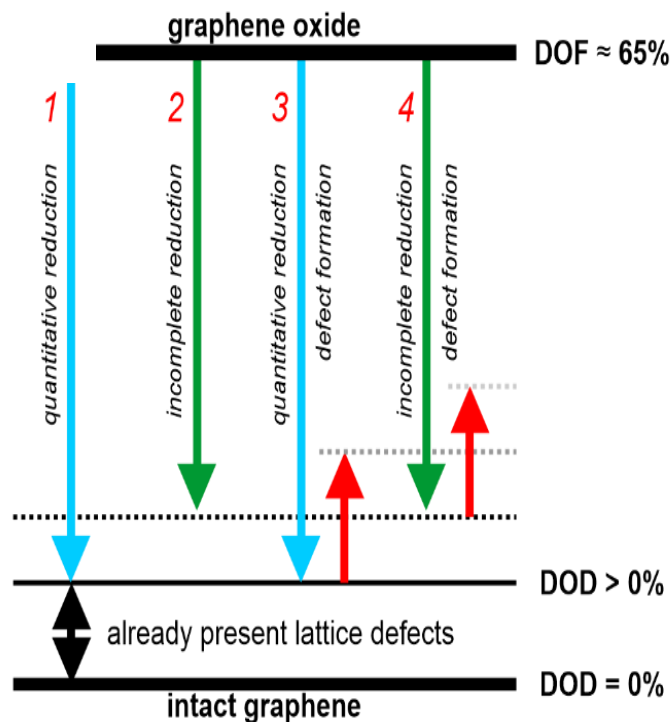
# Рамановская спектроскопия. Плотность дефектов



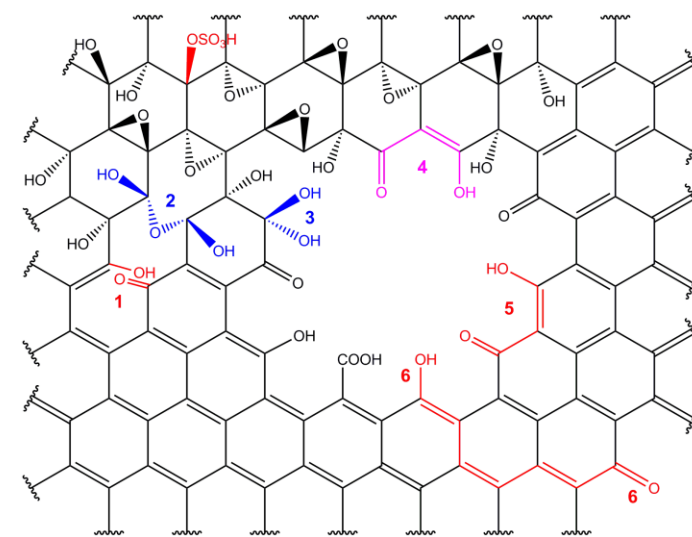
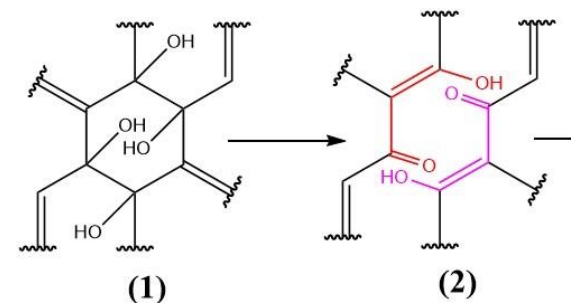
# Рамановская спектроскопия. Восстановление ОГ



В HGO карбоксилы и кетоны в сумме >5%. Такие дефекты при восстановлении не залечиваются.



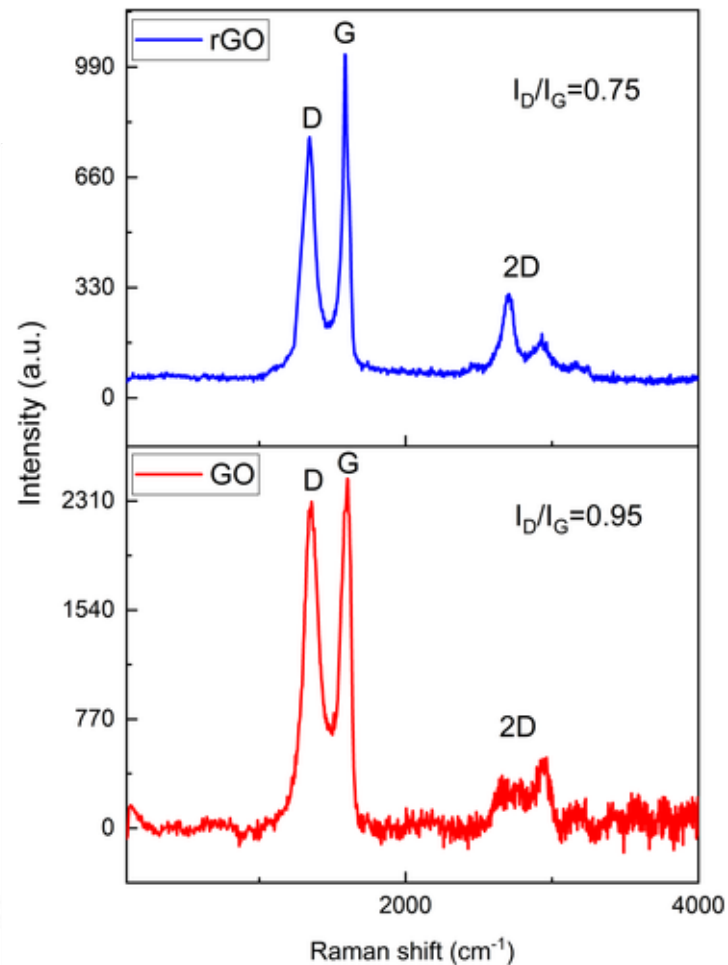
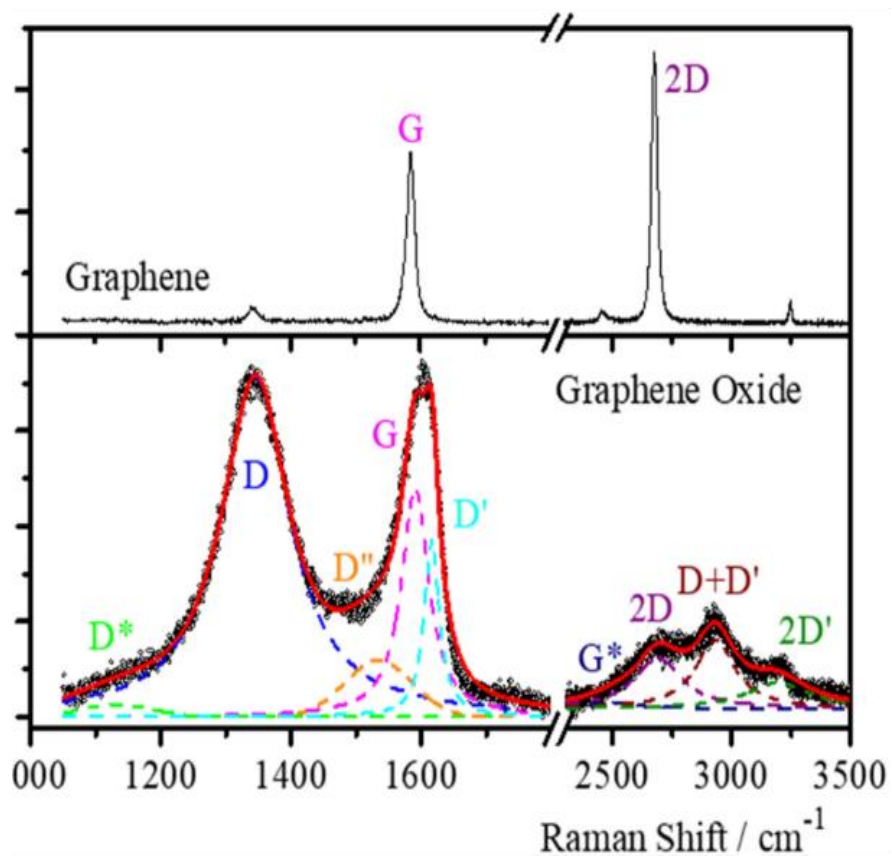
В процессе восстановления ОГ могут образоваться дополнительные дефекты.



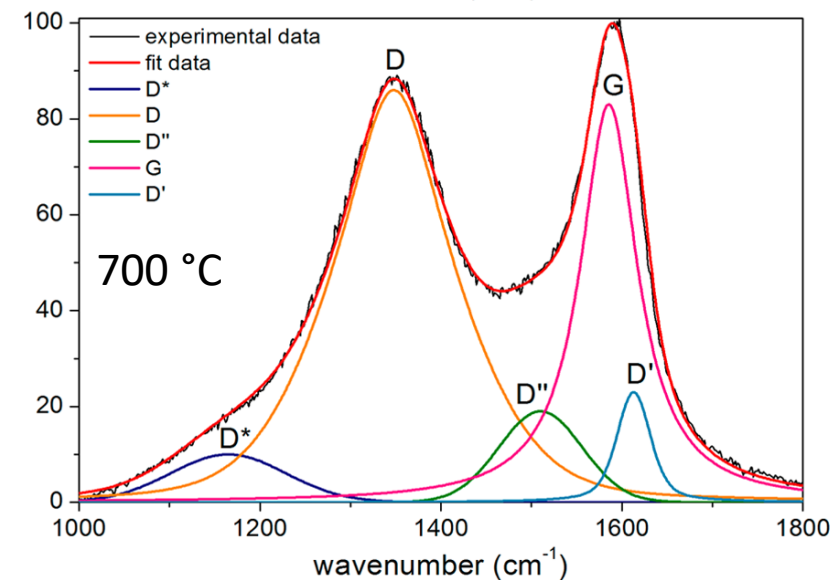
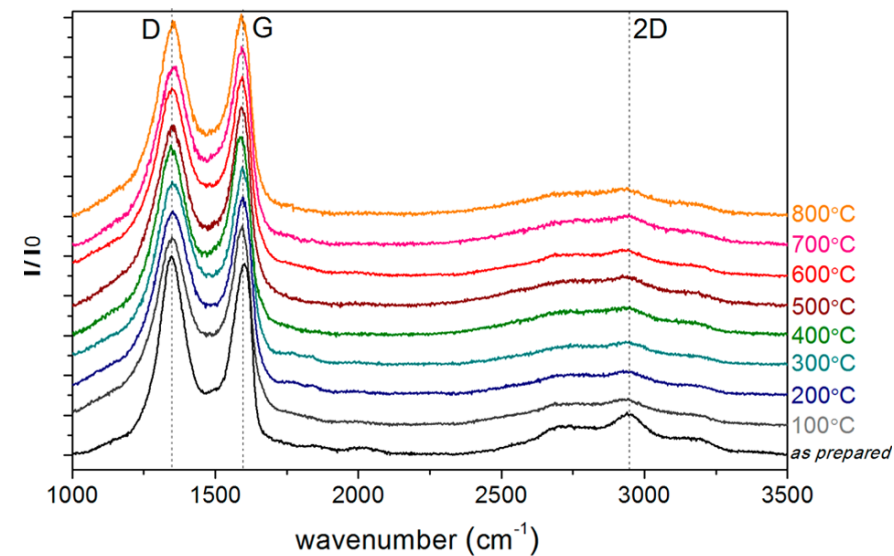
**Вывод:** В ОГ Хаммера начальная плотность дефектов такова что использование соотношения  $I(D)/I(G)$  для демонстрации восстановления не имеет никакого смысла.

# Рамановская спектроскопия.

## Что же можно извлечь из Рамана?



Kocanalı, *Int.J.En.Res.* 2021,  
[doi.org/10.1002/er.6623](https://doi.org/10.1002/er.6623)



Claramunt et al., *J. Phys. Chem. C* 2015, 119,  
10123–10129

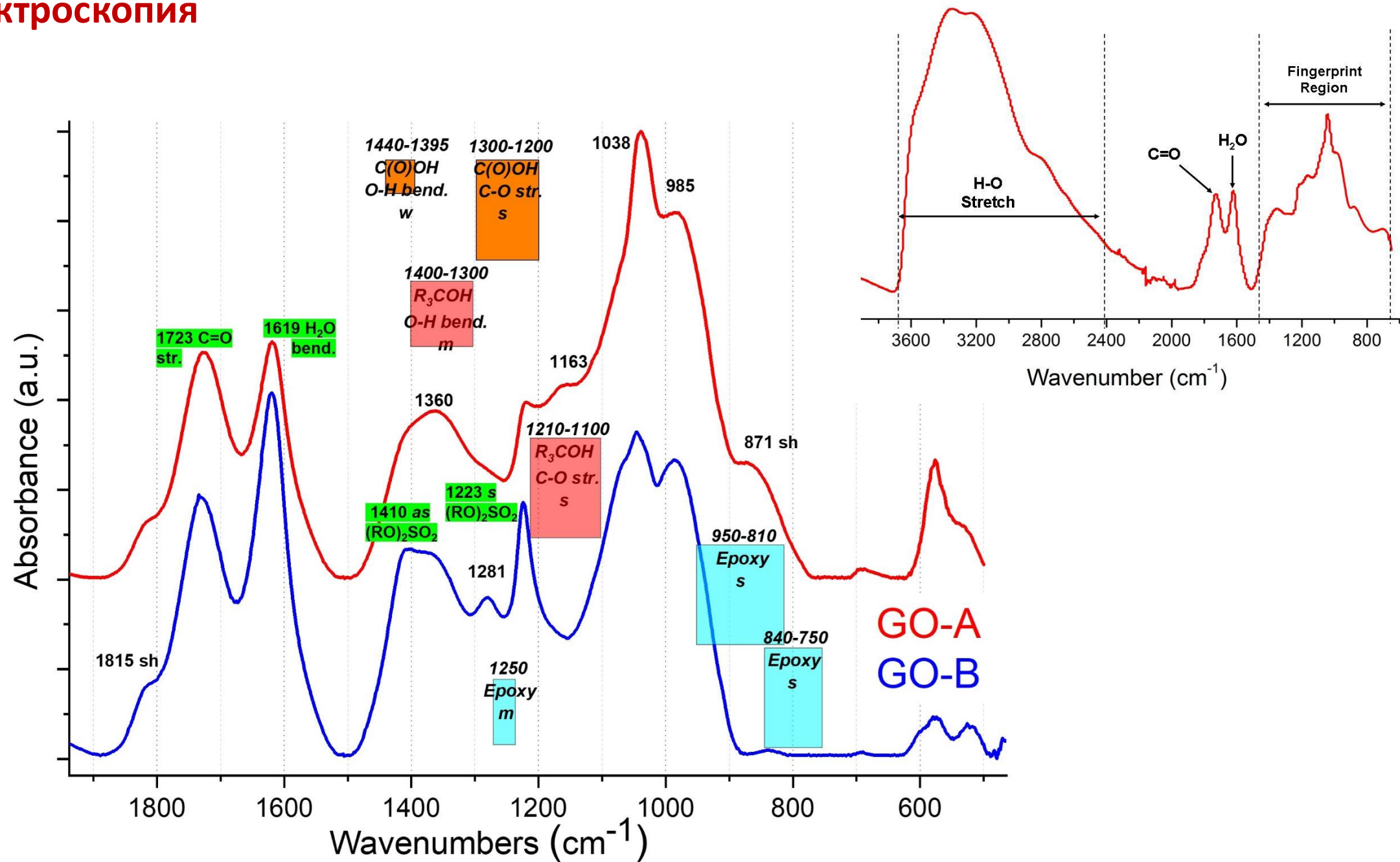
Очень ограниченно и только к материалу с низкой степенью функционализации

## Наиболее часто неправильно используемые и/или ошибочно интерпретируемые методы

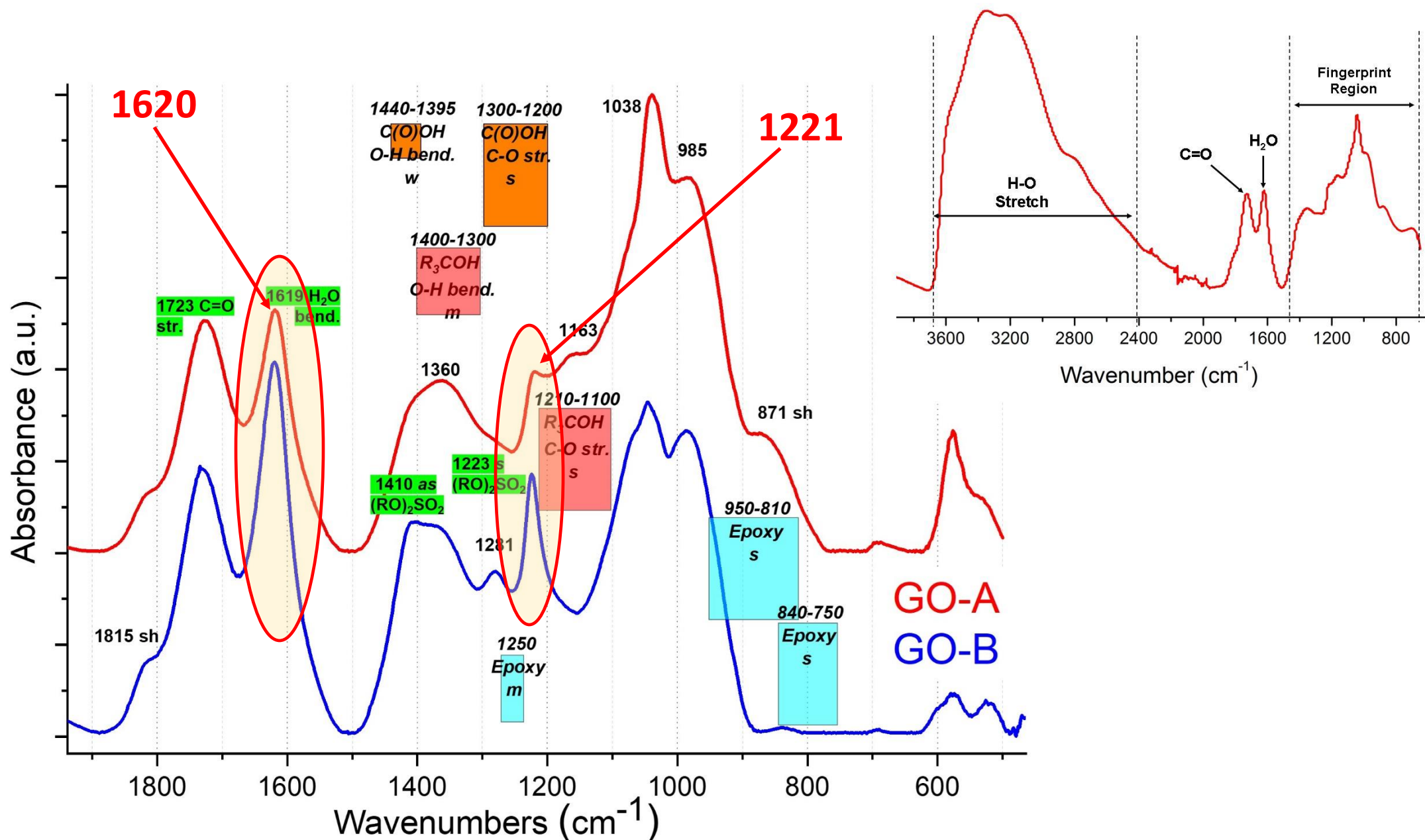
- Спектроскопия КРС (Raman spectroscopy)
- ИК спектроскопия
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- Рентгеновская дифракция



# ИК спектроскопия



ИК спектроскопия. Наиболее часто ошибочно приписываемые полосы поглощения





# ИК спектроскопия. Наиболее часто ошибочно приписываемые полосы поглощения

*Assignment of the 1221 cm<sup>-1</sup> band in Literature*

Band position (cm <sup>-1</sup> )	1255	1223	≈1220	1220	1218	1216	1200
Assignment*	C-O-C	C-O-C	C-O-C	C-O-C	C-O-C	C-O-C epoxy	C-O epoxy
Ref.	<a href="#">[88]</a>	<a href="#">[89]</a>	<a href="#">[90]</a>	<a href="#">[91]</a>	<a href="#">[92]</a>	<a href="#">[93]</a>	<a href="#">[94]</a>

*Assignment of the 1620 cm<sup>-1</sup> band in Literature*

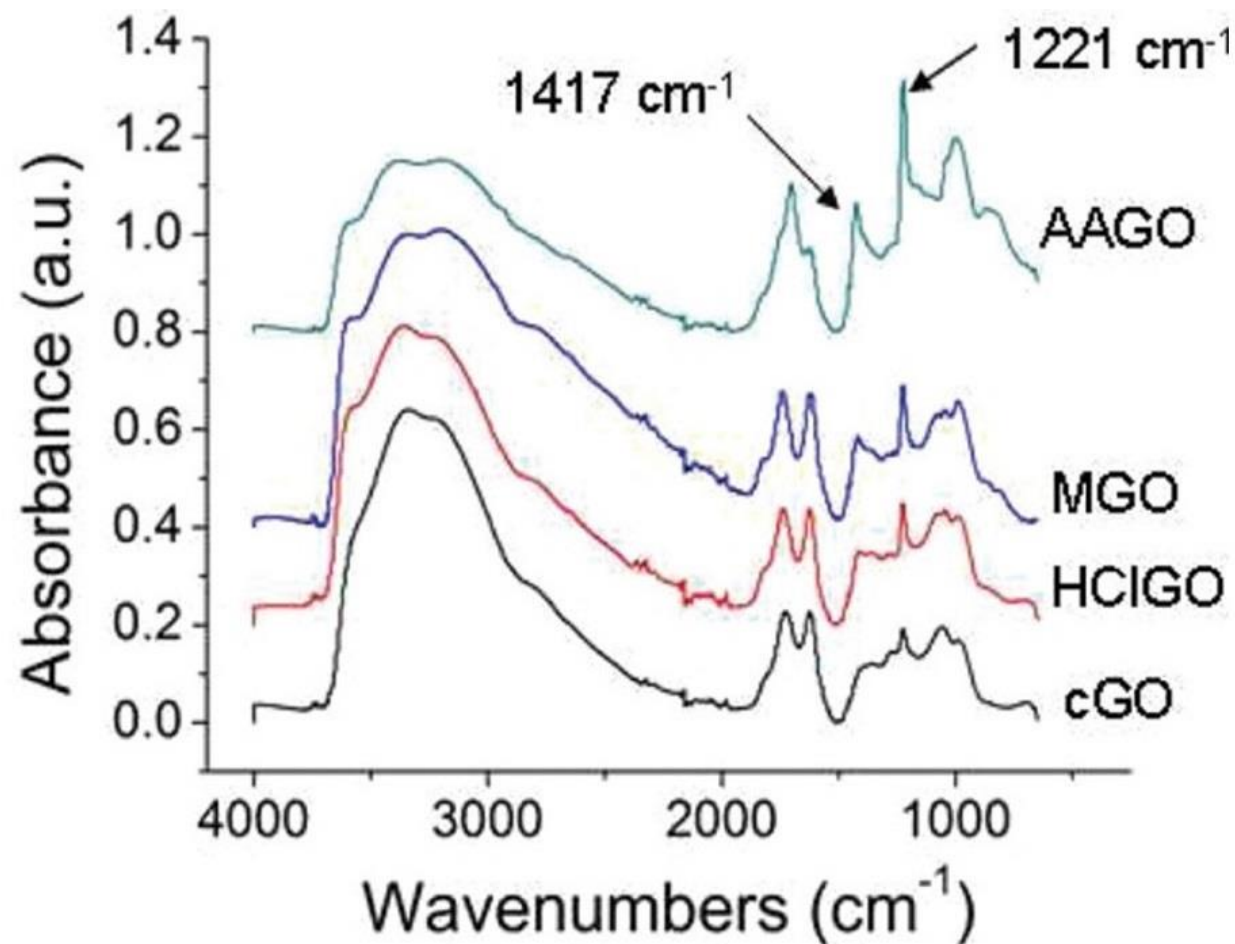
Band position (cm <sup>-1</sup> )	1621	1622	1627	1613	1623	1630	1618
Assignment*	C=C aromatic bonds	C=C aromatic bonds	C=C aromatic bonds	C=C skeletal	C=C skeletal	C=C skeletal	C=C sp <sup>2</sup>
Ref.	<a href="#">[95]</a>	<a href="#">[96]</a>	<a href="#">[97]</a>	<a href="#">[88]</a>	<a href="#">[89]</a>	<a href="#">[98]</a>	<a href="#">[93]</a>

## ИК спектроскопия. Полоса 1221 см<sup>-1</sup>

- Полоса при ~1221 см<sup>-1</sup> вызвана симметричными колебаниями S=O связей в ковалентных сульфатах.
- Полоса при 1417 см<sup>-1</sup> вызвана асимметричными колебаниями.
- Интенсивность полос пропорциональна содержанию серы в образцах.

*Dimiev et al. J. Am. Chem. Soc. 2011, 134, 2815–2822.*

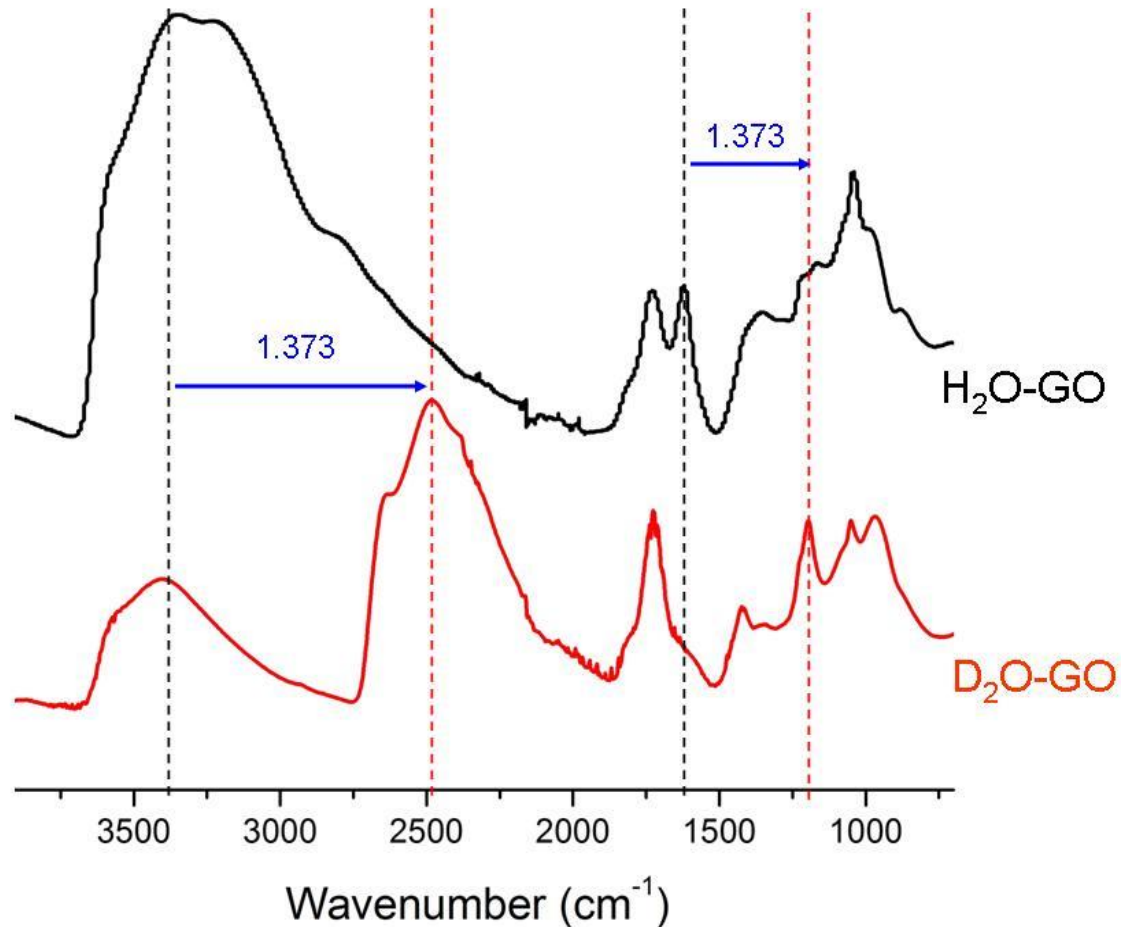
Эпоксиды поглощают при 1250 см<sup>-1</sup>  
а не при 1221 см<sup>-1</sup> !!!



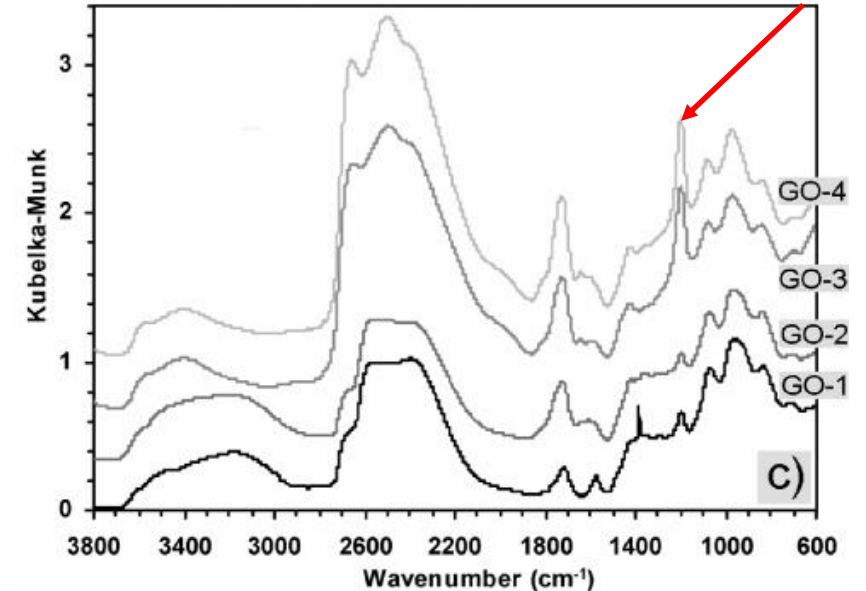
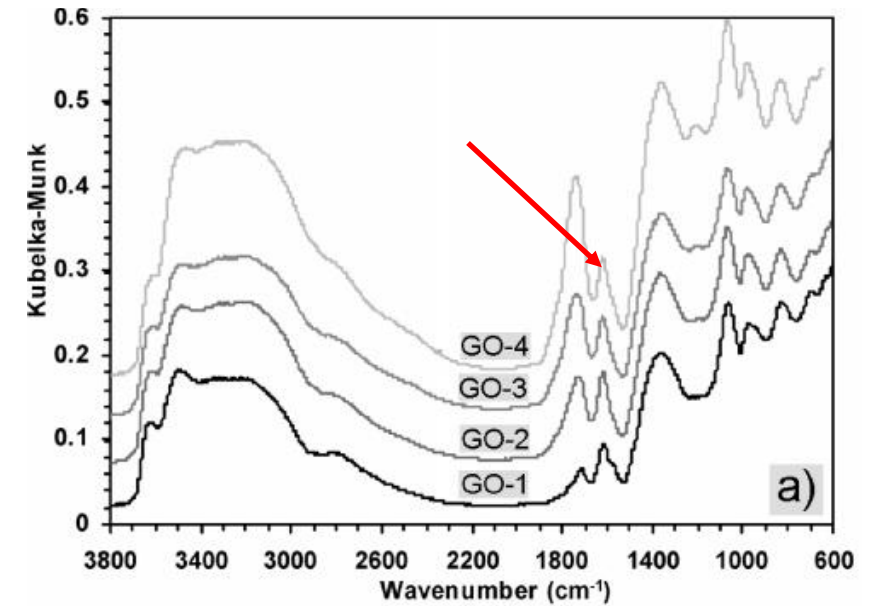
**Многочисленные ошибки:** снижение интенсивности полосы 1221 см<sup>-1</sup> при аминировании ОГ интерпретируется как раскрытие эпоксидного цикла. На самом деле это связано с гидролизом сульфатов.

## ИК спектроскопия. Полоса 1620 см<sup>-1</sup>

- Деформационные колебания молекул воды, а **НЕ** C=C связь!
- C=C связь должна проявляться в диапазоне 1575-1580 см<sup>-1</sup>.

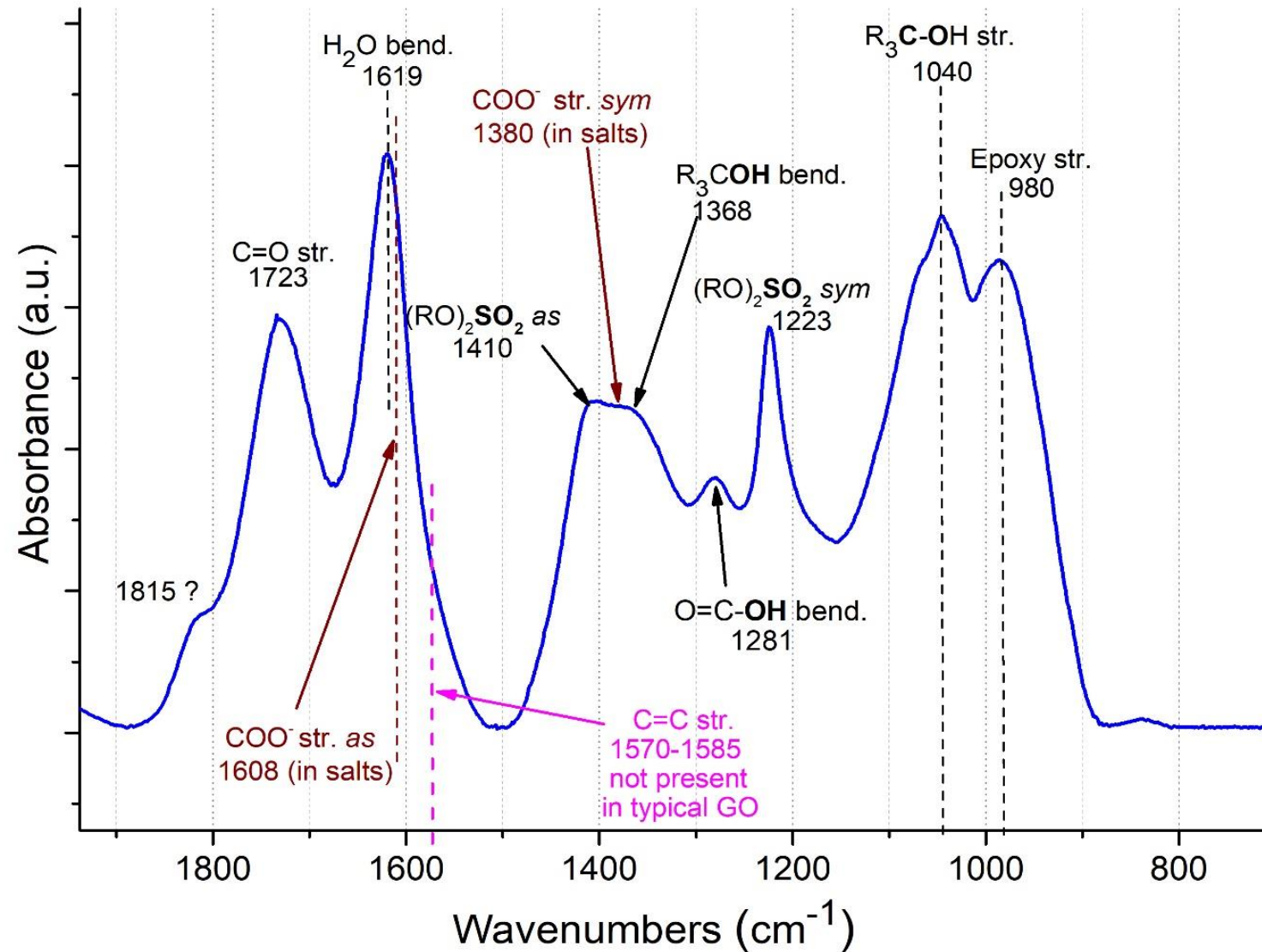


Dimiev et al., ACS Nano, 2013, 7, 576-588



Szabo et al., Chem. Mater. 2006, 18, 2740-2749

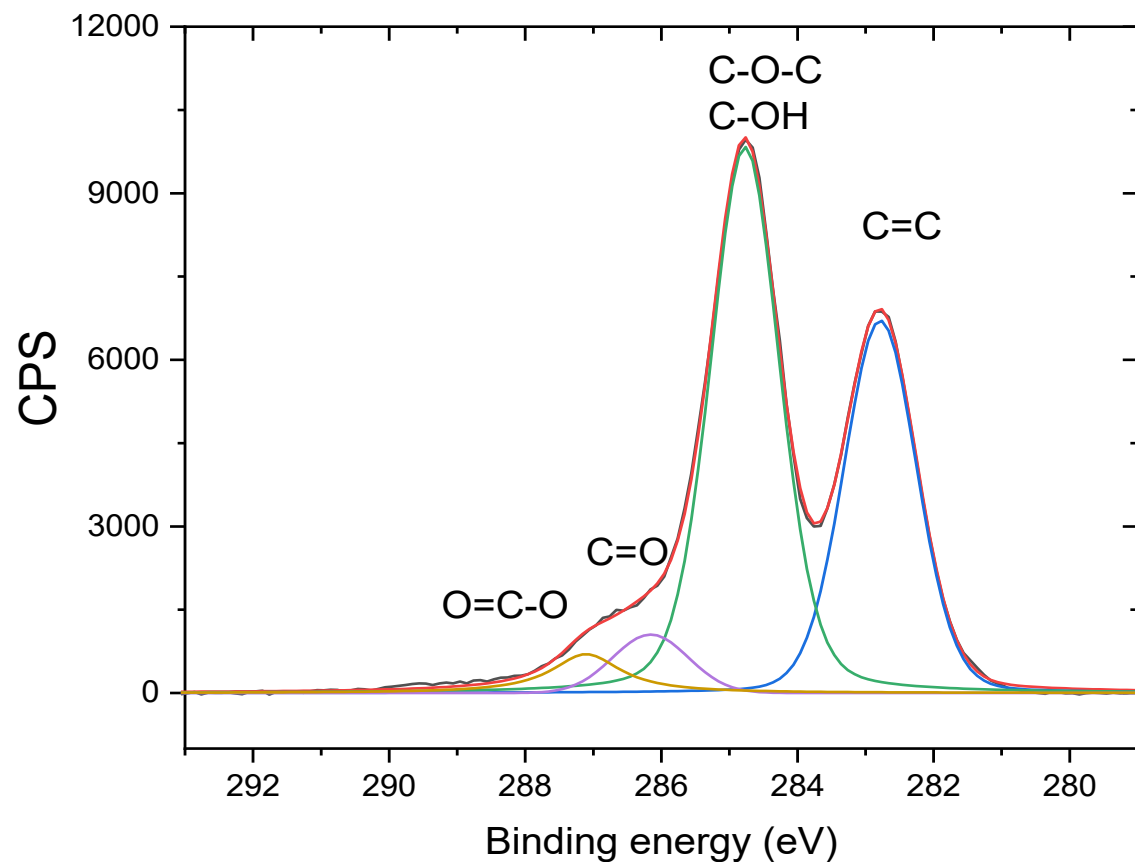
# ИК спектроскопия. Наиболее полная библиотека полос поглощения ИК спектра ОГ



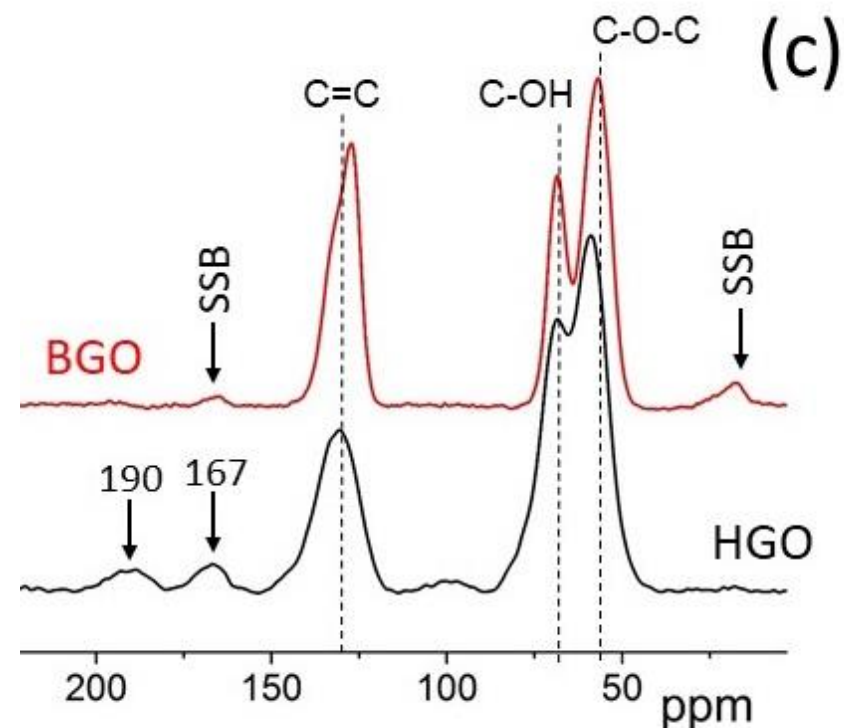
## Наиболее часто неправильно используемые и/или ошибочно интерпретируемые методы

- Спектроскопия КРС (Raman spectroscopy)
- ИК спектроскопия
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- Рентгеновская дифракция

# Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)



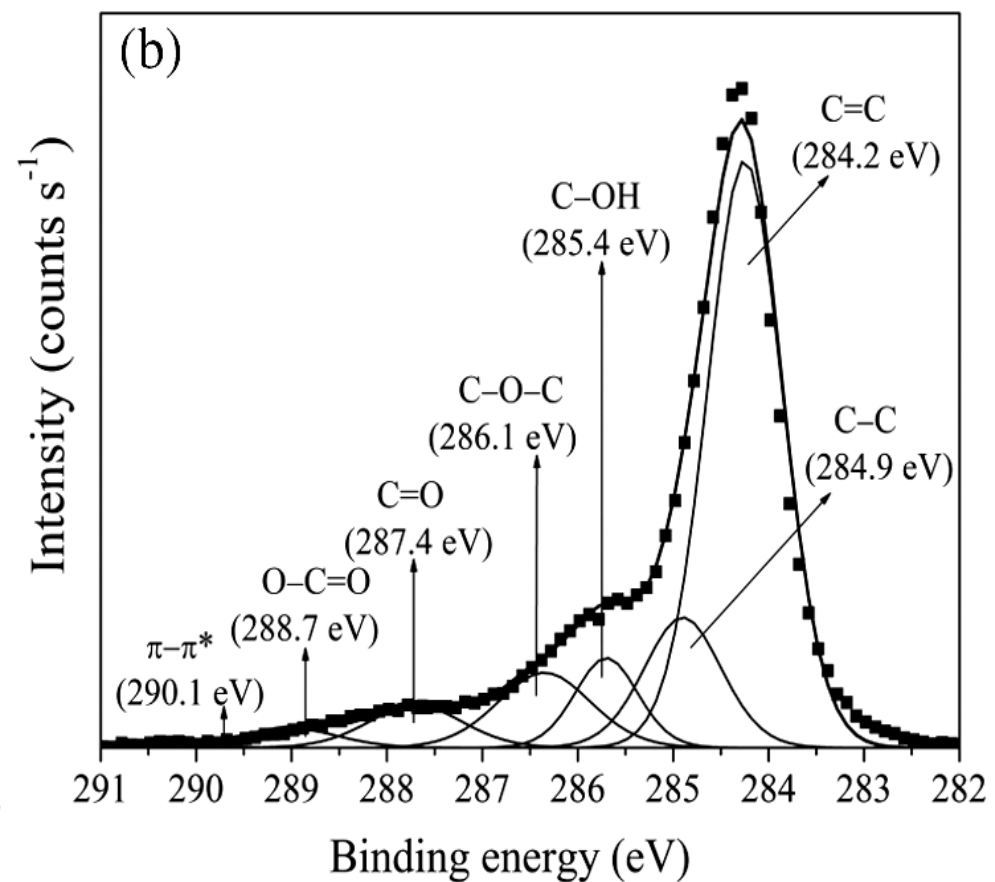
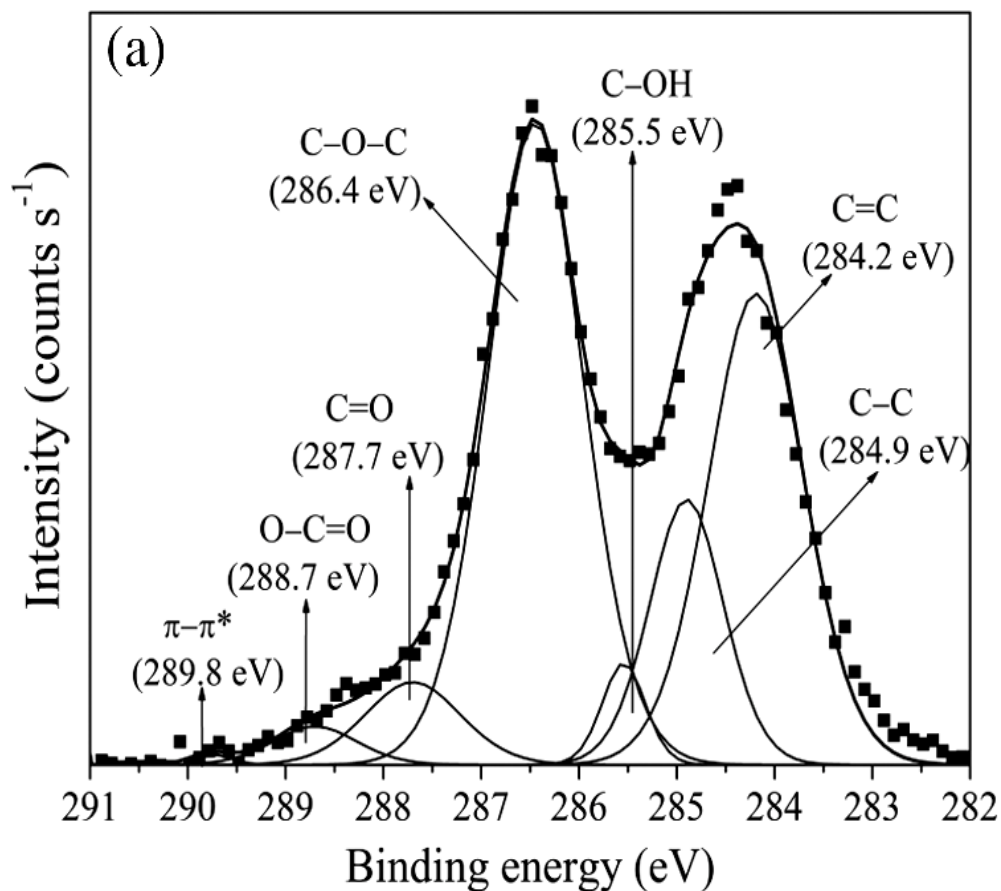
- Приведение спектра по положению пика C=C связи. Рекомендуем значение 284.8 eV
- Нужно (можно) ли раскладывать два основных пика на составляющие?



Gengenbach, T.R., et al., *Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): interpreting the carbon 1s spectrum*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2021. **39**(1).



## РФЭС. Деконволюция C=C (C-C) пика



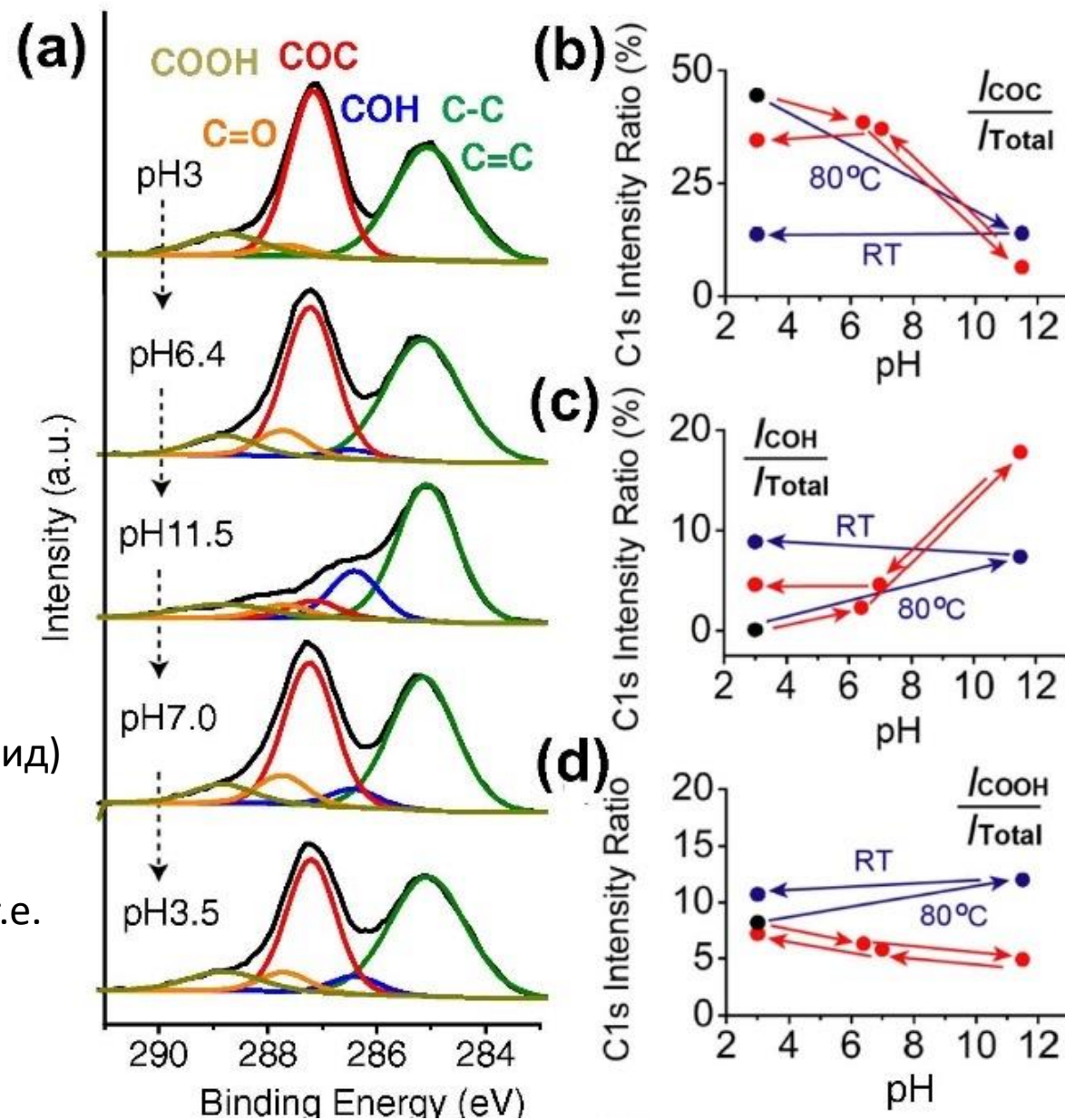
- Часто выделяется «C-C» или «Csp<sup>3</sup>» субкомпонент.
- Где в ОГ находится C-C связь без кислорода или же Csp<sup>3</sup> углерод?
- C-C связь, терминированная водородами, должна быть правее а не левее C=C связи.

## РФЭС. Деконволюция С-О пика

- Положение эпоксидов и спиртов?
- Эпоксиды должны быть правее, при более низких энергиях, а не наоборот.

Квантово-механические расчёты для двух простых модельных образцов: 1,1,2,2-тетраметилоксирана (эпоксид) и 2,3-диметилбутандиола-2,3 (спирт).

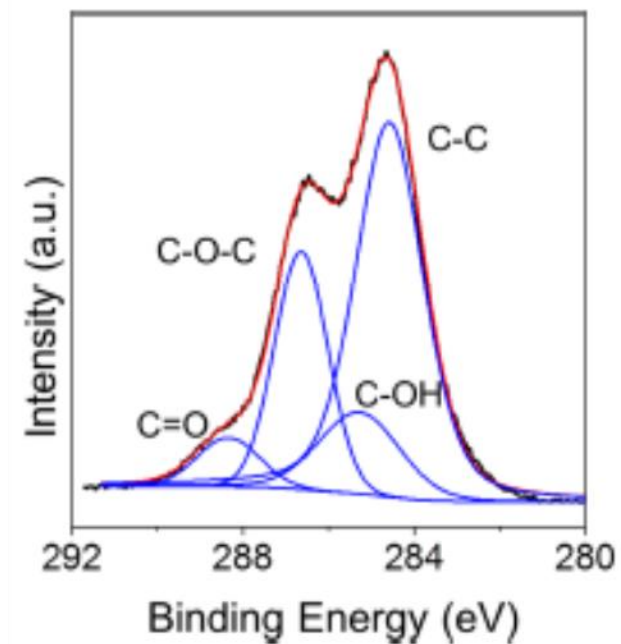
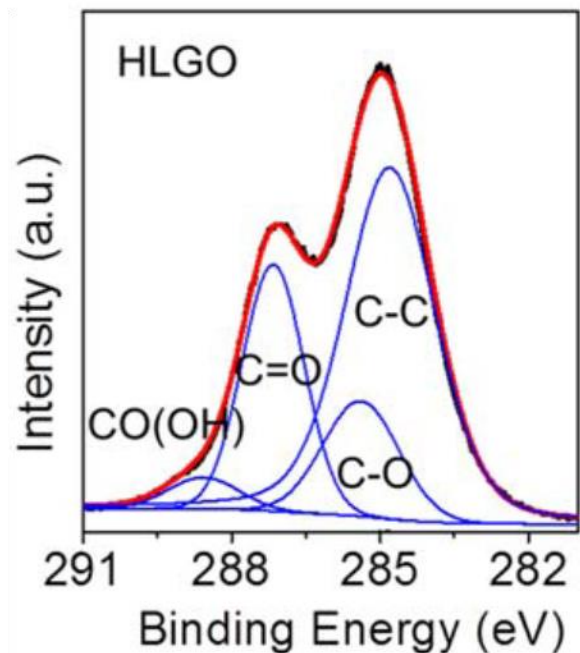
Заряд атомов углерода в 1,1,2,2-тетраметилоксиране составил **+0,189**, а в 2,3-диметилбутандиоле-2,3 **+0,231**, т.е. более положительный. Поэтому энергия связи атомов углерода в спиртах должна быть выше, чем в эпоксидах.



# РФЭС. Определение соотношения С/О

На основе элементного C1s спектра

**Невозможно!**



На основе Survey спектра

**Можно, если осторожно...**

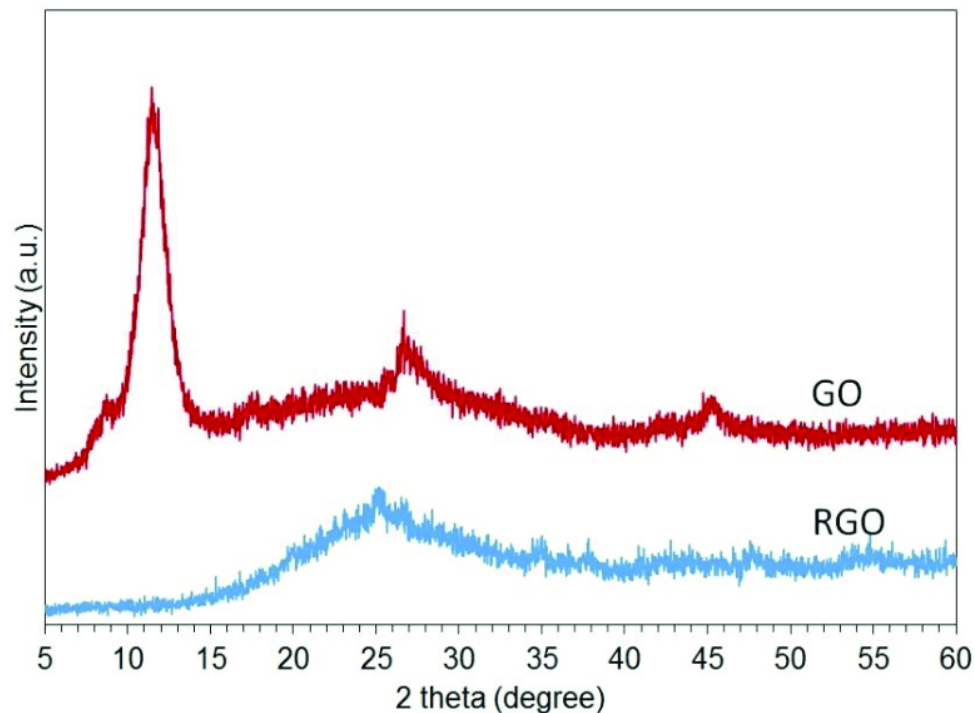
- Нужно всегда учитывать вклад ковалентных сульфатов
- 3 или 2 атома кислорода сульфогруппы не вносят вклада в степень окисления ОГ!



*Yang et al., Nature Materials, 2017. 16(12): p. 1198-1202.*

*Zhou et al., Nature, 2018. 559(7713): p. 236-+.*

# Рентгеновская дифракция



Положение рефлекса (001) в ОГ в значительной степени зависит от влажности воздуха (0.9 – 1.2 нм).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$K$  - Scherrer constant,  $\lambda$  - radiation wavelength,  $\beta$  -

FWHM and  $\theta$  - diffraction angle.

Формула Шеррера предполагает, что уширение рефлексов обусловлено в первую очередь малым размером кристаллитов (coherently diffracting domains), а не другими факторами.

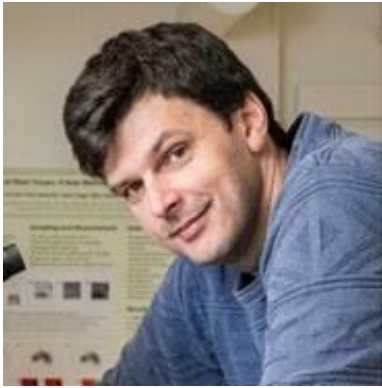
Для ОГ уширение происходит в большей степени за счет порядка укладки слоев, нежели количеством слоев.

Также уширение зависит от неравномерного окисления слоев и интерстратификации.

*You, S.J., et al., J. Phys. Chem. Lett. 2012. **3**. 812-817.*

*Talyzin, A.V., et al., J. Am. Chem. Soc. 2009. **131**. 18445-18449*

Использование уравнения Шеррера для определения числа слоев не рекомендуется.



Alexandr Talyzin  
Umea University



Christian E. Halbig  
Freie Universität Berlin

Critical Review Article is coming soon

**Спасибо за внимание!**