

**Siegfried Eigler / Andreas Hirsch**

# Контролируемая функционализация графена с помощью Оксо-аддендов

**Аннотация:**

Однослойный углеродный графен и особенно его окисленные производные, такие как оксид графена (GO), находятся в центре исследований, которые начались уже 150 лет назад [1-6]. GO - собирательный термин для различных одиночных слоев графена (с дефектами решетки), функционализированного оксо-добавками. Тип оксо-групп не определен, но эпоксидные и гидроксильные группы доминируют в структуре в дополнение к дефектам плоской решетки в процентном соотношении. Эти дефекты редко учитываются в подходах химической функционализации, и их невозможно отличить между функционализацией поверхностных оксогрупп и плоских оксогрупп.

В этой главе основное внимание уделяется функционализированным производным графена с почти неповрежденным углеродным каркасом, называемым "оксофункционализированный графен" (око-G1, индекс указывает на количество слоев). Избегая дефектов в плоскости, это позволяет разрабатывать контролируемый химический состав графена с оксоподавлениями. Однако общие положения подходы традиционной химии GO кратко изложены в отдельном разделе.

Ключевые слова: функционализация, оксо-функционализированный графен, оксид графена

DOI: 10.1515/psr-2016-0106

## 1 Введение

Графену в настоящее время уделяется огромное внимание как новому наноматериалу с высоким потенциалом для будущего электронные, оптические и сенсорные приложения. Этот интерес основан на ряде беспрецедентных свойств, такие, как высокая подвижность электронов, электропроводность, прозрачность, гибкость, механическая и химическая стабильность. На самом деле графен существует только на поверхности. Чтобы воспользоваться преимуществами этого исключительного профиля комбинаций, крайне важно настроить растворимость и технологичность графена и в то же время пришло время изучить методы массового производства материалов на основе графена.

Именно здесь вступают в игру функционализация и дериватизация методом мокрой химии. Одна из старейших модификаций - одним из компонентов графена является оксид графена (GO). GO образуется в результате окисления графита. Полученный графит оксид хорошо растворим в воде и может легко отслаиваться до образования монослоя GO. Один из недостатков GO in the прошлом была нечетко очерченная структура, включающая не поддающиеся лечению  $\sigma$ -дефекты, такие как дыры в углеродной решетке плоскости. Как следствие, возникла задача создать, изолировать и охарактеризовать GO, который не содержит  $\sigma$ -дефектов, а только ковалентно связанных оксофункциональностей. Такой материал сочетал бы в себе преимущество высокой растворимости со структурной целостностью графена, при условии, что он может быть преобразован в исходный двухкомпонентный размерный углеродный аллотроп. Цель этого обзора - представить область оксо-функционализированного графена (око-G1).

Сначала исторический обзор оксида графита и GO будет представлен в разделе 1. Это будет продемонстрировано они действительно представляют собой довольно старый класс материалов. Будет обсужден ряд методов получения.

Раздел 2 посвящен структурной характеристике GO. Будет указано, что обычный GO - это полидисперсный материал,

материал, который помимо ковалентно связанных оксофункционалов также содержит отверстия в основной углеродной решетке. Для систематического изучения структуры GO требуются подходящие дескрипторы с учетом количества слоев, подложка, служащая опорой, и плотность дефектов. Такая рациональная номенклатура указана в разделе 4. Раздел 5 посвящен оксо-функционализации графена. Особое внимание уделяется недавно осуществленному получению оксида графита и GO, которое характеризуется очень небольшим количеством  $\sigma$ -дефектов. Кроме того, объясняется важная роль промежуточных органосульфатов в процессе производства в целом.

В разделе 6 описаны аналитические методы определения структурных характеристик. Показано, что

Спектроскопия комбинационного рассеяния света, в частности статистическая спектроскопия комбинационного рассеяния света, является наиболее важной рабочей лошадкой в этой области.

Ковалентная и нековалентная химия GO кратко описана в разделе 7. Сюда входит

связывание ДНК, полимеры, неорганические наночастицы и небольшие органические

молекулы. Также обсуждаются первые подходы к образованию связей C-C.

Автор-корреспондент Зигфрид Эйгер.

© 2017 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.

Этот контент бесплатный.

Раздел 8 посвящен контролируемой оксофункционализации графена, а также самому последнему открытому методу – влажно-химической обратной стороне восстановления GO до высококачественного графена. В связи с этим проведен анализ стабильности охоГ1 описан в деталях. Для проверки пригодности GO для практических применений, таких как плавание также описаны устройства с вентильной памятью, концепции синтетических модификаций.

В этой главе показано, что химия GO не только обладает огромным потенциалом для разработки новых высокопроизводительных высокопроизводительные материалы, но также дает представление о беспрецедентных химических процессах на стыке растворов химии твердого тела.

## 2 История GO и оксида графита

Было обнаружено, что превращение черного графита путем окисления приводит к образованию желтого оксида графита, также называемого "графитовой кислотой", и исследования начались уже в 1840 году [5, 7, 8]. Структура желтого соединения была неисследованной. Со временем синтетические процедуры развивались, и были описаны более эффективные процедуры. Kohlschütter and B 1919 году Хенни обобщил многие аспекты химии оксида графита, которые повторялись в последние годы [9].

В 1855 году Броди синтезировал оксид графита в азотной кислоте с хлоратом калия в качестве окислителя [10-14]. Несколько однако были необходимы стадии окисления, и Готтшалк, Бертолльд и Лузи определили многие свойства оксида графита [15-18]. Штауденмайер обнаружил двухстадийный синтез оксида графита; однако он также признал что оксид графита подобен гуминовым кислотам и не является определенным соединением [19-21]. Шарпи опубликовал в 1909 году одностадийный синтез оксида графита в серной кислоте с перманганатом калия в качестве окислителя [22]. Хаммерс позже, в 1950-х годах, Оффман опубликовал масштабируемый метод, и протокол чаще всего называют "методом Хаммера" [23].

Свойства оксида графита были исследованы в 1960-х годах Хоффманом, Фишером, Клауссом, Экелем, Бемом и Шольц [6, 24-29], и Бем недавно опубликовали лабораторный курьез GO; особенно восстановление продукт был описан как одиночный слой углерода [4]. Бем также сравнил по-разному полученный графит оксид и сравнил некоторые свойства [28]. Выход оксида графита и производство GO могут быть улучшены за счет предварительная обработка персульфата графита и пятиокиси фосфора [30]. Кроме того, была заявлена фосфорная кислота для улучшения качества GO [31].

## 3 Структура GO

**B** Структура GO зависит от условий приготовления и может быть описана только в общих чертах. А молекулярная формула должна определяться для каждой партии продукта. Должно быть ясно, что каждый  $sp^3$ -углерод из  $sp^3$

GO является стереоцентром, и поэтому нельзя ожидать, что он будет иметь молекулярно-подобную структуру. В качестве исходного материала используется графит с медообразной гребенчатой сеткой C-атомов. Во время синтеза GO нельзя избежать чрезмерного окисления и, следовательно, образования  $CO_2$ , и этот процесс приводит к GO. Как указано ниже, предотвращение чрезмерного окисления сохраняет углеродный каркас остается нетронутым, и, таким образом, получается охоГ1. Наиболее приемлемой является структурная модель, представленная Лерфом G<sub>1</sub>

и Клиновски, получившая название "модель Лерфа–Клиновски". Для уточнения была использована спектроскопия ядерного магнитного резонанса эта структура [32-35]. Слои графита окисляются окислителем и вводятся оксофункциональные группы. Примерно 50% атомов C остаются островками, образующими  $sp^2$ -углерод, которые со временем увеличиваются. Таким образом, структура  $sp^2$  GO является метастабильной и несколько изменяется со временем разрешением отображают сохраненные области упорядоченных структур, но только диаметром 1 нм. Около 80% областей неупорядочены, которые были соотнесены с функционализированными областями [37]. Кроме того, были идентифицированы отверстия нанометрового размера

были

Эпоксидные и гидроксильные группы украшают обе стороны базальной плоскости в качестве основных функциональных групп. Кетоны и заполнены.

карбоксильные группы также образуются в результате чрезмерного окисления. Эти группы образуются путем разрыва связей C-C и украшают края дефектов и чешуйек. Кроме того, расположенные в плоскости гидроксильные группы следует рассматривать как структуру мотив [38-40]. Сообщалось о других видах, таких как непарные вращения [41, 42], а также об эндопероксидах. Последние были обнаружены как источник токсичности по отношению к клеткам [43]. Были разработаны другие структурные модели. Авторы: Декани и др. [44], Накадзима–Мацуо [45], Хоффман [46], Рюсс [47], Шольц–Бем [48] и другие (Рисунок 1), и все они могут быть действительными, в зависимости от условий подготовки [38].

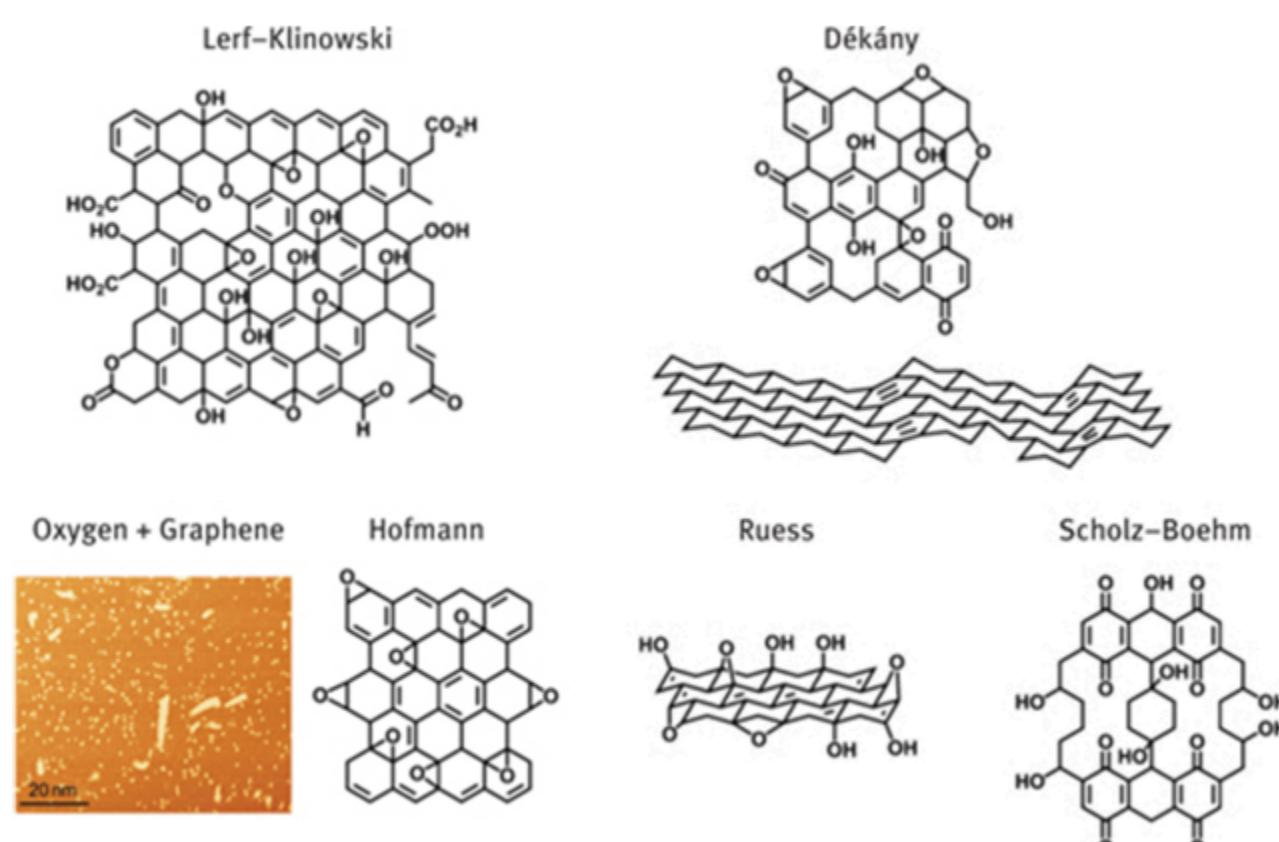


Рисунок 1: Предлагаемые структурные модели GO. Воспроизведено по ссылке [49] с разрешения Королевского химического общества- история. Можно ожидать, что модель Хоффмана будет реализована путем воздействия на графен атомов кислорода (сканирующее туннелирование микроскопическое изображение с атомами кислорода, ковалентно связанными с графеном). Перепечатано с разрешения Macmillan Publishers Ltd: Nature Chemistry [50]. Авторское право 2012.

### 3.1 Соображения о структуре GO

Можно сделать вывод, что GO подразумевает частично аморфную структуру дефектов в плоскости и наблюдения, которые уже были сделаны более чем на 100 лет раньше [21]. В настоящее время механизмы образования GO все еще изучаютсяrudimentарные [51]. Можно предположить, что для различных применений может потребоваться тип GO с дефектами структуры и другие лучше всего работают с неповрежденным углеродным каркасом. Однако разработка соотношения структура-функция требует контроля структуры GO, и, следовательно, необходим надежный анализ продукта для обеспечения контролируемого синтеза [52].

Примеси металлов в GO определяли количественно методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (MC). Железо, кобальт, никель и марганец были обнаружены в виде остатков природного графита и использованных реагентов. Концентрации железа концентрации  $> 1,000$  были обнаружены ppm и другие металлы в концентрациях примерно от 5 до 20 ppm. Хотя эти концентрации низкие, каталитический эффект может быть обусловлен примесями металлов [53]. Contaminant- изменения также могут быть связаны с процессом обработки водой, например, с функционализирующей процедурой обработки додецилом недавно был введен амин [54].

## 4 Номенклатура функционализированного графена

Полидисперсные материалы, такие как графен и функционализированный графен, полученный из графита, трудно получить описать, и поэтому была введена систематическая формула (eq. (1)) [55, 56].

$$S f^{c,d} G_n -(R)_f / A_f \quad (1)$$

Уравнение (1) представляет собой обобщенную систематическую формулу для характеристики графена и функционализированного графена. Здесь S: подложка; s: размер графена; d: плотность структурных дефектов графена в углеродном каркасе; G: графен; n: количество слоев графена; R: добавка; f: степень функционализации; A: нековалентно связанные молекулы; но S: реакции, применяемые при диспергировании.

Количество слоев графена обозначено индексом n и  $G_1$  относится к графену,  $G_2$  к двухслойному графену,  $G_3$  к трехслойному графену и ( $G_n$ ). Графен на подложках, таких как  $G_{\text{few-layer}}$

$\text{SiO}_2$ , или  $G_{4-10}$  обозначается как для малослойного графена. Графит может быть описан как  $\text{SiO}_2 / G_1$  или для BN (нитрида бора) как BN /  $G_1$ . Для

размер хлопьев может быть определен с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM) или непосредственно из раствора аналитическим методом ультраконформированием [57]. Графен с размером чешуек около 5 мкм на поверхности  $\text{SiO}_2$  может быть описан как  $\text{SiO}_2 / \beta^{\text{sum}} G_1$ .

Плотность дефектов может быть определена методом рамановской спектроскопии [58]. Это означает  $0.1\%$  относится к одному дефекту на 1000 атомов C. Структурные дефекты

могут быть отсутствующими или перегруппированными атомами углерода или sp3-гибридизированными sp<sup>3</sup>-C- центрами [59]. Однако для их различия необходимы другие аналитические инструменты.

Региохимия аддендов в настоящее время не указана, и ее трудно определить. Функционализация гидроксила-графен с функционализацией каждого 20-го атома С будет обозначен как  $G_1\text{-}(\text{OH})_{5\%}$ . Адсорбированные растворители, такие как N-метилпирролидон (NMP), указаны в мас.%, например, малослойный графен с 30% адсорбированного NMP указывается как  $G_{\text{few-layer}} / \text{NMP}_{30\%}$

## 5 Оксо-Функционализированный графен

Графен и оксид, как следует из названия GO, относятся к модели Хофмана (рис. 1) [50]. Влажный однако химические выходы СВЯЗАНЫ со структурой, включающей множество структурных дефектов. Развитие химии для получения графена с оксоподавлениями требуется, однако, неповрежденный углеродный каркас. Следовательно, необходим анализ дефектов в углеродном каркасе, и образования дефектов следует избегать уже во время окисления функционализации. В следующих разделах представлены два различных подхода к получению производных охоГ1.  $G_1$

### 5.1 ОхоГ из графита.

Недавно был опубликован ОхоГ1 с почти неповрежденным  $\sigma$ -каркасом из С-атомов [60]. Последовательность реакции с охоГ1 показана на рисунке 2. Хотя в качестве окислителя используется перманганат калия, как описано Шарпи  $G_1$  в 1909 году [22], образования постоянных дефектов в значительной степени удается избежать, поддерживая местную температуру ниже 10°C, а также при обработке в воде. Расслаивание оксида графита до охоГ1 происходит в воде и может быть усилено обработкой ультразвуком. Рамановская спектроскопия показывает, что плотность дефектов составляет всего 0,01% для наилучшего качества химически восстановленных хлопьев. В охоГ1 каждый второй атом углерода с SP3-гибридизации и функциональной  $sp^3$  группы расположены по обе стороны базисной плоскости. Функциональные группы на краях чешуек играют второстепенную роль. Таким образом, охоГ1 является подходящим предшественником для графена, синтезированного влажным химическим способом, и для разработки контролируемая химия.

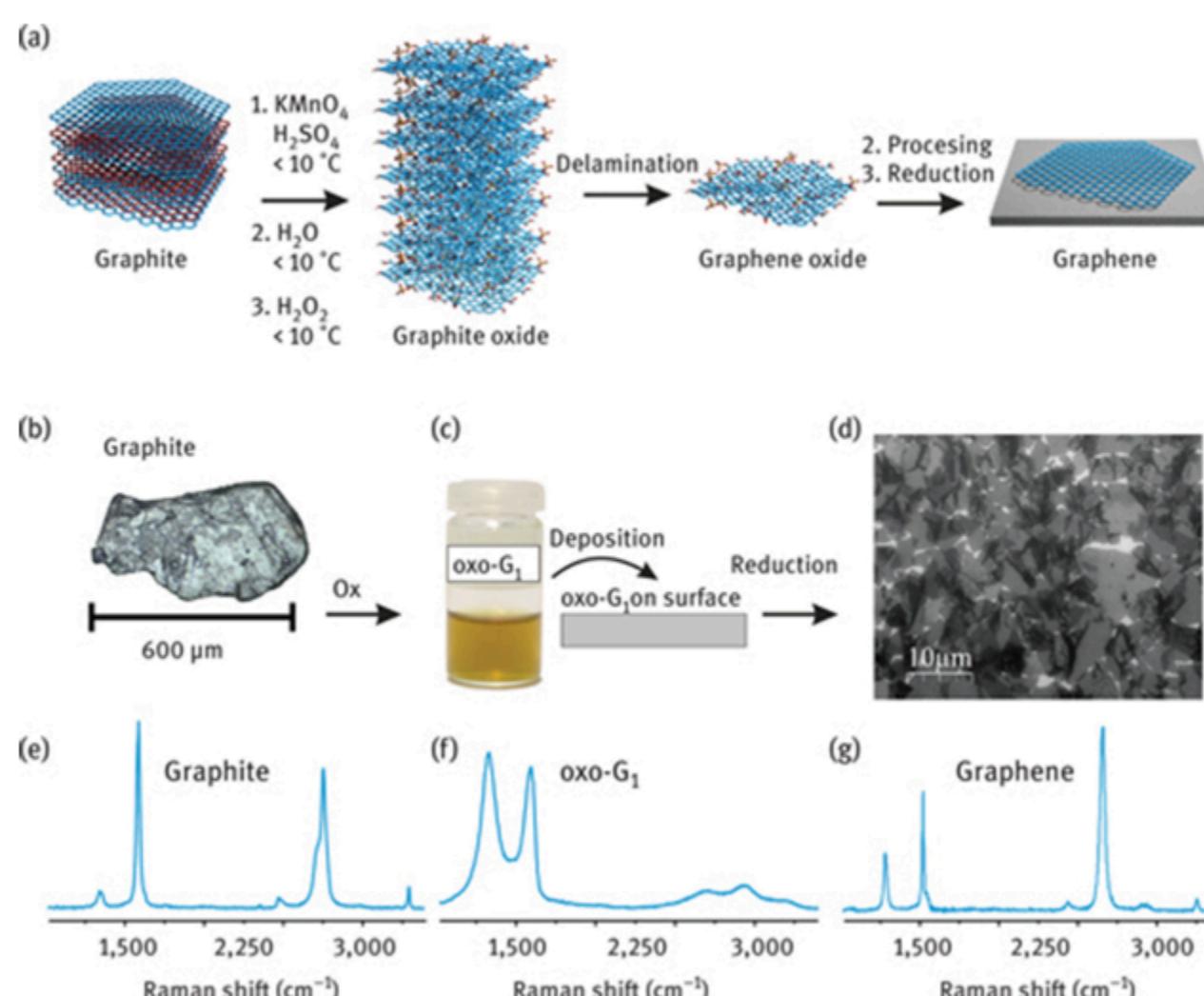


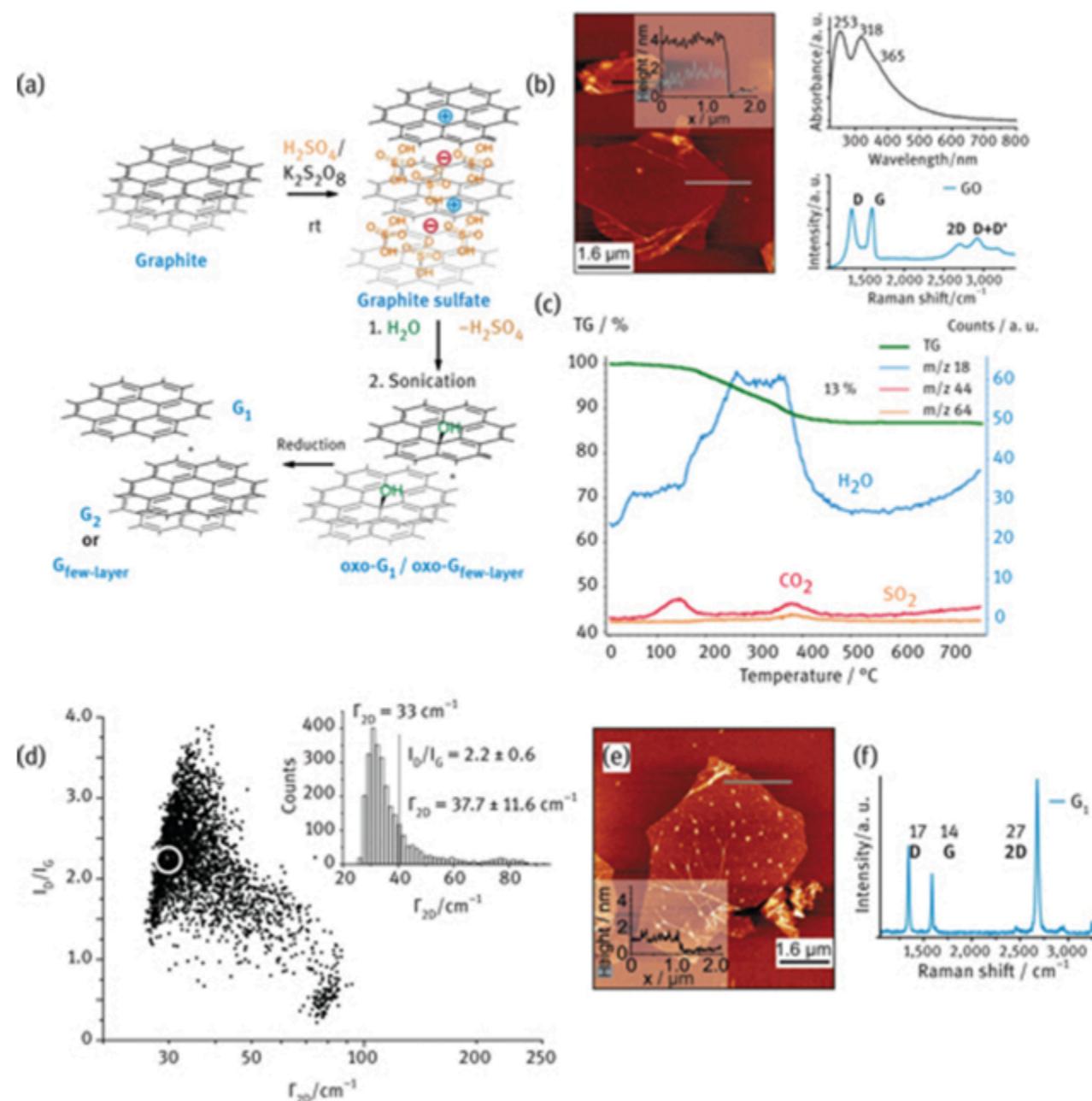
Рисунок 2: (a) Синтез GO с почти неповрежденным углеродным каркасом (охоГ1) и графеном, начиная с графита в  $G_1$   
— серная кислота с перманганатом калия в качестве окислителя [56]. С разрешения Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.  
Copyright 2014, (b) микроскопическое изображение природного графита в отраженном свете (размер чешуек: 600 мкм), (c) водная дисперсия охоГ1 в концентрации 0,1 мг/мл, (d) изображение графена под сканирующим электронным микроскопом на охоГ1 Si /  $\text{SiO}_2$  и спектрах комбинационного рассеяния света (e) графита,  
(f) охоГ1 и (g) чешуйка графена, полученная из охоГ1 химическим восстановлением [60]. С разрешения Wiley-VCH G1  
Verlag GmbH & Co. Авторское право 2013 года.

После нанесения хлопьев охоГ1 на  $G_1$  Si /  $\text{SiO}_2$  пластины проводили химическое восстановление до графена. измерение магнитосопротивления и эффекта Холла в магнитных полях до 14 Тл при температуре 1,6 К доказало графеноподобную природу. Носители заряда дырообразны (плотность носителей заряда  $n = 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ). The

измеренные значения подвижности превышают  $1000 \text{ см}^2/\text{в.с.}$  Кроме того, были обнаружены колебания Шубникова–де Хааса (SdH) обслуженный и анализ индексов уровня Ландау подтвердили наличие осцилляций SdH. Они зависят линейно от обратного магнитного поля, как и ожидалось для осцилляций SdH. Отображенная на графике частота колебаний зависит от плотность носителей заряда выявила линейную зависимость из-за линейной плотности состояний. Это наблюдение ожидается только для 2D-графена. Среднее качество графена, полученного влажным химическим способом, содержит около 0,3% дефектов, но по-прежнему обеспечивает значения подвижности около  $250 \text{ см}^2/\text{Vs}$ . Ожидается, что остаточные дефекты будут в основном точечные дефекты, поскольку попытки залечить дефект методом химического осаждения из паровой фазы увеличили  $L_D$  значения до 18 нм [61].

## 5.2 Оxo-G<sub>1</sub> из сульфата графита

Сульфат графита, интеркаляционное соединение акцепторного типа, был описан и исследован Рюдорфом и Hofmann in 1938. Они нашли идеализированную формулу  $C_{24}(\text{HSO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (Рисунок 3(a)) [62]. Сульфат графита является также промежуточным продуктом при окислении графита в серной кислоте с использованием перманганата в качестве окислителя. Графит Сульфат, однако, может быть функционализирован гидроксильными группами и возвращен обратно в графен [63]. Положительно заряженный  $C_{24}$  субъединица может вступать в реакцию с водой, что приводит к образованию гидроксильных групп (рисунок 3(a)). Одиночные слои оxo-G<sub>1</sub> впоследствии могут быть изолированы, и ACM-изображение показано на рисунке 3(b).  $G_1$ ,



Проверка от River Valley Technologies Ltd.

Рисунок 3: (а) Синтез графена и малослойного графена из сульфата графита с последующей реакцией с водой до выход оxo-G<sub>1</sub> и графена после восстановления, (б) ACM-изображение, УФ-видимый спектр и рамановский спектр оxo-G<sub>1</sub>, (в) ТГА G<sub>1</sub> оxo-G1 в сочетании с МС, (д) статистиче G<sub>2D</sub> (е) ACM изображение графена получено из G<sub>1</sub>-(OH)<sub>4%</sub> (f) спектра комбинационного рассеяния света графена, полученного из G1-(OH)4% после восстановления; G<sub>1</sub> G<sub>D</sub> G<sub>G</sub> и G<sub>2D</sub> выделены курсивом [63].

Спектры комбинационного рассеяния света указывают широкими пиками D, G и 2D на степень химической функционализации > 3% и термогравиметрический анализ (ТГА) в сочетании с МС оxo-G<sub>1</sub> выявляет воду как основное расщепляемое соединение (Рисунок 3(c)). Элементный анализ, наконец, выявил идеализированную формулу  $C_{24}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, кажется вероятно, что  $C_{24}^+$  реагирует с водой, образуя гидроксильную группу на графеновой субъединице. Степень функционального окисления этого оxo-G<sub>1</sub> составляет около 4% и указана как G<sub>1</sub> G<sub>1</sub>-(OH)<sub>4%</sub>. Однако, поскольку был проведен массовый анализ включая многослойные, степень чистоты отдельных слоев может в некоторой степени отличаться. Хлопья G<sub>1</sub> на SiO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub> / G<sub>1</sub> может быть получен после восстановления с использованием паров натрийодистоводородной кислоты (HI) и трифтормукусной кислоты (TFA). Это восстановление метод количественно удаляет оксофункциональные группы из углеродной решетки [64]. Рамановский анализ показывает, что G<sub>1</sub> получен графен с плотностью дефектов приблизительно 0,04% (рисунок 3(d), SiO<sub>2</sub> / 0,04% G<sub>1</sub>). Следовательно,

предполагается, что плотность дефектов составляла всего 0,04% в охоГ1 (0,04%G1-(OH)4%) и все индивидуальные спектры комбинационного рассеяния света G<sub>1</sub> отдельные слои графена демонстрируют резкий 2D-пик  $\Gamma_{2D} = 33 \text{ cm}^{-1}$  Рисунок 3(d) и (f)) [63].

### 5.3 Органосульфат в ОхоГ и GO

При окислении графита в серной кислоте образуются оксогруппы, такие как эпоксидные группы, которые могут образовывать сульфатные эфиры и органосульфат. Бем и Шольц предположили в 1966 году, что часть содержания серы может быть обусловлена сульфокислотами кислотами или сульфатными эфирами [28]. TGA нашла ответ на этот вопрос, связавшись с MS. Органосульфатные группы (сульфатные эфиры) были идентифицированы для GO и охоГ1 как структурный мотив, обозначенный стадией снижения массы при 200- 300°C [65]. Сульфоновые кислоты обнаружены не были. Образование органосульфата и частичный и полный гидролиз показаны на рисунке 4(a) [66]. Органосульфатные группы могут быть использованы для объяснения кислотности охоГ1 и молекулярной структуры. G<sub>1</sub> на основе этих групп можно синтезировать архитектуру, как показано в примере в конце этой главы.

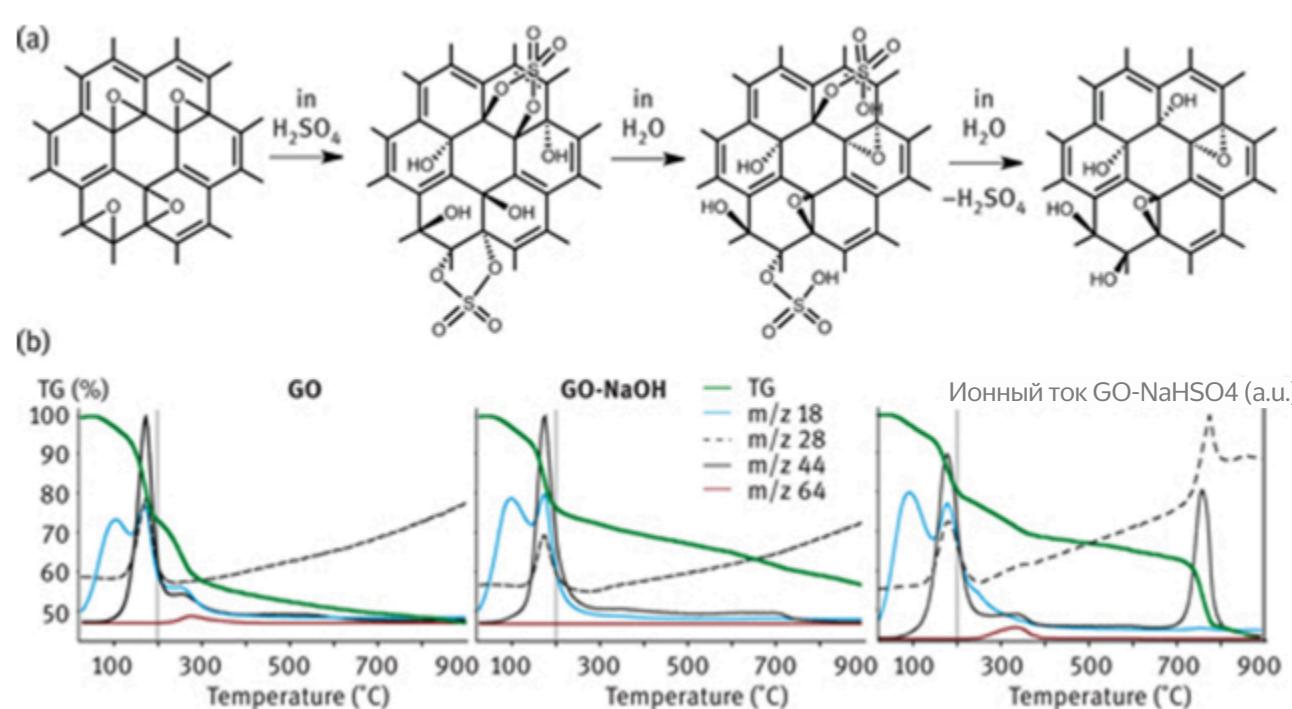


Рисунок 4: (a) Предполагаемое образование циклических органосульфатных групп при GO и гидролитическое расщепление до органосульфатных групп и гидроксильных групп. Можно предположить катализируемое кислотой образование цис-дигидроксигрупп в эпоксидах [49, 66]. Структура таким образом, GO содержит эпоксидные, гидроксильные и сульфорганические группы в качестве основных функциональных групп. Дефекты в GO исключены и структурная модель также действительна для охоГ1 [65], (b) ТГ и масс-спектрометрические данные для GO, GO-NaOH и Ионный ток GO-NaHSO4 (a.u.). Средний ПЕРЕХОД, обработанный гидроксидом натрия для группы; затем обрабатывают гидроксидом натрия и смешивают с гидросульфатом натрия [65]. С разрешения Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Copyright 2013.

## 6 Рамановская спектроскопия графена, GO и Oxo-G1

Рамановская спектроскопия стала инструментом определения характеристик для исследования целостности графенового каркаса. Де-эффекты могут быть обнаружены при концентрациях примерно от 0,001% до 3%. Следовательно, рамановская спектроскопия помогает разработать контролируемой оксофункционализации графена, поскольку могут быть найдены условия реакции, которые сохраняют углеродный каркас. Представлена спектроскопия комбинационного рассеяния графена, а также влияние дефектов описаны статистическая спектроскопия комбинационного рассеяния (SRS) и микроскопия, позволяющие надежно охарактеризовать подготовленные образцы.

### 6.1 Спектры комбинационного рассеяния света графена

**См.**  

- Спектры комбинационного рассеяния света графена были опубликованы в 2006 году [67]. Форма спектров отличается от формы спектров few G<sub>few-layer</sub> восстановленный GO (rGO) и графит [68]. Обычно используется длина волны лазерного возбуждения 532 nm [69].

Спектроскопия комбинационного рассеяния света на графене дает информацию о напряжениях и деформациях, уровне легирования и других интерпретация спектров комбинационного рассеяния была разработана в последние годы [70-73]. Типичные спектры комбинационного рассеяния графена показаны на рисунке 5(a). Физическое происхождение полос комбинационного рассеяния света может быть объяснено электронной структурой

графен и может быть найден в литературе, а также в информации о спектрах комбинационного рассеяния двухслойного и малослойного слой графена [58, 70-73]. Два основных пика при рамановском сдвиге около 1580 cm<sup>-1</sup> (G-пик) и 2700 cm<sup>-1</sup> (2D-пик) найдены для графена. Пик D около 1340 cm<sup>-1</sup> нуждается в активации дефектом, в то время как 2D-пик около 2,700 cm<sup>-1</sup> является соответствующим обертоном и не требует активации дефекта из-за сохранения импульса

. Положение пика D является дисперсионным из-за взаимодействия фононов и электронов. Его смещение

изменяется в зависимости от длины волны возбуждения примерно между 1310 см<sup>-1</sup> при возбуждении красным лазером и 1400 см<sup>-1</sup> при возбуждении ультрафиолетовым лазером.

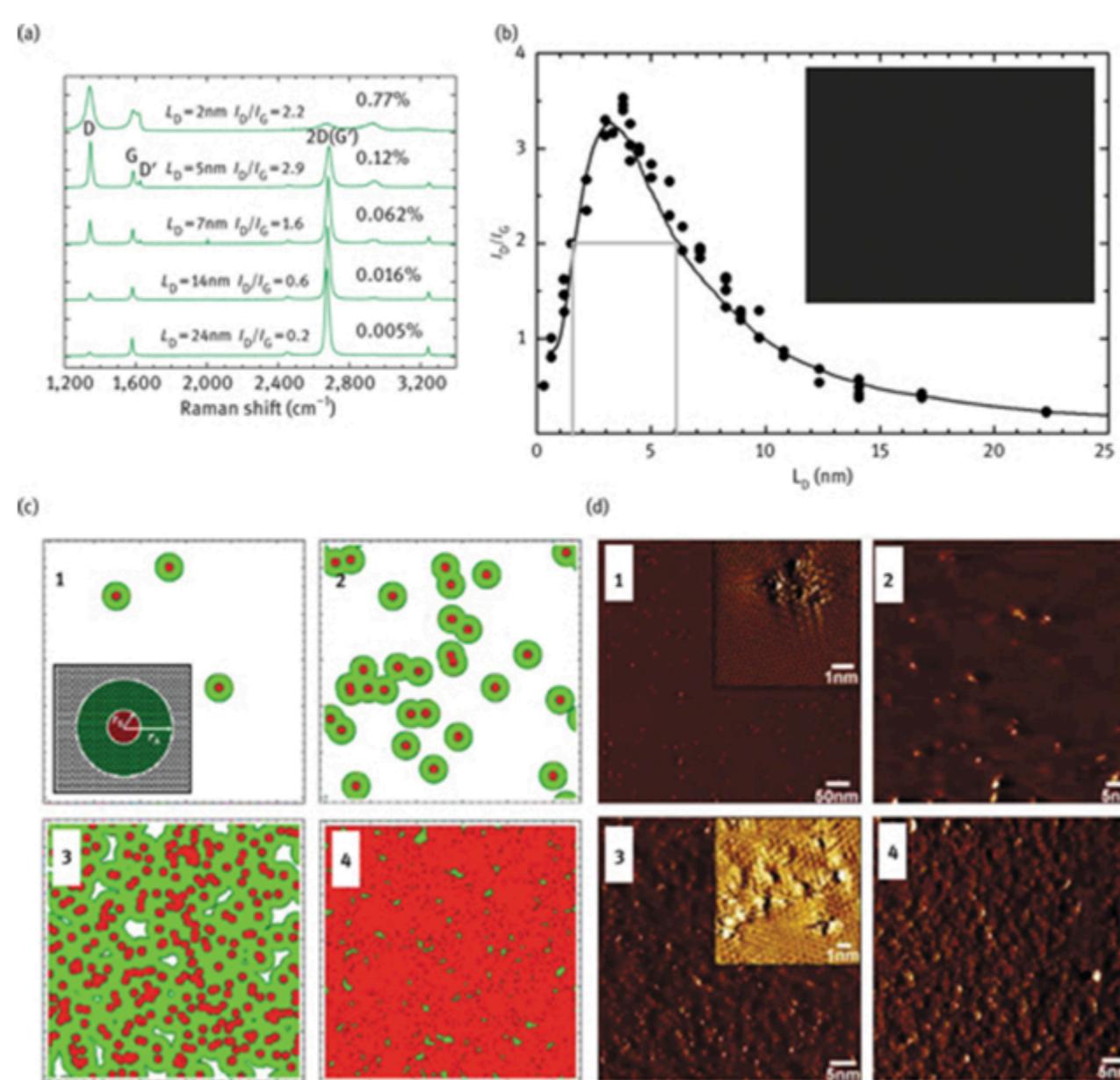


Рисунок 5: (а) спектры комбинационного рассеяния света графена с переменным количеством дефектов от 0,005% до 0,77%. Перепечатано с разрешения ссылки [69]. Авторское право (2011) Американского химического общества. (б) Данные  $I_D / I_G$  в сравнении с средним расстоянием  $L_D$  между дефектами. Дефекты, образовавшиеся в результате Ar<sup>+</sup> ионной бомбардировки. (с) Активированная область  $r_s$  (большой радиус) и неупорядоченный (небольшой регион). (д) Изображения со сканирующего туннельного микроскопа (НОРГ) образцов пиролитического графита с высокой степенью упорядоченности-повторно подвергается Ar<sup>+</sup> ионной бомбардировке (ионные дозы  $10^{11}$  (1),  $10^{12}$  (2),  $10^{13}$  (3) и  $10^{14}$  (4) ионы Ar + на см<sup>2</sup>). Перепечатано по ссылке gion r<sub>s</sub> [74]. Авторское право 2010. С разрешения Elsevier.

## 6.2 Спектры комбинационного рассеяния графена с дефектами

Введение дефектов в графен приводит к появлению пика D и расширению линии для всех пиков (рис. 5(б)) [74]. Природа дефектов может быть любым типом беспорядка в плоскости, например, отсутствующими атомами или sp<sup>3</sup>-углеродом, введенным sp<sup>3</sup> путем химической функционализации [59, 75].

Эволюция спектров комбинационного рассеяния света была изучена с помощью Ar<sup>+</sup> ионной бомбардировки идеального графена [74]. Соотношение интенсивностей D-пика и G-пика  $I_D / I_G$  показано для увеличения расстояния до дефектов на рисунке 5 (б). График соответствует соотношению. Максимум находится на уровне  $L_D = 3$  нм. Полная ширина при половинном максимуме ( $\Gamma$ ) пики должны приниматься во внимание для различия, например, между  $L_D = 2$  нм и  $L_D = 6$  нм соответственно. В общая информация, острые пики относятся к более высоким значениям  $L_D$ , а широкие пики - к более низким значениям  $L_D$  [69].

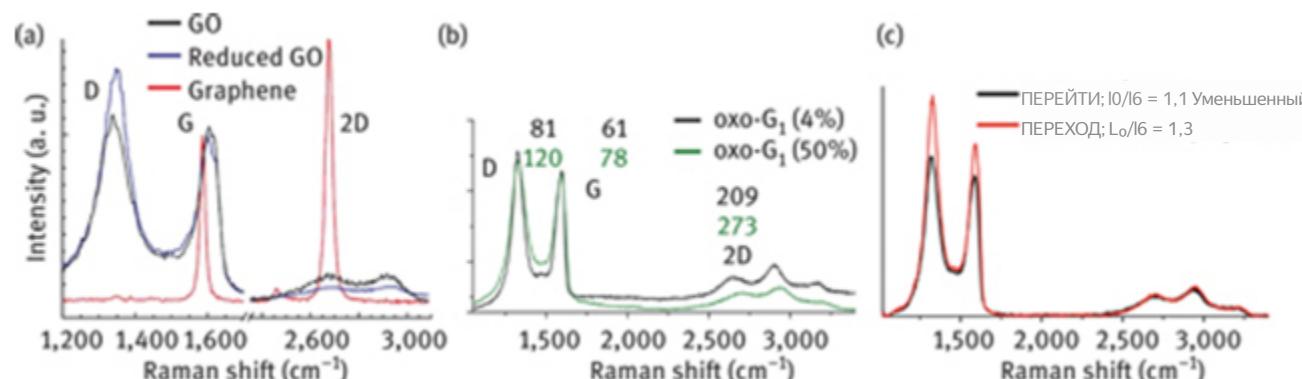
$$A_D = L_D^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (2)$$

$$\frac{A_D}{0.026195 \text{ нм}^2} = N = 33L_D^2$$

Один атом углерода занимает площадь 0,026195 нм<sup>2</sup> и площадь между дефектами  $A_D$  может быть рассчитано согласно уравнение (2), предполагающее идеальную гексагональную упаковку дефектов. Количество атомов C (N) в этой области может быть рассчитано по уравнению (3)  $L_D$  в нм [59].

### 6.3 Спектры комбинационного рассеяния GO, rGO, Oxo-G и родственного графена

Спектры комбинационного рассеяния GO имеют широкие пики, а D-пик и G-пик являются основными. Значение  $\Gamma$  для D пик составляет примерно 100 см<sup>-1</sup> (рисунок 6). С уменьшением GO значения  $\Gamma$  почти не меняются, хотя электропроводность увеличивается на порядки [76, 77]. Более того, 2D-пик, типичный для графена, не эволюционирует. Хорошо известно, что rGO содержит большое количество дефектов решетки, равное приблизительно > 5% и таким образом, спектроскопия комбинационного рассеяния света не чувствительна при таких высоких концентрациях дефектов.



Ожидается, что спектры комбинационного рассеяния света не изменятся при плотности дефектов от 4% до 50%. На рисунке 6(б) комбинационное рассеяние спектры двух по-разному окисленных слоев из G<sub>1</sub> показаны для G1-(OH)4% (черная линия) [63]. Спектр комбинационного рассеяния света для G1-(OH) 4% накладывается на G<sub>1</sub> G<sub>1</sub> охоГ1 с примерно 50% атомов sp<sup>3</sup>-углерода [78]. Значения  $sp^3 \Gamma_D = 120 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Gamma_G = 78 \text{ см}^{-1}$  и  $\Gamma_{2D} = 273 \text{ см}^{-1}$  примерно на 30-50% больше для GO по сравнению с G1- (ОН) 4%. Однако до настоящего времени нет надежной корреляции G<sub>1</sub> таких широких пиков со степенью разработанной функционализации.

С уменьшением охо-G1 постоянный дефект может быть обнаружен с помощью рамановской спектроскопии, и гетерогенность образцов становится видимой. Плотность дефектов составляет от 0,03% до 1%, как показано на рисунке 7 [79]. модель Луккезе и Кансадо используется для определения концентрации дефектов [79].

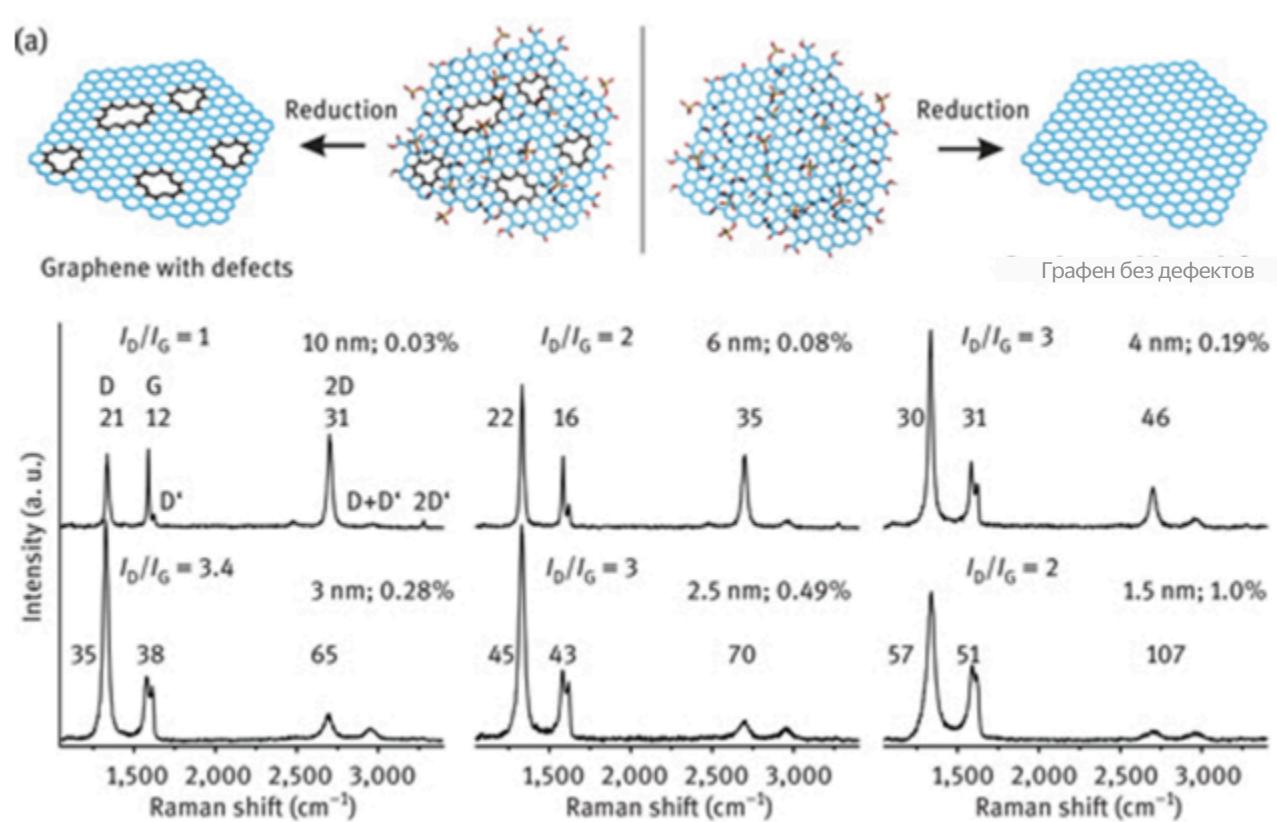


Рисунок 7: (а) Слева: Иллюстрация химической структуры GO со структурными дефектами %-ной шкале. После химического восстановления дефекты могут быть обнаружены методом рамановской спектроскопии. Функциональные группы в местах дефектов опущены для наглядности. Справа: ох- $G_1$  с неповрежденным углеродным каркасом может быть химически восстановлен до неповрежденного графена [56]. С разрешения Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Авторское право 2014. (б) Спектры комбинационного рассеяния графена из ох- $G_1$  с переменным количеством дефектов будут-  $G_1$  от 0,03% до 1%.  $\Gamma_D$ ,  $\Gamma_G$  и  $\Gamma_{2D}$  значения указаны курсивом. Перепечатано с разрешения Ref. [79]. Копия- справа (2014) Американское химическое общество.

## 6.4 SRS и микроскопия

**B** восстановление хлопьев охо-G1 приводит к получению графена с неоднородным качеством, которое может быть определено G<sub>1</sub>, сканирующая рамановская микроскопия

углеродного каркаса графена и охоГ1 всего образца. Пики D, G и 2D могут быть установлены с помощью G<sub>1</sub>. Функций Лоренца и интенсивности параметры не могут быть определены только для многих спектров вне области сканирования [79].

Гистограмма значений  $I_G$  (рисунок 8(а)) позволяет различать подложку, края чешуек, графен и G<sub>few-layer</sub>. Сюжет из  $I_G$  против.  $\Gamma_G$  давайте определим  $I_G$  значения, относящиеся к графену. Эти  $I_G$  Значения  $< 30 \text{ cm}^{-1}$  относятся к графену с плотностью дефектов около  $< 0,3\%$  (рисунок 8(б)). Такие значения не ожидаются для G<sub>2</sub> и G<sub>few-layer</sub>. Статистическую информацию можно использовать для карт x-y с цветовым кодированием, как показано на рисунке 8(с).

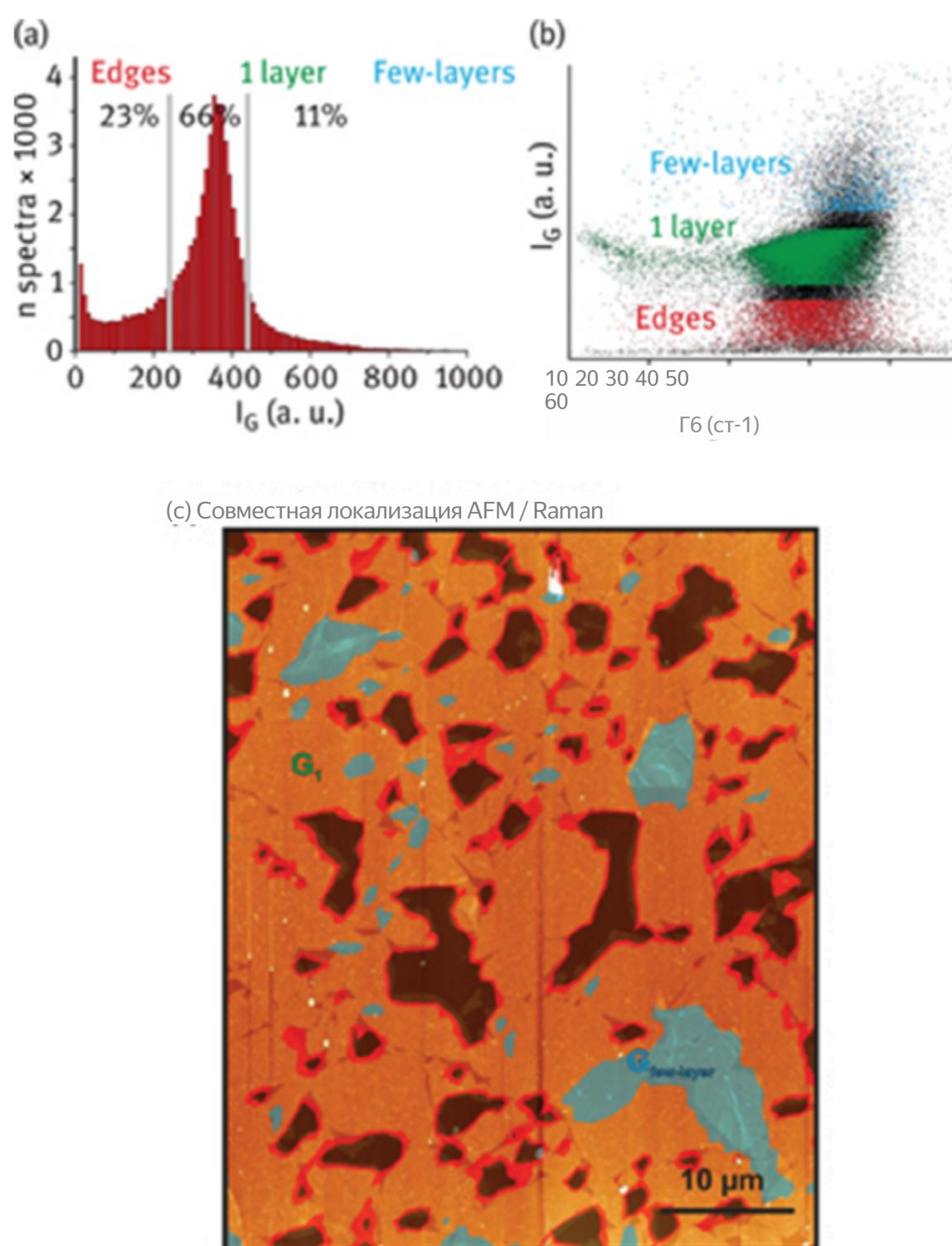


Рисунок 8: (а) гистограмма из  $I_G$  иллюстрирует различие между G<sub>1</sub>, G<sub>few-layer</sub> и ребрами. (б) участок земли  $I_G$  против.  $\Gamma_G$ ; края (нижняя область), G<sub>1</sub> (средняя область) и G<sub>few-layer</sub> (верхняя область). (с) SRM-изображение пленки графена, полученной из охоГ1, наложенное на соответствующее АСМ-изображение [79]. Перепечатано с разрешения Ref. [79]. Авторские права G<sub>1</sub> (2014) Американское химическое общество.

SRS и SRM являются мощными инструментами для визуализации качества графеновых пленок (рисунок 8(с), наложенный на изображение AFM). Более того, статистический подход может быть использован для получения достоверной информации об изменениях качества углеродного каркаса охоГ1 при обработке. Следовательно, SRM и SRS являются важными инструментами для разработки создания контролируемого химического состава охоГ1. G<sub>1</sub>

## 7 Обычных химических веществ GO

В этом разделе кратко изложены общие подходы к функционализации GO. Дальнейшее понимание химии с описанием GO и протоколов его функционализации можно ознакомиться во всесторонних обзорных статьях [7, 37, 56, 80-83]. Подходы к функционализации rGO описаны в недавних обзорных статьях [56, 84].

## 7.1 Нековалентный и ковалентный подходы

Для функционализации GO использовались принципы нековалентной и ковалентной функционализации. Остаточный π-система GO взаимодействует с π-сопряженными молекулами нековалентно (рисунок 9). Также полярные взаимодействия, такие как водородная связь, может использоваться для адсорбции молекул на GO, таких как вода в простейшем случае. В соответствии с этими концепциями, меченная флуоресцентным красителем одноцепочечная ДНК (ssDNA) взаимодействует с GO посредством полярных и π-взаимодействий, что приводит к подавлению флуоресценции. Можно было наблюдать, что флуоресценция восстанавливается при добавлении комплементарной мишени из-за более сильного взаимодействия мишень-ssDNA по сравнению с взаимодействию ssDNA-GO (рисунок 9) [85].

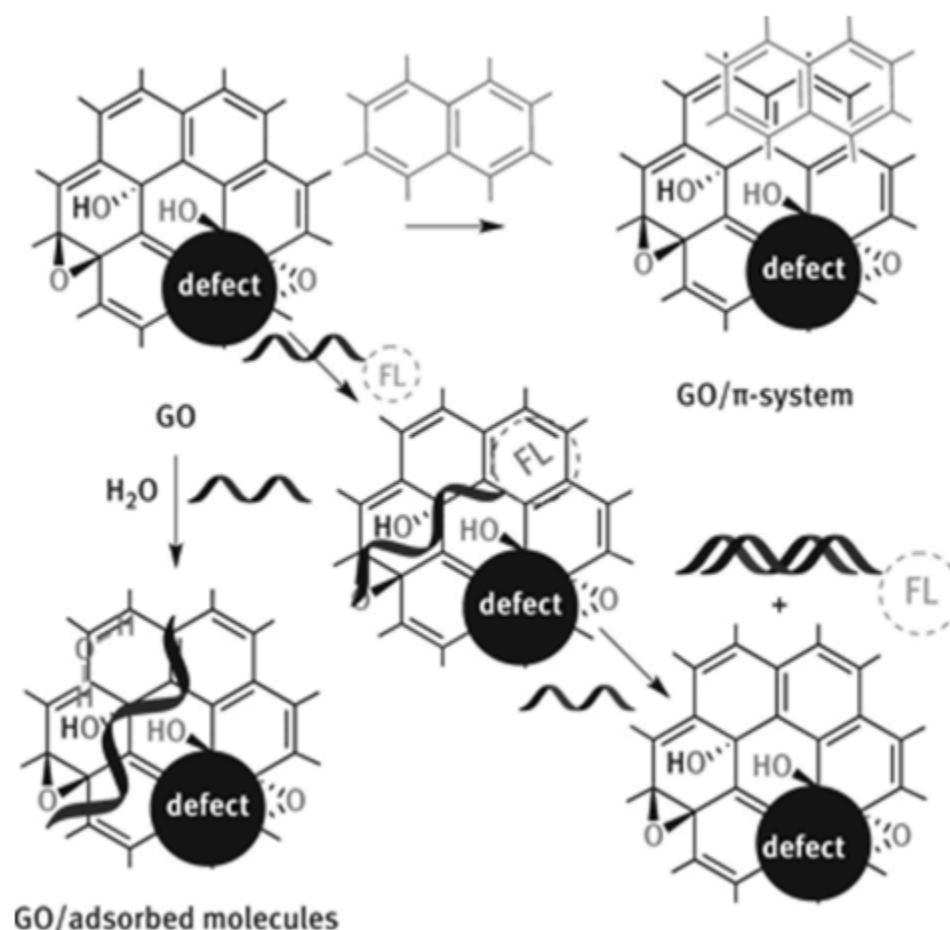


Рисунок 9: нековалентные подходы к функционализированному GO с π-взаимодействиями или полярными взаимодействиями. Пример ssDNA сопряжен с флуорофором (FL, погашенным), адсорбированным на GO, использующим полярные и π-взаимодействия. Дополнительная мишень приводит к десорбции и восстанавливает флуоресценцию [85].

В другом подходе дисперсию GO сначала нековалентно стабилизировали полимером поли (диаллилдиметиламмоний хлорид) (PDDA) и последующее химическое восстановление композита с боргидридом натрия приводило к стабильной дисперсии rGO/PDDA [86]. Взаимодействие полимера с GO и rGO, соответственно, получается стабильная дисперсия отдельных слоев rGO. rGO образовал бы осадок без стабилизирующего полимера. Можно предположить, что взаимодействия GO и PDDA являются полярными взаимодействия оксофункциональных групп GO с катионными группами PDDA. После восстановления взаимодействие влияние rGO и PDDA обусловлено ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и частично полярными группами, расположенными на краях дефектов которые отвечают за полярные взаимодействия (рисунок 10).

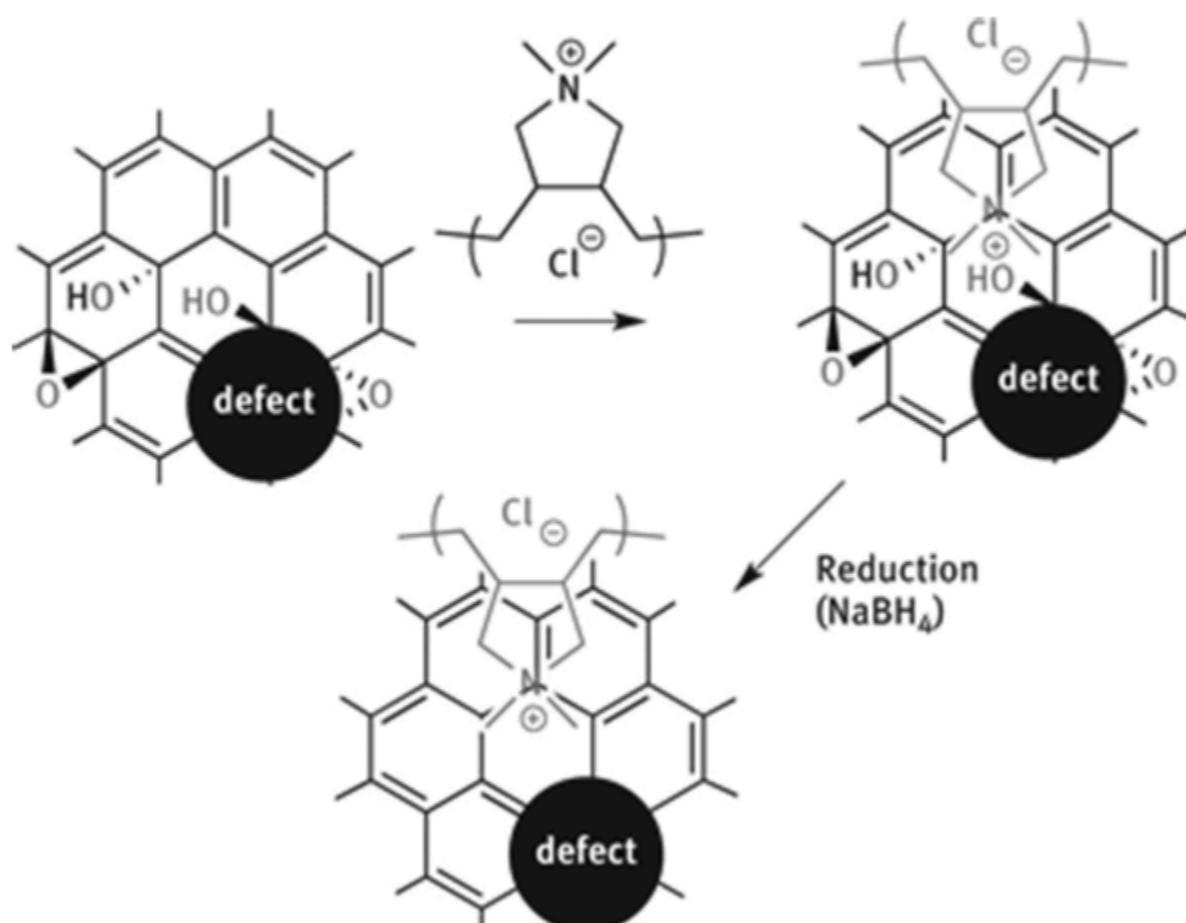


Рисунок 10: Нековалентное полярное взаимодействие PDDA с GO в качестве стабилизирующего агента с последующим деоксигенированием NaBH4 с получением стабилизированного rGO [86].

Более того, сообщалось, что гидроксильные группы слоев GO могут быть сшиты путем конденсации с бензол-1,4-дибороновая кислота, образующая сложные эфиры бора. Такой подход дает пористую сетку, привлекательную для адсорбции газа [87, 88]. Кроме того, для функционализации использовались органические изоцианаты [89].

Пористые материалы имеют большое значение для применений, таких как хранение заряда или адсорбция материалов. Аэрогели могут быть синтезированы различными методами, и эти подходы кратко описаны в недавней литературе [87, 88, 90, 91]. Более того, было обнаружено, что кетоны, которые являются функциональными группами краев чешуек и участков дефектов, восстанавливаются цинком и кислотообразующими C-H связями [92]. Маркировка дейтерием приводит к выводу, что образующийся водород восстанавливает функциональные группы по обе стороны углеродной решетки. Напротив, прямой контакт кетонов с цинком приводит к образованию связей C-H. Можно предположить, что селективный создание функциональных групп в местах дефектов, например, путем замены полярных кетонов на алкильные связи, может модулировать свойства rGO.

Предпринимаются попытки избирательно реагировать с функциональными группами GO. Было обнаружено, что эпоксидные группы, которые расположены в базальной плоскости, предпочтительно восстанавливаются с использованием комбинации In/InCl [93]. С помощью такого метода можно увеличить количество  $\pi$ -системы GO, а остаточные функциональные группы делают продукт диспергируемым в растворителях. Однако деоксигенирование также частично сопровождается расщеплением гидроксильных групп, а также металла могут быть введены примеси. Также сообщалось о прямой реакции аминов с оксидом графита и GO, соответственно, и этот подход приводит к получению частично восстановленных и функционализированных материалов [94, 95]. Хотя продукты диспергируются в органических растворителях, таких как тетрагидрофуран, и, хотя их можно смешивать с полимерами, тип связывания аминов с GO можно только предположить и функционализировать полярные края дефекта сайты могут играть решающую роль. Можно ожидать, что кетоны по краям образуют гидразоны. Следуя этому подходу,

обработанный стеариламином GO был включен в состав композиционных материалов со стиролом [96].

Этилендиамин и GO также могут вступать в реакцию друг с другом и образовывать частично восстановленный GO в виде гидрогеля. В результате сублимационной сушки получается пористый материал, не содержащий растворителей, который может быть дополнительно обработан микроволновым облучением с образованием гидрогеля плотностью всего 3 мг /  $\text{cm}^3$ . Гидрогель обладает способностью полностью восстанавливать объем после 90% сжатия. В нескольких обзорных статьях обобщены подходы к функционализированному и диспергируемому GO и rGO [37, 49, 97-99]. Как описано в последнем примере, эти материалы обладают отличными свойствами по сравнению с синтезированным GO.

Также наночастицы (NPs) могут быть сформированы и нанесены на листы GO и rGO, соответственно, для формирования композитов металл-графен [100]. При типичном подходе к композитам GO диспергируется в этиленгликоле вместе с, например,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  или  $\text{RuCl}_3$  и после нагревания смеси при 130°C продукт изолируется и тестируется в приложениях. Электрокатализическая активность этих композитов полезна для окисления метанола [100]. Наночастицы обычно имеют диаметр менее 10 нм. Таким образом, связывание ионов Fe с GO было облегчено для получения магнитных  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  частиц, которые связаны с GO, с использованием  $\text{NH}_4\text{OH}$  для получения гибрида rGO (Рисунок 11) [101]. Эти диспергированные материалы GO/NP могут притягиваться магнитом, как показано на рисунке 11(c).

Однако возникают важные вопросы о механизме связывания и роста частиц. Взаимодействие между rGO и металлической частицей остается неопределенным. Частицы могут быть связаны нековалентно или, альтернативно, может образовываться связь металл-углерод. Остаточные кислородные фрагменты rGO также могут образовывать связи металл-O-C. Можно предположить, что дефекты играют решающую роль в этих подходах

влажной химии для закрепления NP или ограничения роста NP

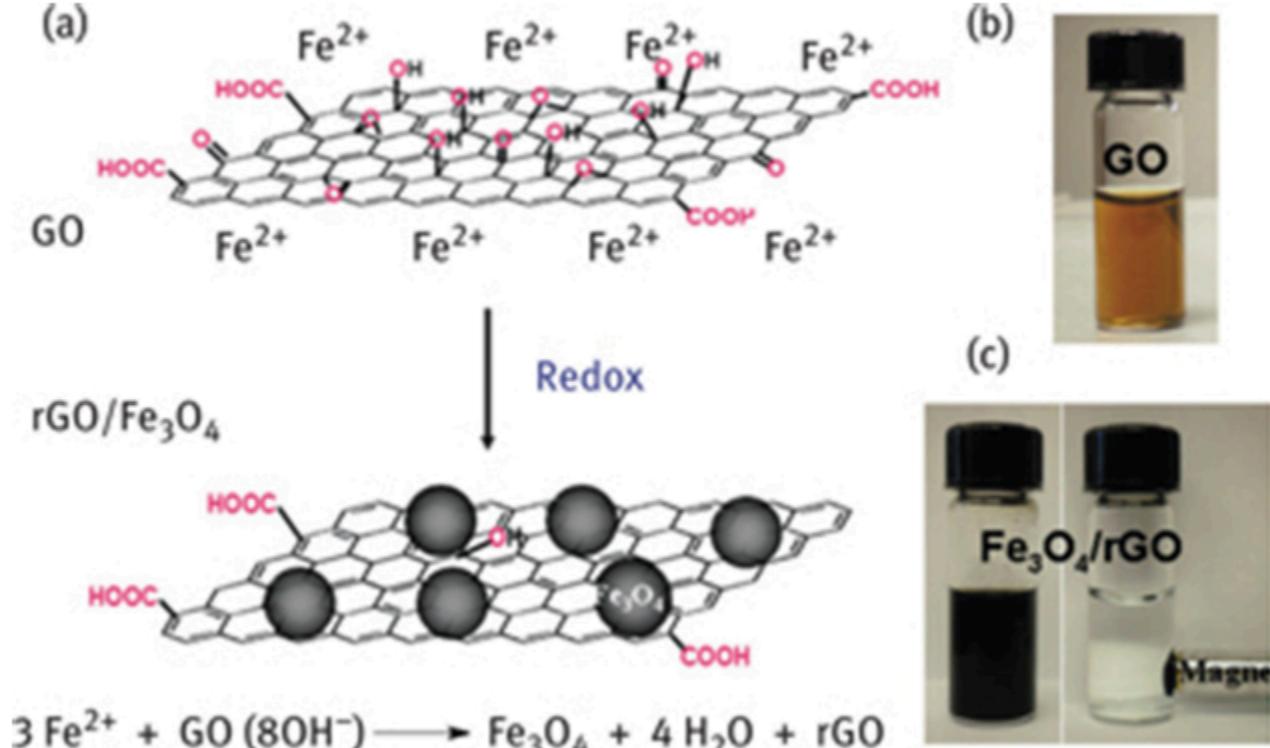


Рисунок 11: (а) Функционализируется с помощью NPS. Например, магнитные  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPS получают окислительно-восстановительной реакцией.  $\text{Fe}^{2+}$  ионы адсорбируются на GO, и NPS образуются в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  при  $\text{pH}=9$ . (б) дисперсия GO. (с) изображение дисперсия после окислительно-восстановительной реакции. Воспроизведено по ссылке [101] с разрешения Королевского химического общества.

Краевые группы, такие как кетоны или карбоксильные группы, GO могут использоваться для реакций функционализации [49, 102]. В большинстве подходов к химической функционализации используются протоколы, подходящие для реакций с карбоксильными группами, которые активируются и впоследствии превращаются в сложные эфиры или амиды [103-105]. Сообщалось об активаторах карбоновых кислот, таких как  $\text{SOCl}_2$  или карбодиимиды. Особенно о реакции  $\text{SOCl}_2$  со спиртами, образующей в конечном итоге нестабильные связи C-Cl на поверхности в соответствии с  $S_N1$  механизмом могут быть параллельной реакцией, которую нельзя исключить в большинстве подходов (рисунок 12).

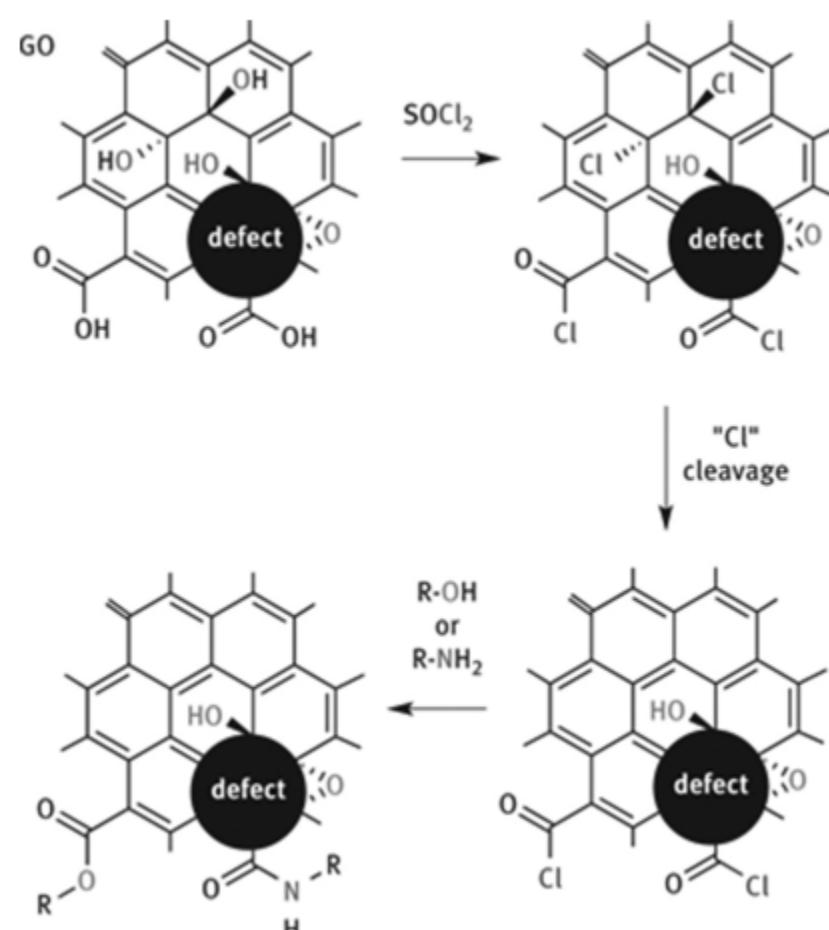


Рисунок 12: Функционализация GO на карбоновых кислотах, расположенных по краям чешуек или в местах дефектов. Активация карбоновой кислоты, содержащие тионилхлорид, также могут активировать поверхностные OH-группы и вызывать элиминацию или другие побочные реакции. Кислотные хлорофиллы риды впоследствии могут вступать в реакцию со спиртом или аминами.

После активации карбоновых кислот добавляют спирты или амины с образованием сложных эфиров и амидов (рис. 12). Хотя этот подход многократно упрощен, количественная оценка точной концентрации ковалентных связей остается сложной задачей. Более того, в рентгеновской фотоэлектронике трудно провести различие между карбонильными и карбоксильными группами. Спектры XPS и, следовательно, количественное определение сложноэфирных групп и амидов, соответственно, остаются сложными. Хотя вполне вероятно, что реакции могут происходить только в местах дефектов, точное доказательство локализации остается сложной задачей.

## 7.2 Соображения об образовании углерод-углеродных связей.

также сообщалось, что могут образовываться связи C-C из добавок к углеродному каркасу GO. Это подход облегчается тем, что примерно 50% атомов C в GO являются sp<sup>2</sup>-гибридизированными. Образование C-C sp<sup>2</sup> связи на поверхности графена крайне необходимы для синтеза молекуллярных структур, как показано на Рисунок 13.

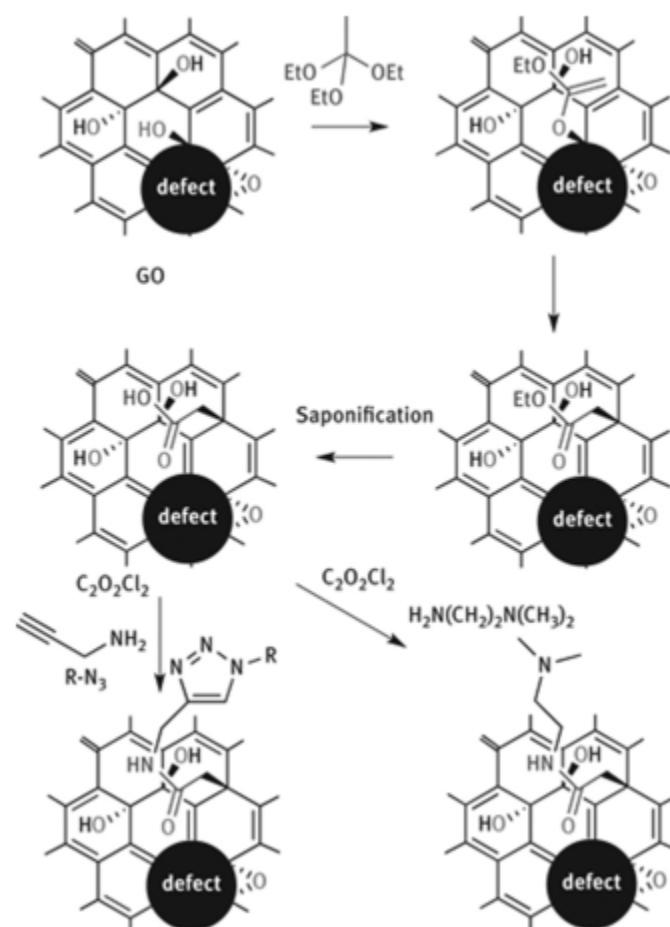


Рисунок 13: Иллюстрация реакции гидроксильных групп GO с образованием связей С–С путем перегруппировки Джонсона–Клейзена. Полученный сложный эфир может быть омылен, активирован и подвергается амидированию различными аминами, включая пропагиламин который в дальнейшем может быть использован для алкин–азидных реакций. Сообщалось о добавлении различных групп к фрагментам этиленгликоля или сульфонатных групп. Концевые амины также можно протонировать с получением подходящих положительно заряженных производных для послойной сборки [113].

Сообщалось об одном подходе к образованию связи С–С в GO с использованием частично восстановленного GO, и целью было получение растворимого графена. Концепция предполагает увеличение  $\pi$ -системы за счет частичного раскисления, с последующим добавлением соли арилдиазония, которая также содержит сульфоновокислотную группу, для обеспечения растворимости в воде [106]. Хотя такой подход привлекателен и были получены черные дисперсии, важнейшие вопросы в то время могли не решаться. Количественная оценка дефектов и определение степеней функциональности оптимизация остались без внимания. Более того, вполне вероятно, что ариловые эфирные группы могут образовываться в результате реакции соли арилдиазония и остаточных гидроксильных групп на поверхности или по краям [107]. Образование эфира с OH-группами на краях дефектов может быть даже основной реакцией, а образование связи С–С могло быть побочной реакцией. Было продемонстрировано, что края графеновых чешуек более реакционноспособны, чем основная графеновая плоскость, эффект, который недостаточно изучен для GO или rGO [108]. Более того, известна адсорбция солей арилдиазония на углеродных поверхностях, и такая дополнительная адсорбция также изменяет свойства поверхности [109]. Сообщается также о реакции образования углерод–нуклеофилов или связи С–С путем реакций перегруппировки [110–112]. Как правило, получаются черные дисперсии, которые свидетельствуют о деоксигенации поверхности вместо этого функционализации. Можно ожидать, что добавление любого дополнения к  $\pi$ -системе GO скорее

*of* приведет к получению более светлого материала, чем более темного. Так или иначе, было продемонстрировано, что растворимый дефектный графен может быть получен, например, химическим подходом с использованием реакций перегруппировки, основанных на реакции Клейзена, как

проиллюстрировано на рисунке 13 подходом Джонсона–Клейзена [113, 114].

*иwer* Триэтилортоацетат активируется кислотой, а затем спиртовая группа GO сначала образует связь С–О.

Эфирная связь затем образуется после расщепления этанолом и образования двойной связи С=С. Во втором

*Валле* *стадия а* [3,0] сигнатропная перегруппировка происходит, если двойная связь С=С углеродного каркаса была правильной конформацией. Впоследствии в основных условиях образуются карбоновые кислоты, как показано на рисунке 13.

Однако также могут возникать побочные реакции, поскольку некоторые карбоновые кислоты также могут образовываться при плоских дефектах без основные условия и влияние функциональных групп в дефектных участках на протокол этой реакции неясны.

*der* Тем не менее, можно продемонстрировать, что могут образовываться карбоновые кислоты и что продукт восстановления образует стабильные дисперсии в воде. Более того, измерения рентгеновской дифракции указывают на увеличенное расстояние между слоями

плотность в пленках хлопьев, в отличие от синтезированного GO. Поверхностные свойства GO могут быть значительно изменены этот подход (рисунок 13). Сообщалось об образовании ряда амидных связей в качестве якоря для богатых углеродом

*o* молекулы или молекулы с тройными связями. Тройные связи были даже дополнительно использованы для проведения реакций щелчка, чтобы *Автор:* функционализировать поверхность. Однако, с точки зрения органической химии, доказать это представляется иллюзорным

прямое образование связи между одним  $sp^2$ -C-атомом углеродного

каркаса и C-атомом аддендента.  $sp^2$

Таким образом, необходимо разработать или усовершенствовать аналитические инструменты для

количественного определения количества образующихся связей С–С и

оценить региохимию.

*allyg* Желательно различать функционализацию края, адсорбцию и функционализацию на неповрежденном углеродном каркасе. В химии GO преобладают внутренние свойства GO, а функционализация в основном основана на образовании связи С–О. В отличие от этого, химия графена концентрируется на связи С–С.

формирование. Таким образом, эти два мира сливаются с образованием связей С–С в GO. Преодоление структурных дефектов в GO возможно, приведет к получению производных графена, которые невозможно отличить от производных, полученных непосредственно из графена.

## 8 Контролируемая оксофункционализация графена

Традиционные подходы к функционализации GO не учитывают реакционную способность дефектов в плоскости. Недавние исследования взгляды с акцентом на этот тип химии можно найти в литературе [7, 37, 56, 80-84]. Хорошо известная реакция протоколы часто применяются на ходу, и успешность реакции оценивается путем анализа, например, эффективности в приложениях или стабильности дисперсий. GO и rGO уже хорошо зарекомендовали себя во многих приложениях; однако остается иллюзорным найти отношения свойств структуры, не зная используемой структуры. Этот недостаток знаний препятствует дальнейшему развитию, но преодоление этой проблемы с помощью контролируемой химии позволит еще больше расширить области применения.

Нестабильность углеродного каркаса GO и охоГ1 во время реакций является важной проблемой, и термодинамически может образовываться очень стабильная CO<sub>2</sub> молекула, приводящая к неопределенной структуре. Нестабильный исходный материал исключил бы дальнейшую функционализацию контролируемым способом. Таким образом, установление контролируемого химического состава охоГ1 требует ответов на те вопросы стабильности, которые приведены в следующих разделах.

### 8.1 Стабильность GO

Бем и Шольц исследовали термическое разложение GO и обнаружили большие вариации [27]. Примеси и соли металлов могут резко снизить термостойкость. Основная потеря веса из-за разложения температура нагретых образцов GO (полученных окислением перманганатом) составляет примерно от 180 °C до 200 °C. Разложение может продолжаться и усиливается примесями калия и даже взрывным разложением реакции были описаны [115-117].

TGA может определять основную температуру разложения GO, определяемую по потере веса. Сопоставление TGA с масс-спектрометром позволяет идентифицировать выделяющиеся газы. Адсорбированная вода выделяется при температуре до 120°C с последующим образованием CO<sub>2</sub>. Основная потеря веса происходит при температуре около 180°C. Однако для приготовления GO с дефектами решетки в процентах начинается уже при температуре 45 °C. Эта информация изменение было обнаружено путем нанесения пленок GO на ZnSe с последующей температурно-зависимой инфракрасной спектроскопией. В контрастный охоГ1 с 0,3% дефектов в среднем более стабилен, как описано ниже [118]. Спектры, измеренные в режим пропускания на ZnSe между 25 °C и 150 °C, показывают новое поглощение при 2336 см<sup>-1</sup>, которое может быть связано

CO<sub>2</sub> захваченный между слоями с максимальной интенсивностью при 120 °C. Образовавшийся CO<sub>2</sub>

образует пузырьки нанометрового размера, которые были визуализированы на пленках GO во время отжига с использованием ACM. Сигнал CO<sub>2</sub> показывает разложение GO с углеродной решеткой в качестве источника углерода. Улавливание CO<sub>2</sub> предотвращает обнаружение с помощью МС в термогравиметрическом эксперименте [118]. CO<sub>2</sub> Концентрация может быть определена, и результаты свидетельствуют о том, что каждые 2 нм образуется одна CO<sub>2</sub> молекула. Более того, роль воды в процессе декарбоксилирования GO была исследована с помощью маркировки воды 18O. Действительно, 18O включен в evolving CO<sub>2</sub> что могло бы быть обнаружено с помощью MS. Этот результат может быть объяснен химией карбонила путем образования гидратов из кетонов карбоновые кислоты.

или

Димиев и др. описали отсутствие стабильности GO. Первичный оксид графита, тип оксида графита, который

был обработан спиртами вместо воды во время обработки, как было описано, содержит циклические сульфатоорганические группы которые гидролизуются при воздействии воды. Более того, было определено, что существует примерно одна карбонильная группа на 10-12 атомов углерода. Такое большое количество карбонильных групп может происходить только из функциональных групп на края дефектов, и не только функциональных групп, края чешуек диаметром в несколько микрометров. Далее было определено, что примерно одна молекула CO<sub>2</sub> образуется на 35-55 атомах углерода во время

синтеза. Образование CO<sub>2</sub> и карбонильных групп в углеродной решетке требует

разрыв связей C-C [66]. Димиев и др. предложили механизм образования CO<sub>2</sub>, который происходит из

углеродной решетки GO. Механизм показан на рисунке 14, начиная с вицинальных диолов 1. Реакция диолов

Добавление гидроксида вызывает расщепление связей C-C (2, 3), и дальнейшая обработка основанием может привести к образованию карбоновых кислот способствует образованию CO<sub>2</sub> (8-10). Затем углеродная решетка может быть дополнительно разрушена в результате последующих реакций.

Разложение GO может привести к образованию кислых функциональных групп, и кислотность обычного GO описывается как проиллюстрировано реакцией от 2 до 7. Таким образом, Димиев предложил новую модель динамической структуры GO

et al. это также объясняет происхождение кислотности GO, принимая во внимание деградацию углеродной решетки в сторону

гуминовой кислоты [119]. Было дополнительно продемонстрировано, что эта нестабильность GO по отношению

к обработке основой приводит о к окислительным повреждениям, которые образуются при травлении хлопьев

GO. Процесс разрушения хлопьев при нанесении основы

Обработка показана на рисунке 14.

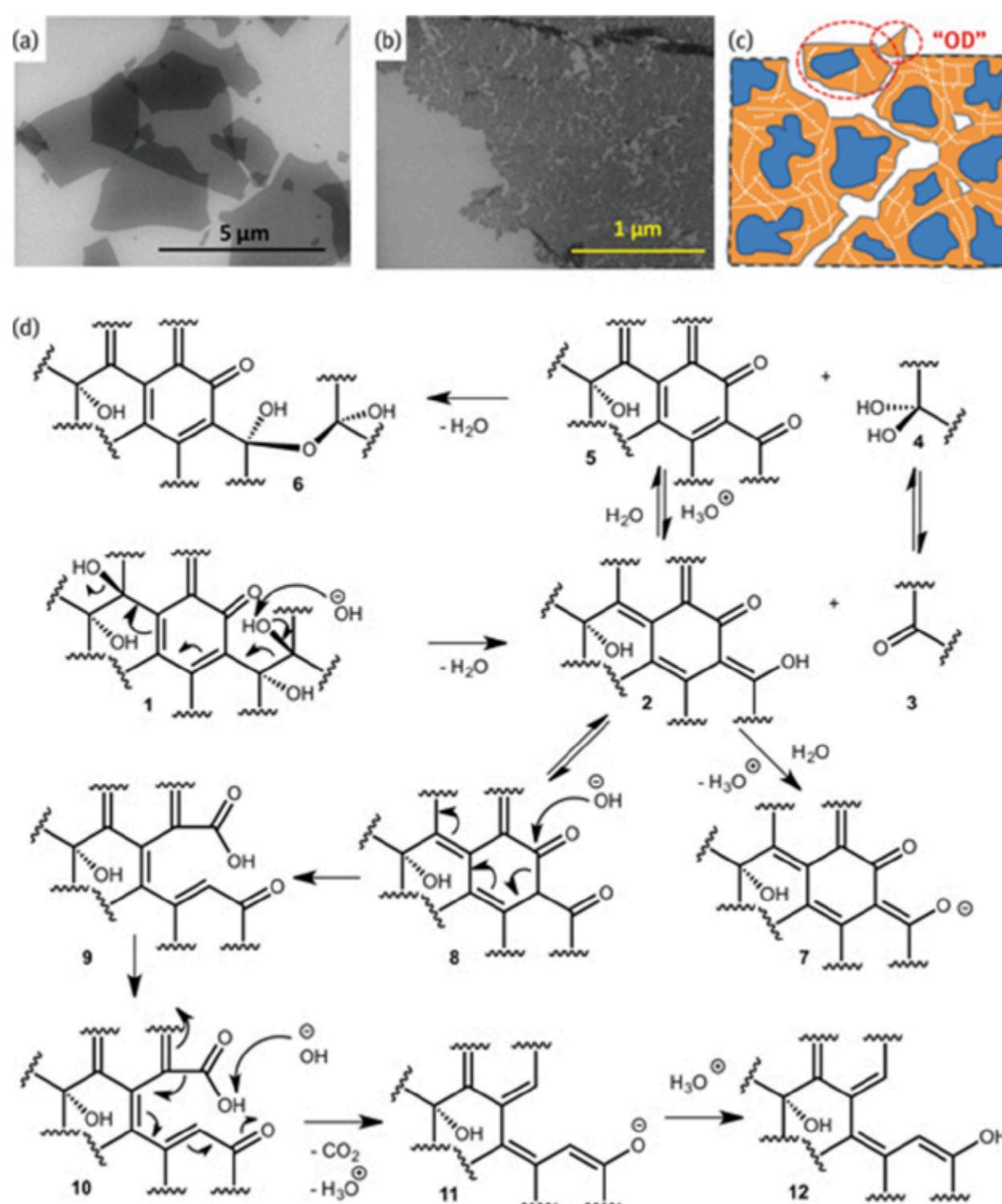


Рисунок 14: (а) Изображение чешуек ГО с гладкими краями под сканирующим электронным микроскопом (РЭМ). (б) РЭМ-изображение основы- обработанные хлопья ГО, которые начинают распадаться, образуя окислительные отложения. (с) Схематическая модель распада хлопьев ГО. Перепечатано по ссылке [120]. Авторское право 2015. С разрешения Elsevier. (д) Предлагаемые схемы реакции для разложение ГО водой и основанием [66, 119, 120].

Химические реакции обычно протекают за счет преодоления активационного барьера. Эти условия реакции не должно быть слишком жестким; в противном случае углеродный каркас разрушается. Следовательно, необходимо разработать синтетические протоколы, которые позволяют трансформировать функциональные группы, сохраняя целостность углеродной решетки.

## 8.2 Стабильность Оxo-G<sub>1</sub>

Оxo-G<sub>1</sub> имеет мало дефектов, по крайней мере, менее 1%. Было обнаружено, что термическая стабильность выше, чем у GO. Однако, поскольку углеродный каркас оxo-G<sub>1</sub> был менее поврежден протоколом окисления, чем GO, SRS можно использовать для более точного определения термической стабильности углеродного каркаса.

Таким образом, был проведен SRS на термически обработанных и впоследствии химически восстановленных пленках хлопьев, и определена термическая стабильность σ-каркаса C-атомов до 100°C (рисунок 15(a)). График  $I_D / I_G$  Соотношения зависимости от  $\Gamma_{2D}$  на рисунке 15(b) показана термостабильность. Значения  $\Gamma_{2D}$  находятся в диапазоне от 60 до 70 см<sup>-1</sup> и остаются  $\Gamma_{2D}$  почти постоянными вплоть до 100°C. Нагрев оxo-G<sub>1</sub> до 150°C и последующее восстановление выявляют разложение G<sub>1</sub> углеродного каркаса. Обнаруженные значения  $\Gamma_{2D}$  составляют от 90 до 300 см<sup>-1</sup>. Наихудшее качество термически обработанный оxo-G<sub>1</sub> измеряется для образцов, нагретых до 500 °C. Этот тип графена, который лучше называть “термически” обработанный оxo-G<sub>1</sub> является аморфным, и 2D-пик с трудом обнаруживается при  $\Gamma_{2D} = 300$  см<sup>-1</sup>. Термическая обработка из оxo-G<sub>1</sub> обнаружено, что температура до 1000 °C частично повышает качество углеродной решетки. Однако первоначальное качество не восстанавливается, как определено SRS.  $\Gamma_{2D}$  значения находятся в диапазоне от 90 до 190 см<sup>-1</sup> и не достигают минимума значения 60-70 см<sup>-1</sup> определены без термической обработки (рисунок 15(b)).

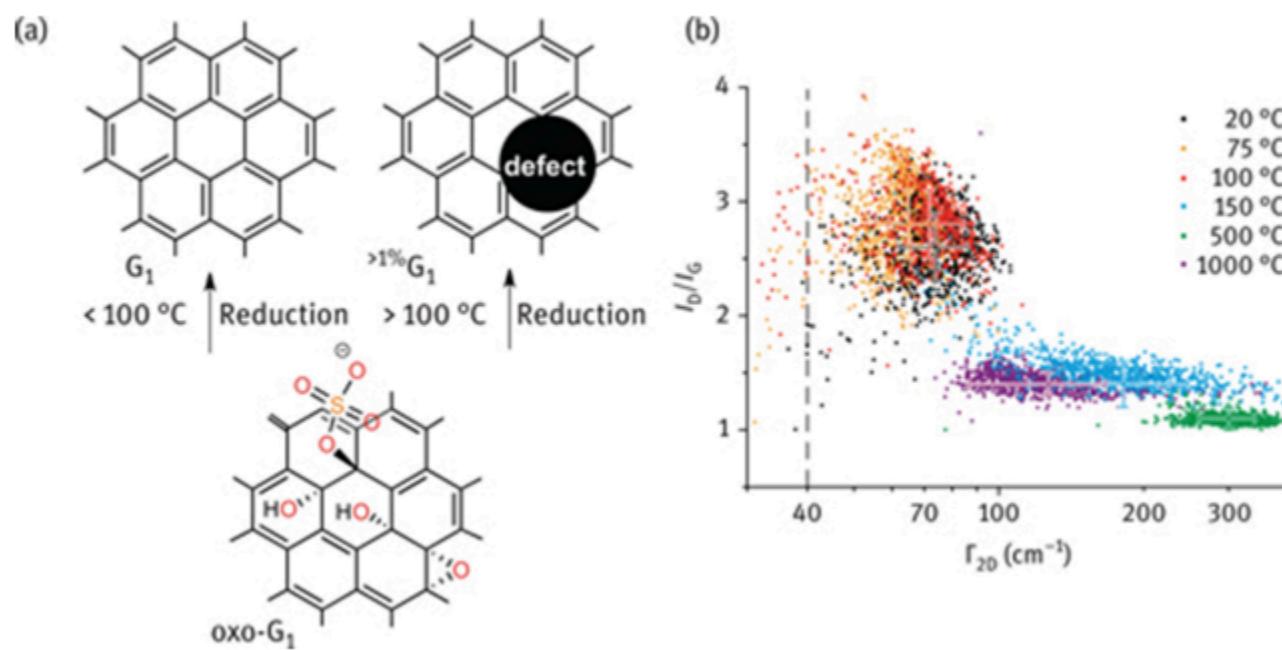


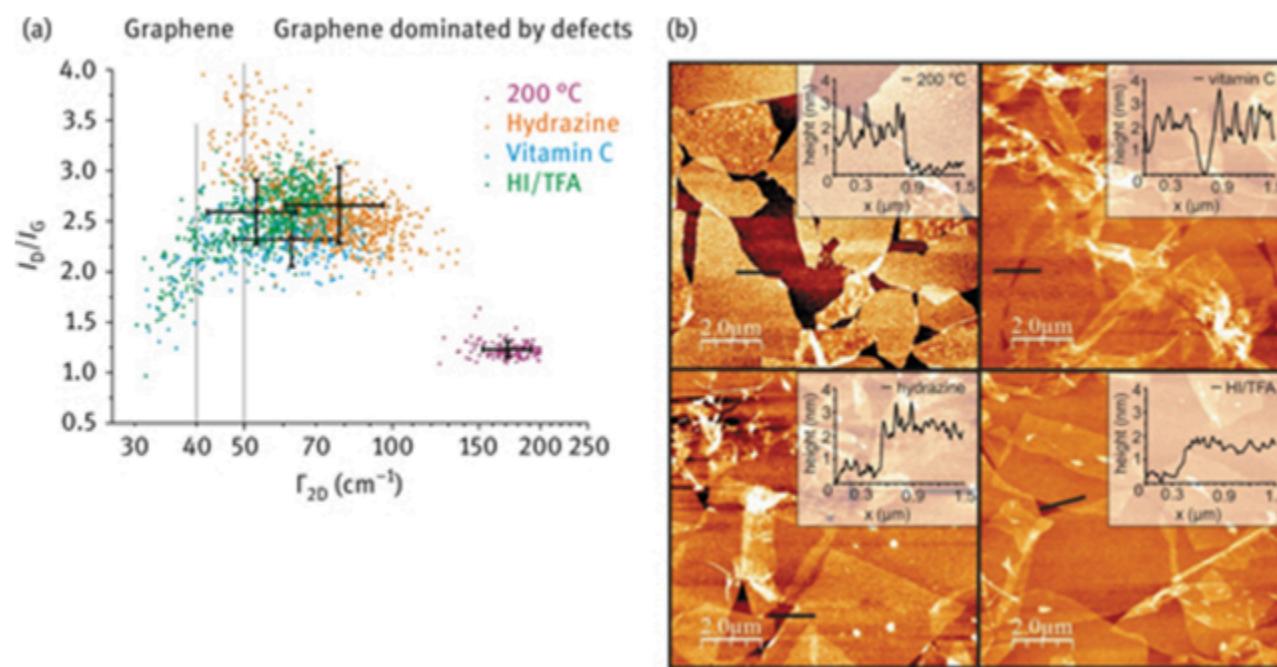
Рисунок 15: (а) Углеродный каркас охоГ1 термически стабилен до 100 °C, но он нестабилен при более высоких температурах G<sub>1</sub> [121]. (б) SRS графена, полученного из охоГ1.

Можно сделать вывод, что углеродный каркас охоГ1 достаточно стабилен для химических реакций. Однако, G<sub>1</sub> следует иметь в виду, что химические вещества могут снижать термическую стабильность углеродного каркаса. Этот вопрос обсуждается и иллюстрируется в разделе о синтетических модификациях ниже.

### 8.3 Восстановление ОхоГ<sub>1</sub>,

SRS также может количественно оценить эффективность восстановителей в отношении восстановления охоГ1 до графена, поскольку плотность дефектов находится в пределах чувствительности рамановской спектроскопии [122]. В случае GO, если исключить дефекты SRS, успешность восстановления определяется количественно с помощью соотношения C / O, определяемого XPS или электрическим измерения электропроводности пленок из хлопьев [123, 124]. Последние методы должны использоваться для rGO с дефектами составляющими несколько процентов. Однако при концентрациях дефектов намного ниже 1% что касается охоГ1, загрязнения могут повлиять на результаты XPS, и SRS полезен.

Качество получаемого графена из охоГ1 можно определить с помощью SRS и графиков G<sub>1</sub>  $I_D / I_G$  против.  $\Gamma_{2D}$  значения иллюстрируют результаты для четырех методов восстановления (рисунок 16(а)). Выявленный наиболее эффективный метод - это смесь HI и TFA. Немного менее эффективный AS (витамин С) также может производить графен высокого качества. Однако, как показывают изображения ACM, на поверхности остается много AS, адсорбированного (рисунок 16(б)). Пары гидразина, который часто используется в литературе для получения rGO, является менее эффективным, а термическая обработка образует охоГ1 графен худшего качества. Последним методом получен аморфный графен, в котором преобладают дефектные участки. Таким образом, эффективность восстановителей оценивается как HI / TFA > AS > гидразин > 200 °C [122].



графен из охоГ1, полученный после термического восстановления или восстановления витамином С (аскорбиновой кислотой (AS)), гидразином или G<sub>1</sub>. Рисунок

16: (а) Статистический рамановский анализ графена из охоГ1 с использованием различных восстановителей. (б) ACM-изображения G<sub>1</sub> HI/TFA [122].

Ограничено ли качество получаемого графена эффективностью восстановителя или качеством охоГ1? Описанное выше исследование демонстрирует влияние различных восстановителей на качество графен; таким образом, восстановитель является пределом. Однако качество графена также должно быть ограничено плоскостными дефектами охоГ1. ОхоГ1 обычно наносится на подложку Si/300 нм SiO<sub>2</sub>, например, методом Ленгмюра–Г1 Г1 Блоджетт. После нанесения пленка хлопьев охоГ1 восстановитель может получить доступ только к верхней поверхности охоГ1. Нижняя сторона заблокирована подложкой [64]. ОхоГ1

E

поэтому поместили на водную подфазу восстановитель, подобный тому, который был помещен в подфазу, чтобы обеспечить что восстановитель имеет доступ к нижней стороне хлопьев охоГ<sub>1</sub> (рисунок 17). G<sub>1</sub>

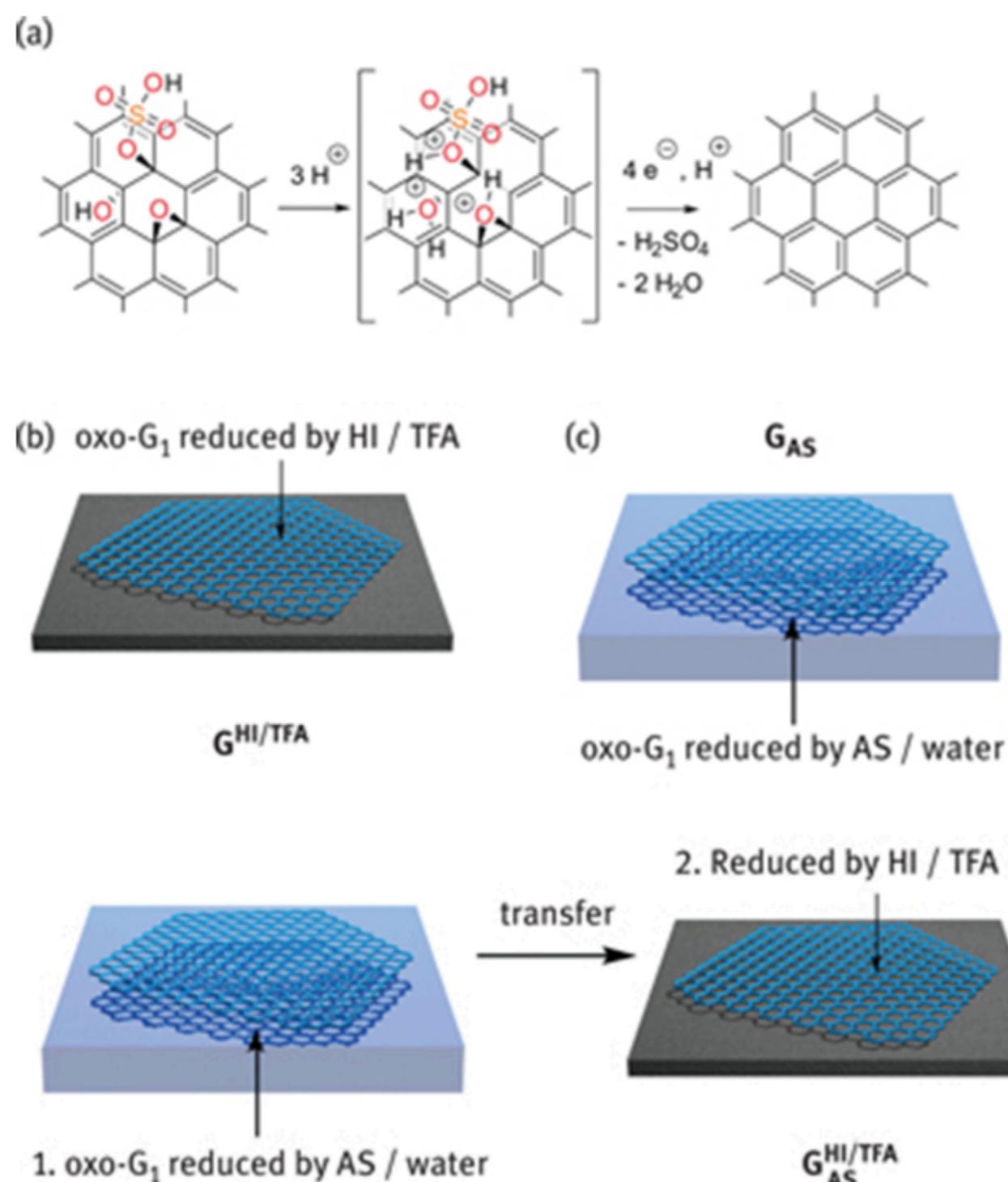


Рисунок 17: (а) Механизм восстановления *oxo*-G<sub>1</sub> с помощью донора электронов, такого как иодид и сильная кислота. Последовательные стадии протонирования и переноса электронов удаляют функциональные группы кислорода с образованием графена на подложке. (б) восстанавливается Et o(*oxo*-G<sub>1</sub> на субстрате парами HI/TFA (GHI/TFA), (с) восстанавливается AS из восстановительной подфазы путем сочетания обоих методов сокращения G<sub>AS</sub><sup>HI/TFA</sup>) [64]. G<sub>AS</sub> и (д) уменьшенный

размеры меньше

Теперь уменьшение также обеспечивается с нижней стороны. Поверхность становится серой через несколько минут, и графен начинает образовываться и плавает в водной субфазе. После переноса этого графена на подложку допускается количественная оценка эффективности восстановления с помощью SRS. Графен, полученный после подфазы восстановление может быть дополнительно восстановлено с помощью HI / TFA. Сравненные результаты показывают, что прямое восстановление охоГ<sub>1</sub> G<sub>1</sub> на подложке без восстановителя в подфазе является наиболее эффективным. Двухступенчатое восстановление процесс с восстановителем в подфазе с последующим восстановлением HI/TFA менее эффективен. Эти результаты могут указывать на препятствие реакционным путям, ведущим к образованию графена, путем адсорбции нереактивных частиц.

Был разработан механизм сокращения каждого второй атом углерода из *oxo*-G<sub>1</sub> sp<sup>3</sup> *oxo*-G<sub>1</sub>, пренебрегая эффектами из-за дефектов. Около ev- является sp<sup>3</sup>-гибридизированным (гидроксильные, эпоксидные и сульфатоорганические группы) и есть

остаточная π-система. Функциональные группы могут протонироваться кислотой с образованием ионов оксония. Можно предположить, что сродство к электрону *oxo*-G<sub>1</sub> (π-система) увеличивается при протонировании, способствуя переносу электронов

Йодид. Впоследствии вода и серная кислота расщепляются с образованием

графена (рисунок 17(а)). Поскольку охоГ<sub>1</sub> G<sub>1</sub> является двумерным материалом, электроны могут передаваться в π-систему с верхней стороны. Расщепление функциональных групп

нижней стороне может способствовать протонирование оксогрупп между подложкой и поверхностью. охоГ<sub>1</sub> как следствие отскока протонов от краев чешуек. Можно

сделать вывод, что восстановление охоГ<sub>1</sub> ограничено -G<sub>1</sub>

скорее внутренним использованием системы мощных восстановителей, такой как HI / TFA , чем восстановителем [64].

тот же самый

#### 8.4 Синтетическая модификация ОхоГ<sub>1</sub>

Функционализация графена приводит к получению новых производных графена, а также к модификации охоГ<sub>1</sub> . текущее состояние функционализации кратко представлено ниже. Полный контроль над типом и плотностью

функциональные группы, а также их превращение еще не полностью разработаны, поскольку область контролируемой химии оксофункционализации графена - очень молодая дисциплина. Гидроксильные, эпоксидные и сульфатоорганические группы охоГ1 являются основными функциональными группами в дополнение к  $sp^2$ -углероду. Размер хлопьев указан в микрометровом масштабе.  $sp^2$  и, следовательно, края играют второстепенную роль. Плотность дефектов в плоскости составляет в среднем около 0,3%, и, следовательно, края дефекты также должны играть второстепенную роль.

Целостность углеродного каркаса при химических реакциях необходима для разработки нового препарата протоколы, позволяющие избежать разрыва углеродного каркаса [126]. Было продемонстрировано, что функциональные группы охоГ1, такие как эпоксидные, гидроксильные и органосульфатные, стабильны в водном растворе HCl при pH около 1 G<sub>1</sub> при 10°C (рисунок 18). Но при температуре 40°C сульфатоорганические группы расщепляются, в то время как гидроксильные и эпоксидные группы остаются химически связанными.

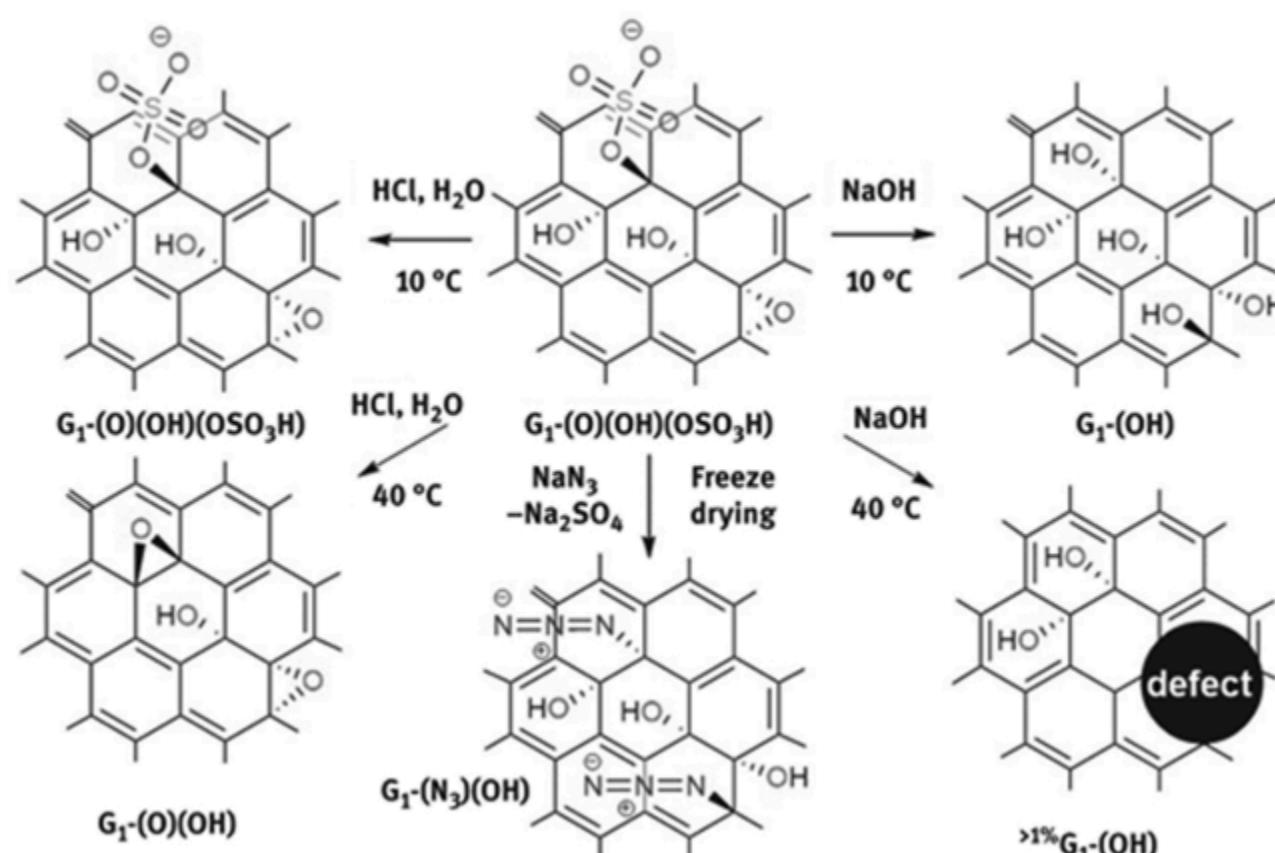


Рисунок 18: Иллюстрация реакционной способности охоГ1. Показана реакционная способность при 10°C и 40°C, соответственно, при обработке HCl или NaOH. Также возможно замещение органосульфата азидом при контролируемых условиях реакции [125].

GO разлагается путем обработки основанием, как описано выше. Таким образом, химическая реакционная способность охоГ1 по отношению к гидроксиду натрия представлял интерес. Было обнаружено, что условия реакции можно регулировать для расщепления органосульфата и, возможно, также эпоксидные группы в диолы при обработке гидроксидом при 10 °C. SRS доказывает, что углеродный каркас остается стабильным в этих условиях реакции. Напротив, обработка охоГ1 гидроксидом натрия G<sub>1</sub> at 40 °C не только расщепляет функциональные группы, но также разрушает углеродный каркас и, следовательно, вводит необратимые дефекты углеродного каркаса (рисунок 18). SRS указывает на разрыв за счет увеличения  $\Gamma_{2D}$ . От 72 до 120 cm<sup>-1</sup> Можно сделать вывод, что условия реакции должны хорошо контролироваться, чтобы обеспечить химический состав вкл. поверхность графена, что приводит к появлению новых производных графена. В том, что многие производные, такие как можно получить гидроксилированный графен (G1-OH). G<sub>1</sub>

Была исследована реакционная способность органосульфатной группы охоГ1, и было обнаружено, что азидные группы может быть введен путем замещения органосульфата. Эта реакция замещения остается термически нестабильной

можно g  
= 18) [125]. Образование углерод–азотных связей может быть доказано с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), TGA в сочетании с MS, элементным анализом и спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР) 15N измеряется в твердом состоянии. Азид преимущественно расположен на поверхности охоГ1, а не по краям. Колебание азида при растяжении C–N было обнаружено при 2,123 см<sup>-1</sup> и сдвинуто на 11 см<sup>-1</sup> при связывании 15N14N2 с углеродным каркасом (рисунок 19(a)). Замещение органосульфата также было обозначено TGA (рисунок 19(b)). Стадия снижения веса при 200–300°C обнаружена только для охоГ1, но не для заменяющего продукта. разложение азида было обозначено сигналом m/z 29, который связан с образованием 15N14N (рисунок 19(b)). Более того, сульфат, расщепленный влажным химическим путем, может быть идентифицирован по осаждению BaSO<sub>4</sub>.

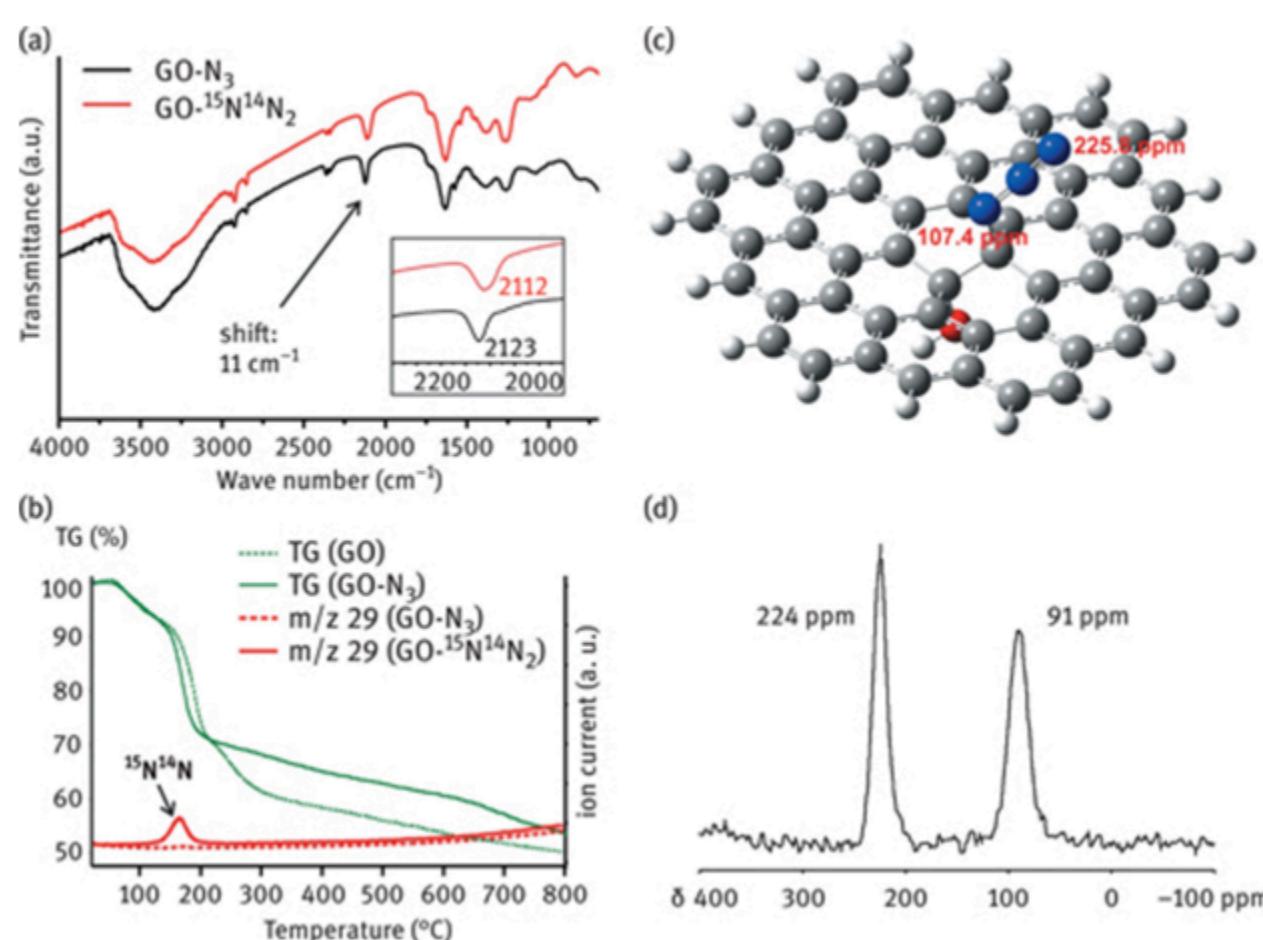


Рисунок 19: (а) Инфракрасные спектры GO-N3 и GO- $^{15}\text{N}^{14}\text{N}_2$  (здесь GO - охоГ1). (б) TGA GO and GO- $^{15}\text{N}^{14}\text{N}_2$ , m/z 29 из G<sub>1</sub>, GO-N3 и GO- $^{15}\text{N}^{14}\text{N}_2$ . (с) упрощенная модель GO-N3 с азидной и гидроксильной группами, соединенными с широтой углерода- изменение транс-конфигурации. Сдвиги  $^{15}\text{N}$  ЯМР рассчитаны методами ab initio (107,4 ppm и 225,8 ppm), (д) 15N ssNMR спектр вращения magic angle GO- $^{15}\text{N}^{14}\text{N}_2$  с двумя пиками (соотношение 1:1) [125].

Также ЯМР-спектроскопию в твердых веществах можно проводить на соединениях, меченные  $^{15}\text{N}$  (рисунок 19(д)). Два сигнала были обнаружены концентрации 107,4 и 225,8 частей на миллион, которые относятся к двум возможным состояниям связывания  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  (R- $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  или R<sub>14</sub>- $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ). Два сигнала также могут быть подтверждены расчетными прогнозами, основанными на методах ab initio (Рисунок 19(с)). Количественная оценка содержания N выявила одну азидную группу на каждые 30 атомов углерода. Азид группа в GO-N3 гидролитически стабильна до 60 °С, и, таким образом, GO-N3 можно ожидать в качестве подходящего предшественника для другие реакции, открывающие область химии азидов для материалов на основе графена. В другом подходе оксо-группы частично удаляются, при этом азидные группы остаются химически связанными, подход, который, если его завершить, приведет к получению азида графена [127].

Следующий пример демонстрирует молекулярную архитектуру на основе охоГ1 в качестве устройства памяти с плавающим затвором- G<sub>1</sub> тиски, работающие при исключительно низком напряжении З В (рисунок 20(е)) [128]. Синтез и характеристика более подробно описаны в этом примере, чтобы проиллюстрировать усилия, необходимые для доказательства предлагаемой структуры на сложной графеновой системе.

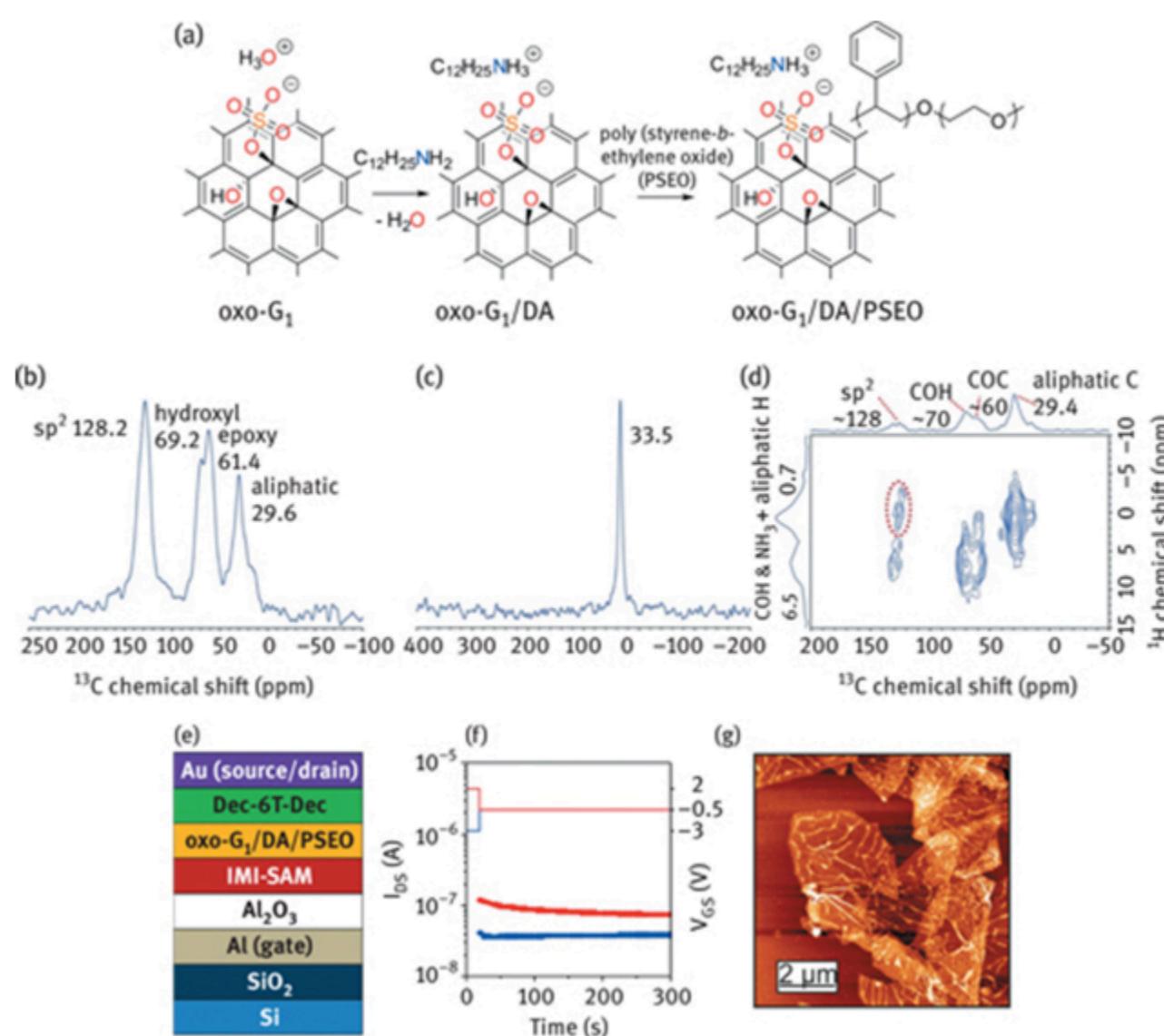


Рисунок 20: (а) Схема реакции, иллюстрирующая реакцию охоГ1 с додециламином (охоГ1/ДА) с последующим - G<sub>1</sub> ковалентная функционализация блоксополимера G1 /DA, (б) ЯМР 13С, (в) ЯМР 15N, (д) ЯМР корреляции 1Ч-13С. (е) Структура устройства памяти с плавающим затвором с использованием охоГ1 /DA/PSEO в качестве материала для накопления заряда. (ф) характеристика устройства; сигнал записи при -3 В, сигнал стирания при 2 В и G<sub>1</sub> считывание напряжения при -0,5 В. (г) ACM-изображение чешуек композита охоГ1/DA/PSEO [128].

Очень тонкий диэлектрик необходим для отделения слоя накопления заряда от затвора и полупроводника для обеспечения работы при низком напряжении. Используемый охоГ1 содержит эпоксидные и гидроксильные группы в дополнение к органосульфату Группы. Последние образуют комплексы с ионами гидрония, и около 50% С-атомов являются sp<sup>2</sup>-гибридизированными (рисунок sp<sup>2</sup> 20(а)). Титрование охоГ1 додециламином приводит к замене иона гидрония на DA и образованию электростатического соединения образуется комплекс DA, связанный с органосульфатом.

Этот охоГ1/ DA был тщательно проанализирован с помощью combustion EA (элементный анализ), TGA (термогравиметрический-ric-анализ) в сочетании с FTIR, GC и MS. Данные показали, что органосульфат и DA являются структурными мотивами. Анализ TGA показывает, что SO<sub>2</sub> происходит из органосульфата. Также могут быть обнаружены сигналы алкильных соединений. Более того, алкильные сигналы, идентифицированные с помощью TGA-FTIR, происходят от DA и могут быть обнаружены с помощью ГХ-МС анализа- sis в связи с идентификацией додециена, ожидаемого продукта элиминации DA. Кроме того, была проведена спецификация ssNMR- траскопия (рисунок 20 (б-д)). Комбинация ssNMR с расчетами ab initio доказывает, что алкиламмоний является единственным основным азотсодержащим веществом в структуре. Данные согласуются с предполагаемым электростатическим связыванием DA с органосульфатом. Далее было обнаружено, что алкильная цепь DA взаимодействует с π-системой, о чем свидетельствует 2D ssNMR, измеряющий корреляционные спектры 13C-1H (рис. 20(d)).

Отдельные слои комплекса охоГ1/DA растворимы в THF (тетрагидрофуране) и поэтому могут быть смешаны с растворимыми полимерами. Здесь использовался блочный PSEO. Таким образом, хлопья охоГ1/DA становятся нековалентно функциональными и образуют композит охоГ1/DA/PSEO. Изображение ACM на рисунке 20(g) подтверждает отсутствие свободных полимерных частиц. TGA дает дополнительные доказательства разложения адсорбированного полимера примерно при 450 ° С, и можно отследить сигналы FTIR, исходящие от арильных групп. Блок-сополимер выполняет функцию диэлектрика слой толщиной всего 1-2 нм с каждой стороны чешуек. Композит охоГ1 /DA/PSEO также является материалом для накопления заряда и обеспечивает функцию запоминающего устройства с плавающим затвором. На основе имидазолия самосборный монослой обеспечивает нанесение слоя накопления заряда и эффективную изоляцию субстрата (Рисунок 20(e)). В качестве полупроводника используется производное секститиофена. Напряжение на затворе -3 В достаточно для введения носителей заряда, и носители заряда могут быть удалены при + 2 В. Таким образом, информация может быть сохранена, а ток может быть "считан" при -0,5 В (рисунок 20(f)). Контрольные эксперименты показывают, что запоминающее устройство, работающее при 3 V может быть сконструировано только с использованием определенного соединения охоГ1 / DA/ PSEO. Другие предшественники или менее определенные все системы выходят из строя, например, охоГ1, охоГ1 / DA, неисправный GO, неисправный GO, смешанный с DA и PSEO, или эталонный системы с превышением PSEO. Другие примеры, которые касаются процессов самосборки и изготовление устройства благодаря увеличенной производительности можно найти в литературе [129-131].

## 9 выводы

- B** классические дисциплины органической химии и материаловедения тесно связаны с проводящей химией графена. В то время как функционализация C<sub>60</sub> проверяется молекулярным анализом, для функционализации графена требуется новые методы. Особенно для функционализации графена, начиная с графита с помощью оксоподавителей, требуется хорошо контролируемые условия реакции, позволяющие избежать чрезмерного окисления и разрушения углеродного каркаса. Избегая плоскостных дефектов решетки, можно исследовать реакционную способность функциональных групп на базовой плоскости и провести первые экспериментальные исследования результаты обобщены в этой главе. Были разработаны аналитические инструменты для определения условий реакции и их влияния на целостность углеродного каркаса. Введенные функциональные группы могут быть проанализированы, например, методом FTIR, EA, TGA в сочетании с FTIR, MS или GC-MS. В отличие от углеродных нанотрубок, которые загрязнены парамагнитными примесями, функционализированный графен может быть проанализирован с помощью ssNMR. Хотя этот метод развивается, специалисты по-прежнему требуются; однако с помощью ssNMR будет получено больше информации о региохимии добавок. Благодаря контролю химического состава графена будут доступны новые производные графена со специальными свойствами. Можно ожидать, что эти материалы позволят создавать новые приложения с повышенной производительностью управления.

## Подтверждение

Эта статья также доступна в: Мюллен, Фенг, Химия углеродных наноструктур. De Gruyter (2016), isbn 978-3-11-028450-8.

## Ссылки

- [1] Дрейер Д.Р., Руфф Р.С., Белавски С.В. Ein Konzept und seine Umsetzung: Graphen gestern, heute und morgen. Новый Химикат 2010;122(49):9524–32.
- [2] Дрейер Д.Р., Руфф Р.С., Белавски С.В. От концепции к реализации: исторический отчет о графене и некоторые перспективы его будущего. Angew Chem Int, 2010; 49(49): 9336-44.
- [3] Boehm H-P Graphen – wie eine Laborkuriosität plötzlich äußerst interessant wurde. Angew Chem 2010; 122(49): 9520-3.
- [4] Бем Л.П. Графен – как лабораторный курьез внезапно стал чрезвычайно интересным. Angew Chem Int Ed 2010; 49(49): 9332-5.
- [5] Эйглер С. Прозрачные и электропроводящие пленки из химически полученного графена. В: Михайлов С., редактор. Физика и приложения графена – эксперименты. Нью-Йорк: Интех, 2011: 109-30.
- [6] Boehm HP, Clauss A, Fischer GO, Hofmann U. Dünnste Kohlenstoff-Folien. Натурфорш Р. 1962;17(3):150-3.
- [7] Дрейер Д.Р., Парк С., Белавски К.В., Руфф Р.С. Химия оксида графена. Chem Soc Rev 2010;39(1): 228-40.
- [8] Schafhaeutl C. Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und andern Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. Практическая химия, 1840;21(1): 129-57.
- [9] Kohlschütter V, Zur HP Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure. Z Anorg Allg Chem 1919;105(1):121-44.
- [10] Броди до н.э. Note sur un nouveau procédé pour la purification et la désagrégation du graphite. Энн Чим, физика, 1855;45:351-3.
- [11] Броуди Б.К. Об атомном весе графита. Philos Trans R Soc Лондон, 1859; 149:249-59.
- [12] Броуди Б.К. Об атомном весе графита. Протокол Roy Soc, 1859; 10:11-12.
- [13] Броди Б.К. Sur le poids atomique du grafite. Энн Чим, физика, 1860; 59:466-72.
- [14] Броуди Б.К. Ueber das Atomgewicht des Graphits. Энн Чим Фарм, 1860;114(1):6-24.
- [15] Gottschalk F. Beiträge zur Kenntniss der Graphitsäure. J Prakt Chem, 1865;95(1):321-50.
- [16] Berthelot M. Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques. Энн Чим, физика, 1870; 19 (4er):392.
- [17] Lutz W. Über Allotropie des amorphen Kohlenstoffes. Ber Dtsch Chem Ges 1892;25(1):1378-85.
- [18] Ueber LW. Graphit und Graphitit. Ber Dtsch Chem Ges 1893;26(1):890-5.
- [19] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. Ber Dtsch Chem Ges 1898;31(2):1481-7.
- [20] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. Ber Dtsch Chem Ges 1899;32(2):1394-9.
- [21] Staudenmaier L. Untersuchungen über den Graphit. Ber Dtsch Chem Ges 1899;32(3):2824-34.
- [22] Charpy G. Sur la formation de l'oxyde graphitique et la définition du graphite. C R Hebd Séances Acad Sci 1909;148(5):920-3.
- [23] Уильям С., Хаммерс Дж., Оффман Р.Э. Получение оксида графита. J Am Chem Soc 1958;80(6):1339-39.
- [24] Boehm HP, Clauss A, Fischer GO, Das HU. Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. Z Anorg Allg Chem 1962;316(3-4):119-27.
- [25] Scholz W, Boehm HP. Die Ursache der Dunkelfärbung des hellen Graphitoxids. Z Anorg Allg Chem, 1964;331(3-4):129-32. [26] Scholz W, Boehm HP Die thermische Zersetzung von Graphitoxyd. Naturwissenschaften 1964;51:160-60. [27] Boehm HP, Der SW. Verpuffungspunkt" des Graphitoxids. Z Anorg Allg Chem, 1965;335(1-2):74-9.
- [28] Boehm H-P SW. Vergleich der Darstellungsverfahren für Graphitoxyd. Либих Энн Хим, 1966;691(1):1-8. [29] Boehm HP, Eckel M, Scholz W. Über den Bildungsmechanismus des Graphitoxids. Z Anorg Allg Chem, 1967;353(5-6):236-42.
- [30] Ковтюхова Н.И., Олливье П., Мартин Б.Р., Маллук Т.Е., Чижик С.А., Бузанева Е.В. и др. Послойная сборка ультратонких композитных пленок из листов оксида графита микронного размера и поликаптионов. Химический материал 1999; 11(3):771-8.
- [31] Маркано Д.К., Косянкин Д.В., Берлин Ю.М., Синицкий А., Сан З., Слесарев А. и др. Улучшенный синтез оксида графена. ACS Nano 2010;4(8):4806-14.
- [32] Хе Х., Ридл Т., Лерф А., Клиновски Дж. Твердофазные ЯМР-исследования структуры оксида графита. J Phys Chem B 1996;100:19954-8. [33] Лерф А., Хе Х., Ридл Т., Форстер М., Клиновски Дж. ЯМР-исследования оксида графита 13C и 1H MAS и его химически модифицированных производных. Ионизация твердого тела 1997; 101-103 (2): 857-62.
- [34] Хе Х., Клиновски ], Форстер М., Лерф А. Новая структурная модель оксида графита. Chem Phys Lett 1998; 287:53-6.
- [35] Лерф А., Хе Х., Форстер М., Клиновски Дж. Пересмотр структуры оксида графита. J Phys Chem B 1998;102(23):4477-82.
- [36] Ким С., Чжоу С., Ху У., Ачик М., Шабал Ю.Дж., Бергер С. и др. Метастабильность многослойных пленок оксида графена при комнатной температуре. Естественная Матер 2012;11(6):544-9.
- [37] Чен Д., Фэн Х., Ли Дж. Оксид графена: получение, функционализация и электрохимические применения. Chem Rev, 2012; 112 (11): 6027-53.
- [38] Гао В., Алемани Л.Б., Си Л., Аджаян П.М. Новое понимание структуры и восстановления оксида графита. Nat Chem 2009;1(5):403-8.
- [39] Кай Ж., Пинер Р.Д., Стадерманн Ф., Парк С., Шайбат М.А., Исии У. и др. Синтез и структурная характеристика методом твердофазного ЯМР-анализа 13C-меченный оксид графита. Наука 2008; 321 (5897): 1815-17.
- [40] Касабьянка Л.Б., Шайбат М.А., Кай В.В., Парк С., Пинер Р., Руфф Р.С. и др. Структурное моделирование оксида графита на основе ЯМР с использованием многомерного объемного твердофазного ЯМР 13C и расчетов химического сдвига Ab initio. J Am Chem Soc 2010; 132(16): 5672-6.
- [41] Хоу Х-Л., Ли Й-Л., Дрю SC, Тан В., Сун Л., Ван X-G. Настройка форм радикалов в оксиде графена в водном растворе методом фотоизлучения. J Phys Chem C 2013;117(13):6788-93.
- [42] Ян Л., Чжан Р., Лю Б., Ван Дж., Ван С., Хан МИ и др. Pi-сопряженные углеродные радикалы в оксиде графена для инициирования сверхпрочного хемилюминесценции измельчение. Angew Chem Int, 2014; 53(38): 10109-13.
- [43] Пипер Х., Черчейя С., Эйглер С., Хальбиг С., Филипович М.Р., Мохир А. Эндопероксиды, выявленные как источник токсичности оксида графена. Angew Chem Int Ed 2016; 55(1), 405-407; Ангью. Химия. 2016;128(1), 413-416.
- [44] Сабо Т., Беркези О., Форго П., Йозепович К., Санакис Ю., Петридис Д. и др. Эволюция поверхностных функциональных групп в серии прогрессивно окисленных оксидов графита. Химический материал 2006; 18(11):2740-9.
- [46] Clause A, Plass R, Boehm HP, Hofmann U. Untersuchungen zur Struktur des Graphitoxyds. Z Anorg Allg Chem, 1957;291(5-6):205-20.
- [47] Ruess G. Über das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd). Monatsh Chem 1947;76(3-5):381-417.

- [48] Scholz W, Boehm HP Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Z Anorg Allg Chem*, 1969;369(3-6):327-40.
- [49] Дрейер Д.Р., Тодд А.Д., Белавски К.У. Изучение химии оксида графена. *Chem Soc Rev* 2014; 43(15): 5288-301. [50] Хоссейн М.З., Джонс Дж.Е., Беван Х.Х., Кармель Х.Дж., Лян Ю.Т., Есимото С. и др. Химически однородное и термически обратимое окисление эпитетаксиального графена. *Nature Chem* 2012; 4:305-9.
- [51] Кан Дж.Х., Ким Т., Чой Дж., Пак Дж., Ким Ю.С., Чанг М.С. и др. Скрытая вторая стадия окисления метода Хаммерса. *Химический материал* 2016;28(3), 756-764.
- [52] Кожемякина Н.В., Эйглер С., Диннебир Р.Э., Инаят А., Швигер В., Хирш А. Влияние структуры и морфологии природных, синтетических и графиты, подвергнутые последующей обработке, по их диспергируемости и электронным свойствам. *Fuller Nanotub Car N* 2013; 21(9): 804-23.
- [53] Ван Л, Амбрози А, Пумера М. Каталитическая реакция восстановления кислорода без содержания металлов на графене, легированном гетероатомом, вызвана следами металлов примеси. *Angew Chem Int*, 2013;52(51): 13818-21.
- [54] Файхт П., Кунц Д.А., Лерф А., Бреу Дж. Простое и масштабируемое одностадийное получение органически модифицированного оксида графена двухфазной экстракцией связь. Углерод 2014; 80:229-34.
- [55] Келер Ф.М., Старк В.Дж. Органический синтез на графене. *Acc Chem Res* 2013; 46 (10): 2297-306.
- [56] Эйглер С., Хирш А. Химия с графеном и оксидом графена - проблемы для химиков-синтетиков. *Angew. Химия*. 2014;126(30), 7852-7872.
- [57] Уолтер Дж., Накен Т.Дж., Дамм С., Таджудин Т., Эйглер С., Пекерт В. Определение поперечного размера нанолистовых материалов оксида графена использование аналитического ультрацентрифугирования. *Small* 2015; 11(7):814-25.
- [58] Феррари АС, Баско Д.М.Н. Рамановская спектроскопия как универсальный инструмент для изучения свойств графена. *Nat Nanotech* 2013;8(4):235-46. [59] Энглерт Дж.М., Векера П., Книрш К.К., Шафер Р.А., Хауке Ф., Хирш А. Сканирующая рамановская микроскопия для статистического анализа ковалентно функционализированный графен. *ACS Nano* 2013;7(6):5472-82.
- [60] Эйглер С., Энзельбергер-Хайм М., Гримм С., Хоффманн П., Кронер В., Геворски А. и др. Мокрый химический синтез графена. *Adv Mater* 2013;25(26):3583-7.
- [61] Гримм С.Б., Швайгер М., Эйглер С., Заумсейл Дж. Высококачественный восстановленный оксид графена отжигом с помощью CVD. *J Phys Chem C* 2016;120(5), 3036-3041.
- [62] Rüdorff W, Hofmann U. Über Graphitsalze. *Z Anorg Allg Chem*, 1938; 238(1):1-50.
- [63] Эйглер С. Сульфат графита – предшественник графена. *Химическое сообщество* 2015; 51 (15): 3162-5.
- [64] Эйглер С. Механистическое понимание восстановления оксида графена на его поверхностях. *Физико-химический Анализ* 2014;16(37):19832-5. [65] Eigler S, Dotzer C, Hof F, Bauer W, Sulfur HA. Соединения в оксиде графена. *Chem Eur J* 2013; 19(29):9490-6.
- [66] Димиев А., Косынкин Д.В., Алемани Л.Б., Чагунин П., Тур Ж.М. Первозданный оксид графита. *J Am Chem Soc* 2012;134(5):2815-22. [67] Феррари А.К., Мейер Дж.К., Скардачи В., Казираги С., Лапцери М., Маури Ф. и др. Спектр комбинационного рассеяния графена и графеновых слоев. *Физкультурный Салат* 2006;97(18):187401.
- [68] Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, et al. Рамановская спектроскопия однослойных и малослойных материалов с пространственным разрешением графен. *Nano Lett* 2007; 7(2):238-42.
- [69] Кансадо Л.Г., Жорио А., Феррейра Э.М., Ставале Ф., Ахете Ка, Капаз Р.Б. и др. Количественное определение дефектов в графене с помощью рамановской спектроскопии при различных энергиях возбуждения. *Nano Lett* 2011; 11(8):3190-6.
- [70] Ни Ж., Ю Т., Лу Ю.Х., Ван Г.И., Фэн Ю.П., Шен З.Х. Одноосная деформация графена: исследование рамановской спектроскопии и открытие запрещенной зоны. *ACS Nano* 2008;2(11):2301-5.
- [71] Ван Ю., Ни Ж., Ю Т., Шен З. Х., Ван Х.М., Ву Ю.Х. и др. Рамановские исследования монослоистого графена: эффект подложки. *J Phys Chem C* 2008;112(29):10637-40.
- [72] Дас А, Писана С, Чакраборти Б, Писканец С, Саха СК, Вагмаре УВ и др. Контроль легирующих примесей методом комбинационного рассеяния в электрохимическом графеновом транзисторе с вентильным верхним стробированием. *Nat Nanotech* 2008; 3(4):210-15.
- [73] Казираги С., Хартшух А., Цянъ Х., Писканек С., Джорджи С., Фасоли А. и др. Рамановская спектроскопия краев графена. *Нано-латыш* 2009;9(4):1433-41.
- [74] Луккезе Мм, Ставале Ф., Феррейра Э.Х., Вилани С., Моутиньо М.В., Капаз Р.Б. и др. Количественное определение дефектов, вызванных ионами, и рамановской релаксации длина в графене. Углерод 2010; 48 (5):1592-7.
- [75] Келер Ф.М., Якобсен А., Энслин К., Стампфер С, Старк В.Я. Селективная химическая модификация поверхностей графена: различие между однослоистый и двухслойный графен. *Small* 2010; 6 (10): 1125-30.
- [76] Юнг I, Дикин Д.А., Пинер Р.Д., Руоф Р.С. Настраиваемая электропроводность отдельных листов оксида графена снижается при "низких" температурах. *Nano Lett* 2008; 8(12):4283-7.
- [77] Эда Г., Човалла М. Химически полученный оксид графена: на пути к тонкопленочной электронике и оптоэлектронике большой площади. *Adv Mater* 2010;22(22):2392–415.
- [78] Эйглер С., Доцер С., Хирш А. Визуализация плотности дефектов в восстановленном оксида графена. Углерод 2012; 50(10):3666-73. [79] Eigler S, Hof F, Enzeliberger-Heim M, Ohnmacht M, Müller T, Misch A. Statistical-Raman-microscopy atomic-force-microscopy on hetero- графен, полученный после восстановления оксида графена. *J Phys Chem C* 2014;118(14):7698-704.
- [80] Аллен М.Дж., Танг В.К., Канер Р.Б. Ячеистый углерод: обзор графена. *Chem Rev*. 2010; 110 (1): 132-45.
- [81] Ву Д., Чжан Ф., Лю П., Фенг Х. Двумерные нанокомпозиты на основе химически модифицированного графена. *Chem Eur J* 2011;17(39):10804-12.
- Хуан Х, Ци Х, Бой Ф., Чжан Х. Композиты на основе графена. *Chem Soc Rev* 2012; 41 (2): 666-86.
- [83] Чжу У, Мурали С., Цай В, Ли Х, Сук Дж.У., Поттс младший и др. Графен и оксид графена: синтез, свойства и применение 2010;22(35):3906-24.
- [85] Лу Ч., Ян Х.Х., Чжу К.Л., Чен Х.Х., Чен Г.Н. Графеновая платформа для определения биомолекул. Новое химическое издание 2009; 48 (26): 4785-7. [86] Ван С., Ю Д., Дай Л., Чанг Д.В., Пэк Дж. Б. Функционализированный полиэлектролитом графен как безметалловый электрокатализатор для восстановления кислорода. *ACS Nano* 2011; 5(8):6202-9.

- [87] Берресс Дж.У., Гадипелли С., Форд Дж., Симмонс Дж.М., Чжоу В., Йилдирим Т. Каркасные материалы из оксида графена: теоретические прогнозы и опыт экспериментальные результаты. *Angew Chem Int Ed* 2010; 49(47): 8902-4.
- [88] Берресс Дж.У., Гадипелли С., Форд Дж., Симмонс Дж.М., Чжоу У., Йилдирим Т. Каркасные материалы из оксида графена: теоретические предсказания и опыт экспериментальные результаты. *Angew Chem* 2010; 122(47):9086-8.
- [89] Станкович С., Пинер Р.Д., Нгуен Р.С., Руфф Р.С. Синтез и отшелушивание обработанных изоцианатом нанопластинонок оксида графена. Углерод 2006;44(15):3342-7.
- [90] Сунь Х., Сюй Цзы, Гао С. Многофункциональные сверхлегкие углеродные аэрогели синергетического действия. *Adv Mater* 2013;25(18):2554-60. [91] Шабо В., Хиггинс Д., Ю А., Сяо Х., Чен З., Чжан Дж. Обзор графена и губки из оксида графена: синтез материалов и применение. *Energ Environ Sci* 2014;7(5):1564-96.
- [92] Софер З., Янковский О., Либаньска А., Симек П., Новачек М., Седмидубский Д. и др. Окончательное доказательство гидрирования графена методом Клема- восстановление по Менсену: использование маркировки дейтерием. *Nanoscale* 2015; 7(23):10535-43.
- [93] Чуа К.К., Пумера М. Регенерация сопряженной системы sp(2) графена путем селективной дефункционализации эпоксидов с использованием проверенный механизм синтетической химии. *Chem Eur J* 2014;20(7):1871-7.
- [94] Бурлинос А.Б., Гурнис Д., Петридис Д., Сабо Т., Сери А., Декани И. Химическое восстановление оксида графита до графита и модификация поверхности с первичными алифатическими аминами и аминокислотами. *Ленгмюр* 2003; 19(15):6050-5.
- [95] Ян Х., Шан С., Ли Ф., Хан Д., Чжан Кью, Ниу Л. Ковалентная функционализация полидисперсных химически преобразованных графеновых листов с ионная жидкость с аминным концом. *Химическое сообщество* 2009; 19 (26): 3880-2.
- [96] Beckert F, Rostas AM, Thomann R, Weber S, Schleicher E, Friedrich C, et al. Самоинициирующаяся прививка свободными радикалами гомо- и стирола сополимеров на функционализированный графен. *Макромолекулы* 2013; 46(14):5488-96.
- [97] Ким Дж., Кот Л.Дж., Хуан Дж. Двумерный мягкий материал: новые грани оксида графена. Согласно *Chem Res* 2012; 45(8): 1356-64. [98] Лох К.П., Бао К., Анг П.К., Янг Дж. Химия графена. *J Mater Chem* 2010; 20(12): 2277-89.
- [99] Куила Т., Бозе С., Мишра А.К., Ханра П., Ким Н.Х., Ли Дж. Х. Химическая функционализация графена и ее приложения. *Prog Mater Sci* 2012;57(7):1061–105.
- [100] Донг Л., Гарри Р.Р., Ли З., Крейг ММ, Хой С. Наночастицы платины на основе графена и платинорут-ниевые наночастицы с высокой электрокатализитичностью химическая активность при окислении метанола и этанола. Углерод 2010; 48(3):781-7.
- [101] Сюэ У., Чэн Х., Ю Д., Ван С., Ярдени М., Дай К. и др. Окисление ионов металлов оксидом графена: образование магнитных наночастицы на саморедуцирующихся графеновых листах для многофункциональных применений. *Химическое сообщество* 2011; 47 (42): 11689-91.
- [102] Лю З., Робинсон Дж. Т., Сан Х., Дай Х. Пегилированный нанографеноксид для доставки нерастворимых в воде лекарств от рака. *J Am Chem Soc* 2008;130(33):10876-7.
- [103] Чжан Х., Хуан Y., Ван Y., Ма Y., Лю Z., Чен Y. Синтез и характеристика гибридного материала графен-С<sub>60</sub>. Углерод C<sub>60</sub> 2009;47(1):334-7.
- [104] Сюй И., Лю Цзы, Чжан С., Ван И., Тянь Джей, Хуан И. и др. Гибридный материал графена, ковалентно функционализированный порфирином: синтез и оптические ограничивающие свойства. *Adv Mater* 2009; 21(12): 1275-9.
- [105] Ю. Д., Янг У., Дерсток М., Бэк Дж.Б., Дай Л. Растворимый графен с привитым РЗНТ для эффективных фотолектрических устройств с двухслойным гетеропереходом. *ACS Nano* 2010;4(10):5633-40.
- [106] Si Y, Samulski ET. Синтез водорастворимого графена. *Nano Lett* 2008;8(6):1679-82.
- [107] Де Тар Д.Ф., Косуге Т. Механизмы реакций солей диазония. VI. Реакции солей диазония со спиртами в кислых условиях; доказательства переноса гидрида. *J Am Chem Soc* 1958; 80(22): 6072-7.
- [108] Шарма Р., Байк Дж. Х., Перера К.Дж., Страно М. Аномально большая реакционная способность отдельных слоев и ребер графена в отношении переноса электрона химия. *Nano Lett* 2010; 10(2): 398-405.
- \$ [109] Пинсон Дж., Подворика Ф. Прикрепление органических слоев к проводящим или полупроводниковым поверхностям путем восстановления солей диазония. *Chem Soc Rev* 2005; 34 (5): 429-39.
- [110] Сяо Л., Ляо Л., Лю Л. Химическая модификация оксида графена карбэтоксикарбеном при микроволновом облучении. Курс Химии 2013;556:376-9.
- [111] Коллинз В.Р., Левандовски В., Шмуя Э., Валиш Дж., Свагер Т.М. Клайзеновская перегруппировка оксида графита: путь к ковалентно функциональным модифицированным графенам. *Angew Chem Int Ed* 2011; 50(38): 8848-52.
- [112] Коллинз В.Р., Шмуя Э., Свагер Т.М. Оксид графена как электрофил для углеродных нуклеофилов. *Химическое сообщество* 2011; 47(31): 8790-2. [113] Сидлик С.А., Свагер Т.М. Функциональные графеновые материалы с помощью перегруппировки Джонсона—Клайзена. *Adv Funct Mater* 2013;23(15):1873-82.
- [114] Джонсон У.С., Вертеманн Л., Бартлетт У.Р., Броксом Т.Дж., Ли Т.Т., Фолкнер Д.Дж. и др. Простая стереоселективная версия задней панели Клайзена-изменение, приводящее к образованию транс-тризамещенных олефиновых связей. Синтез сквалена. *J Am Chem Soc* 1970;92(3):741-3. [115] Ким Ф., Ло Дж., Крус-Сильва Р., Кот Л.Дж., Сон К., Хуан Дж. Х. Самораспространяющиеся доминоподобные реакции в окисленном графите. Вспомогательный функциональный материал 2010;20(17):2867-73.
- [116] Кришнан Д., Ким Ф., Луо Дж., Крус-Сильва Р., Кот Л.Дж., Чан Х.Д. и др. Энергетический оксид графена: вызовы и возможности. *Нанотехнологии сегодня* 2012;7(2):137-52.
- [117] Цю У., Го Ф., Херт Р., Кулаоц И. Взрывное термическое восстановление материалов на основе оксида графена: механизм и последствия для безопасности. Углерод 2014; 72:215-23.
- [118] Эйглер С., Доцер С., Хирш А., Энзельбергер М., Мюллер П. Образование и разложение CO<sub>2</sub> интеркалированного оксида графена. *Химическая Матера* 2012;24(7):1276-82.
- [119] Димиев А.М., Алемани Л.Б., Тур Ю. М. Оксид графена. Происхождение кислотности, ее нестабильность в воде и новая динамическая структурная модель. *ACS Nano* 2013; 7(1): 576-88.
- [120] Димиев А.М., Польсон Т.А. Оспаривание двухкомпонентной структурной модели оксида графена и пересмотр химического состава графена оксид в основных средах. Углерод 2015; 93:544-54.
- [121] Эйглер С., Гримм С., Хирш А. Исследование термической стабильности углеродного каркаса оксида графена. *Chem Eur J* 2014;20(4):984-9.

[122] Эйглер С., Гримм С., Энзельбергер-Хайм М., Мюллер П., Хирш А. Эффективность восстановителей оксида графена. Химическое сообщество 2013;49(67):7391-3.

[123] Чуа К.К., Пумера М. Химическое восстановление оксида графена: точка зрения синтетической химии. Chem Soc Rev 2014; 43(1): 291-312. [124] Пей С., Ченг Х.-М. Восстановление оксида графена. Углерод 2012; 50 (9): 3210-28.

[125] Эйглер С., Ху У., Исию У., Хирш А. Контролируемая функционализация оксида графена азидом натрия. Nanoscale 2013; 5 (24): 12136-9. [126] Эйглер С., Гримм С., Хофф Ф., Хирш А. Оксид графена: стабильный углеродный каркас для функционализации. Общая химия 2013, 1(38):11559–62.

[127] Хальбиг С., Ритч П., Эйглер С. К синтезу азида графена из оксида графена. Молекулы 2015; 20(12):21050-7.

[128] Ван З., Эйглер С., Исию У., Ху У., Папп С., Литкен О. и др. Простой подход к синтезу оксофункционированной графен-полимерной смеси установка для низковольтных устройств оперативной памяти. J Mater Chem C 2015; 3 (33): 8595-604.

[129] Ван З., Эйглер С., Халик М. Масштабируемые самосборные транзисторы из восстановленного оксида графена на гибкой подложке. Приложение Phys Lett 2014;104(24):243502.

[130] Kirschner], Wang Z, Eigler S, Steinrück HP, Jager CM, Clark T, et al. Движущие силы самосборки оксида графена на органических монослои. Nanoscale 2014; 6(19):11344-50.

[131] Ван З., Мохаммедзаде С., Шмальц Т., Киршнер Дж., Хасанов А., Эйглер С. и др. Регионаселективная самосборка функционализированного автомобиля аллотропы бона из раствора. ACS Nano 2013; 7(12):11427-34.