

УДК 544.6.076.326.–022.532

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ, ВОССТАНОВЛЕННЫЕ ИЗ ОКСИДА ГРАФИТА, КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

© 2014 г. Ю. М. Шульга, Н. Ю. Шульга, Ю. Н. Пархоменко
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Рассмотрены способы получения и свойства углеродных наноматериалов (оксида графита, оксида графена, восстановленного оксида графена), которые используют в качестве электродов суперконденсаторов. Описаны способы получения оксида графита с последующим выделением из него оксида графена и восстановлением оксида графена термическим, фотохимическим и химическим способами. Проанализированы данные по составу и концентрации функциональных групп в оксиде графена, а также его элементный состав. Приведены результаты анализа физических, электрохимических, термических и оптических свойств оксида графена и его производных. С помощью метода РФЭС оценено соотношение кислородсодержащих функциональных групп. Установлено наличие частичного поверхностного восстановления. Водородсодержащие функциональные группы охарактеризованы с помощью ИК–спектроскопии. Рассмотрен метод оценки размеров графеновых кристаллитов с помощью спектров комбинационного рассеяния. Термогравиметрическим методом проанализированы потери массы при нагреве. Методом масс–спектрометрии изучено газовыделение из оксида графена при термическом и фотохимическом восстановлении. Наглядно продемонстрировано, что эти способы восстановления различаются по составу выделяющихся газов. Описан химический способ восстановления оксида графена с помощью гидразина.

Ключевые слова: суперконденсаторы, оксид графита, оксид графена, восстановление оксида графена, графеновые материалы, композиты с проводящими полимерами.

Введение

В научной литературе можно найти утверждение, что к 2050 г. потребление энергии возрастет в 2 раза по сравнению с уровнем 2002 г. [1]. Предполагается, что достичь этого уровня возможно только с использованием нанотехнологии, которая открывает новые горизонты в создании материалов для устройств хранения и преобразования энергии. Большие надежды возлагают на углеродные наноматериалы, которые обладают уникальными свойствами, такими как малый удельный вес, высокая стабильность в агрессивных средах, большая вариабельность тепло- и электропроводимости.

Ниже рассмотрены вопросы получения и свойства углеродных наноматериалов, которые предполагается использовать в основном в качестве электродов суперконденсаторов.

Суперконденсатор (**СК**) функционально представляет собой гибридный конденсатор и химического источника тока. В простейшем виде СК — это конденсатор с электролитом, обкладками в котором является двойной электрический слой (**ДЭС**) на границе раздела электролита и электрода. Поскольку толщина ДЭС мала по

сравнению с расстояниями между пластинами в обычном конденсаторе, то и энергия, запасаемая СК, существенно превышает энергию в случае конденсатора тех же размеров. Отсюда и возникла приставка «супер». Емкость конденсатора с ДЭС будет расти с ростом поверхности электрода. ДЭС возникает при контакте двух фаз, одна из которых является жидкой. В отличие от плоского конденсатора, ДЭС имеет диффузное строение. В электролите существенная толщина диффузионного слоя может отрицательно сказываться на зарядно–разрядных характеристиках СК. Подбор электролита также является большой проблемой, но в рамках настоящего обзора этот вопрос рассматриваться не будет. Отметим, что конденсатор с ДЭС на пористых угольных электродах был впервые запатентован в 1957 г. фирмой «Дженерал Электрик» [2].

Накопление энергии при заряде СК может также происходить в результате окислительно–восстановительных реакций на границах электрод–электролит. При разряде эти же реакции идут в обратном направлении. Основным отличием таких СК от аккумуляторов является то, что электрохимические процессы про-

Шульга Юрий Макарович — кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник; Шульга Наталья Юрьевна — инженер 1–ой категории, e-mail: shulgany@gmail.com; Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.–мат. наук, профессор, заведующий кафедрой.

исходят исключительно на поверхности электрода, что приводит к более высокой скорости протекания электрохимических процессов за счет отсутствия диффузионных затруднений. Этот тип емкости принято называть псевдоемкостью. Псевдоемкость может существенно превосходить емкость ДЭС по величине, но при циклировании псевдоемкость СК падает быстрее емкости ДЭС, поскольку обратимость химических реакций, как правило, меньше обратимости физического разделения зарядов.

Конструкция СК может быть асимметричной, в которой на одном электроде накопление энергии происходит в ДЭС, а на другом — благодаря протеканию электрохимических процессов. В принципе оба типа накопления энергии могут иметь место и на одном электроде.

Идеальным материалом для создания электрода СК мог бы стать собственно графен [3], который обладает как высокой удельной поверхностью, так и высокой проводимостью. Однако препятствием на этом пути является термодинамическая нестабильность графена как двухмерного объекта и сильное ван-дер-ваальсово притяжение между нанолитами графена. Очевидно, что для данного применения требуется 3D-графеновый материал, при этом необязательно на основе чистого графена.

Получение оксида графита и выделение из него оксида графена

Один из наиболее перспективных способов получения в больших количествах материала, который похож на графен тем, что его основой также является монослой атомов углерода, — это выделение оксида графена из оксида графита. Оксид графита известен с 1859 г. [4]. В настоящее время для получения оксида графита используют метод Хаммерса [5]. Детали получения оксида графита с помощью модифицированного метода Хаммерса, используемого в ИПФХ РАН, более подробно описаны в работе [6].

Расстояние между слоями атомов углерода в оксиде графита (0,7—1,2 нм в зависимости от глубины окисления и длительности пребывания в воде) значительно выше, чем в графите (0,335 нм). Это существенно ослабляет ван-дер-ваальсово притяжение между слоями, и становится возможным получение водных суспензий, состоящих из листов, которые называют оксидом графена и которые можно представить как листы графена, покрытые такими кислородсодержащими функциональными группами, как гидроксильные (—ОН) и эпоксидные (С—О—С). На краях листов присутствует также небольшое количество карбонильных (С=О) и карбоксильных (СООН) групп.

Расщепление оксида графита проводят по методике, описанной в работе [6]. Исследование методом атомно-силовой микроскопии осадка, полученного при высушивании капли водной суспензии оксида

графена на атомно-гладкой подложке (из высокоориентированного графита или слюды) показало присутствие частичек толщиной приблизительно 0,6 нм, что соответствует толщине однослойной частицы оксида графена [7]. Возможно получение дисперсий, состоящих на 80 % из однослойных листов оксида графена [8].

Свойства оксида графена

Элементный состав оксида графена. Ниже приведены данные об элементном составе как оксида графена, так и оксида графита (не делая между ними различия). Это связано с тем предположением, что расслоение оксида графита происходит без изменения состава, а анализ оксида графена предполагает его выделение из суспензии.

Коммерчески доступный оксид графена американской фирмы Graphene Supermarket [8] содержит 79 % углерода и 20 % кислорода. Оставшийся 1 % скорее всего принадлежит водороду. Так, В. С. Brodie [4] полученному им оксиду графита приписывает состав С : О : Н = 61,04 : 37,11 : 1,85, или в молекулярном представлении $C_{2,19}O_{1,00}H_{0,80}$. Полученные по модифицированному методу Хаммерса свежие образцы оксида графита содержали 50,10 % углерода, 44,81 % кислорода и 2,69 % водорода [9]. Если просуммировать эти данные, то сумма получается менее 100 %. Это связано с тем, что в реальном образце остаются технологические примеси, которые трудно удалить в процессе промывки дистиллированной водой, поскольку такие примеси могут находиться в закрытых порах оксида графита. Однако после расслоения оксида графена и последующего центрифугирования можно путем ряда последовательных осаждений получить более чистый материал. Анализ представленных данных позволяет сделать заключение, что состав оксидов графита и графена является переменным, зависящим от многих факторов. По этой причине элементный состав необходимо знать для каждой партии, которую предполагается использовать в технологической цепочке.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры оксида графена. Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) широко используют для аттестации углеродных материалов вообще и оксида графена в частности (см., например, работу [10]). РФЭС-спектры, помимо прочего, также содержат информацию о составе, но не всего образца, а только тонкого приповерхностного слоя. Понятно, что для однослойных нанолитов оксида графена состав, определенный методом РФЭС, должен совпадать с составом в объеме.

На рис. 1 приведен обзорный РФЭС-спектр оксида графена (ОГ), точнее пленки, полученной при осаждении суспензии ОГ. Наряду с пиками, обусловленными углеродом и кислородом, на спектре можно также видеть линии серы. Наличие серы

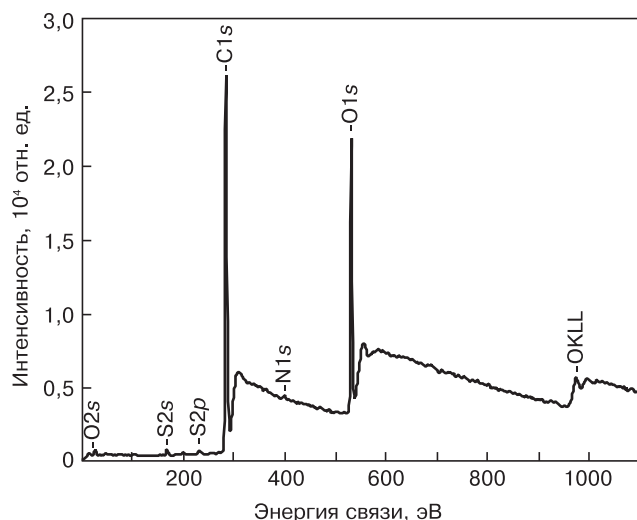


Рис. 1. Обзорный РФЭС-спектр пленки ОГ.
Пик хлора $Cl2p$ — ~ 200 эВ

связано с неполной отмывкой от технологических примесей (см. выше). Концентрация кислорода составляла 18—25 % (ат.) (разброс концентраций получен по результатам анализа в 4 точки, которые визуально отличались). Концентрации серы, азота и хлора составляли 0,6—1,3 и менее 0,3 и 0,2 % (ат.) соответственно. Эти данные относятся к стандартному углу эмиссии $\varphi = 45^\circ$ (φ — угол между поверхностью образца и осью анализатора).

Для увеличения эффективной глубины анализа угол φ увеличили до 75° . При этом концентрация кислорода увеличилась примерно на 3 % (ат.), концентрации примесных элементов практически не изменились.

В спектрах $C1s$ высокого энергетического разрешения (рис. 2, см. вторую стр. обложки) можно видеть 3 пика: пик 1 (284,5 эВ) от атомов углерода, связанных с атомами углерода в сетке графена; пик 2 (286,5 эВ) от атомов углерода, связанных одинарной связью с атомом кислорода; и пик 3 (288,5 эВ) от атомов углерода карбонильных групп, что согласуется с литературными данными [11—16]. При увеличении

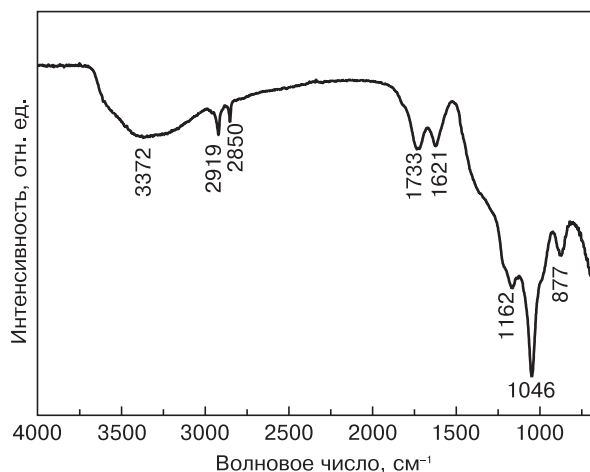


Рис. 3. ИК-спектр пленки, полученной при осаждении суспензии ОГ

угла φ наблюдается увеличение относительной интенсивности пиков 2 и 3. Эти изменения указывают на то, что при хранении на воздухе происходит восстановление приповерхностных слоев пленки ОГ.

Инфракрасные спектры оксида графена. На рис. 3 представлен ИК-спектр пленки, полученной при осаждении суспензии ОГ графена. Согласно имеющимся в литературе данным [17—19], полосы поглощения в диапазоне волновых чисел $3000—3700\text{ см}^{-1}$ можно приписать валентным колебаниям связей $O—H$. Что касается происхождения узких полос поглощения при 2919 и 2850 см^{-1} , то, по-видимому, они являются валентными колебаниями $C—H$ -связей алифатических групп углеводородных загрязнений поверхности бумаги, которая хранилась на воздухе в химической лаборатории. Полоса поглощения при 1733 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей $C=O$ в карбонильных группах и/или кетонах, а при 1620 см^{-1} скорее всего является составной: вклад в эту полосу вносят как колебания двойных связей $C=C$ [20], так и деформационные колебания молекул воды. Полоса поглощения при 1162 см^{-1} относится к колебаниям связей $C—OH$ [21], а полоса поглощения при 1046 см^{-1} — к колебаниям $C—O$ -связей, в том числе и алкоксидных и эпоксидных групп [22]. Полосу поглощения при 877 см^{-1} в ИК-спектре ОГ фиксировали также и другие авторы (см., например, работу [22]). Однако отнесение этой полосы поглощения в литературе обнаружено не было. По мнению авторов, в этой области могут лежать деформационные колебания эпоксидных групп.

Спектры комбинационного рассеяния оксида графена. Спектры комбинационного рассеяния (КР) часто используют для аттестации различных углеродных структур. Алмаз в спектре КР проявляется в виде узкого пика при 1332 см^{-1} (часто, для удобства, этому пику приписывают значение 1333 см^{-1} (см., в частности работы [23—25])). В спектре КР «хорошего» графита (например, высокоориентированного пиролитического графита) наиболее интенсивный узкий пик, обозначаемый обычно как пик G [26], находится при 1580 см^{-1} . В случае графита с большим числом дефектов в спектре появляется пик D («disorder» peak), расположенный приблизительно при 1350 см^{-1} .

На рис. 4 представлен характерный КР-спектр ОГ. Положение отдельных пиков на спектрах приведено в табл. 1. Обозначение пиков сделано в соответствии с обозначениями, принятыми в литературе (см., например работу [33]).

В литературе для оксида графита приводятся значения от 1582 до 1603 см^{-1} . Поэтому можно сделать вывод, что при большой полуширине полосы положение ее максимума, определенное с точностью до 1 см^{-1} , вряд ли является надежным параметром аттестации материала. В работе [25] отношение интенсивности пиков D и G (I_D/I_G) связали с раз-

мером L_a графеновых кристаллитов в базисной плоскости:

$$L_a = 2,4 \cdot 10^{-10} \lambda_{\text{л}}^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где $\lambda_{\text{л}}$ — длина волны возбуждающего лазера, нм; I_D, I_G — интегральные интенсивности D- и G-полосы соответственно.

Расчет размеров графеновых кристаллитов по формуле (1) дал значения $L_a = 33$ и 16 нм для образцов, отношение I_D/I_G для которых приведено в табл. 1. По мнению авторов, полученные значения являются завышенными, но их можно использовать для сравнительного анализа разных образцов.

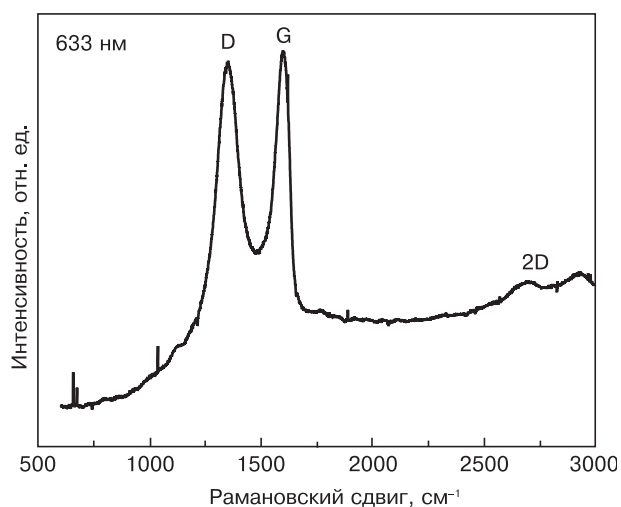


Рис. 4. КР-спектр ОГ

Таблица 1

Положение, полуширина и отношение интегральных интенсивностей основных полос в спектрах комбинационного рассеяния образцов оксида графена

Положение пика, см ⁻¹		I_D/I_G	λ , нм	Источник
D-полоса	G-полоса			
1334	1582	1,16	633	[27]
1350	1595	Нет свед.	633	[28]
1347	1603	1,2	532	[29]
1363	1594	Нет свед.	514	[30]
1375	1588	Нет свед.	514	[31]
—	1593	Нет свед.	514	[32]

Термические свойства оксида графена. Термогравиметрический анализ (ТГА), проведенный в инертной атмосфере, показал [33], что нагрев ОГ в инертной атмосфере сопровождается потерей массы. На термогравиметрической кривой ОГ можно выделить три стадии (рис. 5). На первой стадии (от комнатной температуры до 100 °С) потеря массы связана с потерей адсорбированной воды.

На второй хорошо выраженной стадии (180—240 °С) также происходит выделение молекул воды, которые образуются при взаимодействии двух гидроксильных групп. Молекулы СО и СО₂ образуются как на этой стадии, так и при более высоких температурах. Подтверждение такого состава газов, выделяющихся при нагреве ОГ, было получено с использованием масс-спектрометрии (см. ниже, а также работу [34]).

Проводимость оксида графена. Однослойные нанолиты ОГ являются изоляторами [35]. Измеренное сопротивление однослойных пленок ОГ превышало 10¹² Ом/□ [36]. Однако ситуация резко меняется, если из нанолитов ОГ сформировать пленку. Проводимость такой пленки зависит от среды, в которой находится пленка [6, 37]. На рис. 6 приведены зависимости тока от времени для пленки ОГ, помещенной в пары различных растворителей. Эти зависимости, по-видимому, можно объяснить тем, что в пленках ОГ возникает протонная проводимость, обусловленная диссоциацией молекул воды между нанолитами ОГ.

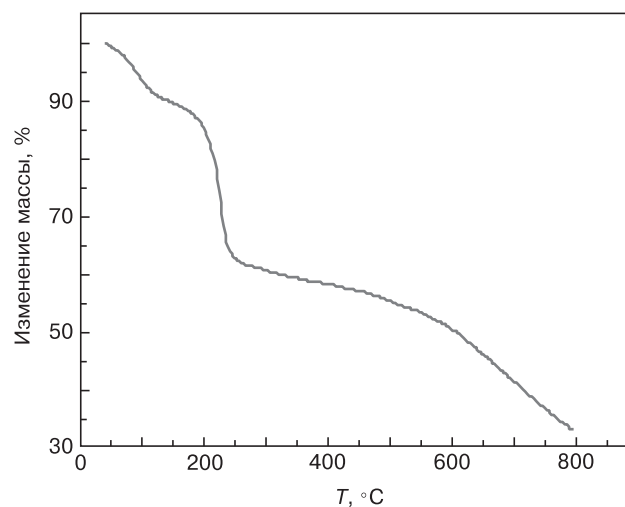


Рис. 5. Термогравиметрическая кривая

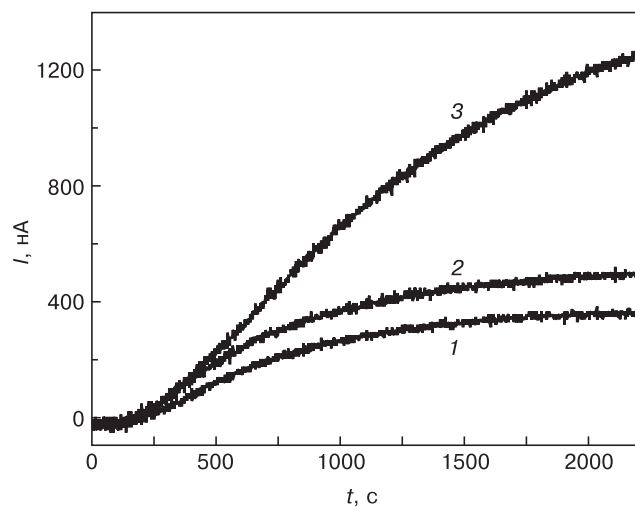


Рис. 6. Зависимости тока от времени для пленки ОГ, помещенной в пары тяжелой воды D₂O (1), легкой воды H₂O (2) и 10%-ного раствора уксусной кислоты в воде (3)

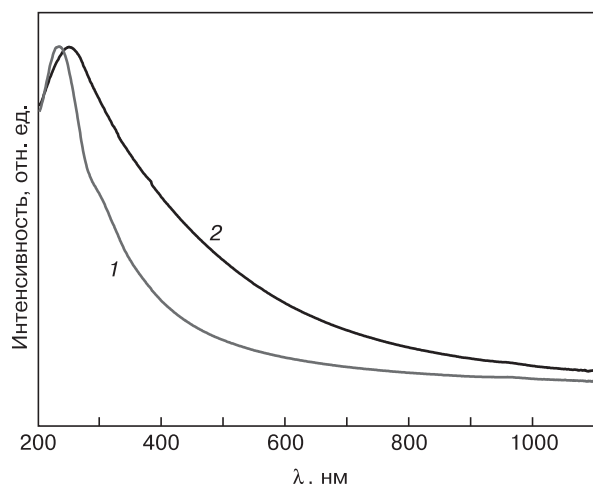


Рис. 7. Оптические спектры водной суспензии ОГ до (1) и после (2) УФ-облучения

Оптические спектры оксида графена. Оптический спектр водной суспензии ОГ [7] представлен на рис. 7. По своей форме спектр совпадает с формой спектров, полученных ранее (см., например, работы [38—40]). Поглощение с максимумом при 228—231 нм связывают с возбуждением π -плазмона [38, 41, 42] в углеродных структурах с числом π -электронов, существенно меньшем единицы в расчете на один атом углерода. Небольшое изменение положения максимума у разных авторов, возможно, связано с разной концентрацией π -электронов, участвующих в плазменных осцилляциях.

Восстановление оксида графена

Разработка методов восстановления ОГ имеет принципиальное значение, поскольку при этом восстанавливаются полностью или частично (в зависимости от степени восстановления) уникальные свойства графена. Особенно привлекательным восстановлением становится после того, как ОГ помещен в заданный материал (например, полимерный композит) или устройство (например, светопрозрачный электрод). Еще раз отметим: полное восстановление графена из ОГ для многих применений является необязательной задачей. Поэтому продукт, образующийся при восстановлении ОГ, будем так и называть — восстановленный ОГ (**ВОГ**). В англоязычной литературе для этого продукта часто используют сокращение rGO (*reduced OG*).

Термическое восстановление. Основным компонентом газа, образующегося при нагреве ОГ от комнатной температуры до 150 °С, является CO_2 , о чем свидетельствует наиболее интенсивный пик в масс-спектре при $m/z = 44$ (рис. 8). Потеря массы образца в этом температурном интервале, по данным метода ТГА, не превышает 1%. Стоит отметить, что интенсивность пика при $m/z = 28$ равна 40% интенсивности основного пика при $m/z = 44$ в масс-спектре чистого CO_2 , а интенсивность пика при $m/z = 28$

в спектре 1 на рис. 8 составляет 59%. Следовательно, в газе, образующемся при нагреве ОГ, присутствуют не только молекулы CO_2 , но и молекулы CO . Кроме оксидов углерода CO и CO_2 , газ содержит небольшое количество воды (пик при $m/z = 18$), в то время как в спектре нет пика, соответствующего молекулярному кислороду O_2 .

Довольно неожиданный результат, полученный из анализа масс-спектров, — это выделение метана из ОГ. В спектре, помимо ожидаемого пика с $m/z = 15,99$, (ионы $[\text{O}]^+$), присутствует пик с $m/z = 16,03$ (см. рис. 8, вставка), соответствующий ионам $[\text{CH}_4]^+$. Следует отметить, что после откачки и последующего нагрева ОГ до более высоких температур выход метана в газовую фазу не наблюдали.

CO_2 остается основным компонентом газов, образующихся в интервале температур от 150 до 230 °С (см. рис. 8, спектр 2), где, согласно данным ТГА [30, 43], имеет место максимальное газовыделение. Неожиданно оказалось, что интенсивность пика с $m/z = 28$ может быть полностью описана фрагментацией CO_2 . Кроме CO_2 и H_2O , в газовой фазе над образцом в этом температурном интервале присутствуют в не-

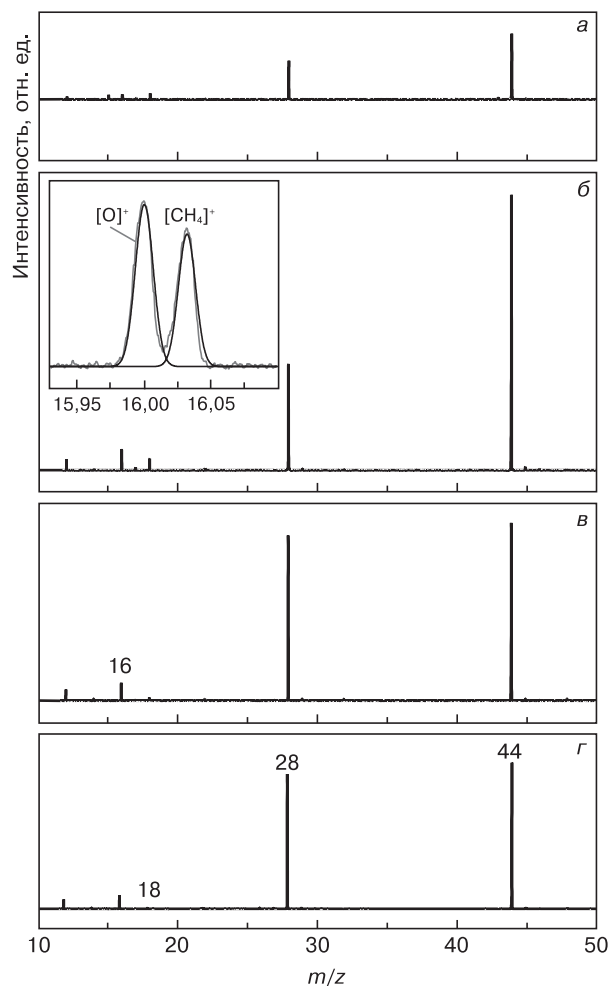


Рис. 8. Масс-спектры газов, образующихся при нагреве ОГ в вакууме в различных температурных интервалах: а — 23—150 °С; б — 150—230 °С; в — 230—300 °С; г — 300—460 °С. Вставка — увеличенный фрагмент кривой 1

больших количествах формальдегид ($m/z = 29$ и 30), молекулярный кислород ($m/z = 32$) и комплекс муравьиной кислоты с водой (H_2O и HCOOH , $m/z = 64$).

Пики при $m/z = 44$ имеют наибольшую интенсивность в масс-спектрах газов, выделенных при более высоких температурах (интервалы 230—300 и 300—460 °С). При этом относительная интенсивность пика с $m/z = 28$ увеличивается более чем в два раза. В газовой фазе присутствуют также молекулы H_2O и $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$. Молекулярный кислород исчезает в диапазоне температур 300—460 °С.

Фотохимическое восстановление. Преимущество фотохимического восстановления перед другими способами восстановления заключается в том, что его можно проводить при низких температурах. Недостатком этого способа является то, что матрица, в которой находятся нанолиты ОГ, если речь идет о композите, должна быть прозрачна. Тем не менее фотохимическому восстановлению посвящено много публикаций (см., например, работы [44—46]). Остановимся здесь на некоторых особенностях фотохимического восстановления ОГ.

Масс-спектр газа, который образуется при облучении пленки ОГ полным светом ртутной лампы ДРШ-1000, представлен на рис. 9 [34]. Наиболее интенсивный пик соответствует $m/z = 28$, далее следуют пики с $m/z = 18$ и 44 . Отметим, что главное отличие приведенного спектра от спектров газов, которые образуются при термическом восстановлении ОГ, заключается в более высоком значении отношения $I(\text{CO})/I(\text{CO}_2)$. Это указывает на то, что реакции, протекающие при фотовосстановлении и термическом восстановлении ОГ, отличаются друг от друга.

На рис. 10 (см. вторую стр. обложки) представлены ИК-спектры пленки оксида графита, нанесенной на подложку Тефлон ФЭП (кривая 1) и облученной в вакууме ($\sim 10^{-5}$ Па) светом криптоновой лампы КсР-2А в течение 215 мин (кривая 2) и 500 мин (кривая 3) [47]. Обработка пленки монохроматическим вакуумным ультрафиолетовым излучением приводит к существенным изменениям в ее химическом составе, прежде всего связанном с процессом фотовосстановления и уменьшением концентрации кислородсодержащих групп. Так, уже после 215 мин облучения существенно уменьшается общая концентрация ОН-содержащих групп, которым отвечает широкая полоса поглощения в области 3000—3700 см^{-1} . Вместе с этим практически полностью исчезает перегиб при 1620 см^{-1} , приписываемый деформационным колебаниям молекул воды, и существенно уменьшаются интенсивности полос поглощения 1360—1380 и 1060—1080 см^{-1} , отвечающие колебаниям связи С—ОН и фенилгидроксильным группам соответственно. Дальнейшее облучение вакуумным ультрафиолетом приводит к полному исчезновению линий, отвечающих присутствию гидроксила, связанного с фенильной группой (1060—1080 см^{-1}), и входящего в состав группы С—ОН (1220—1230 см^{-1}). Однако

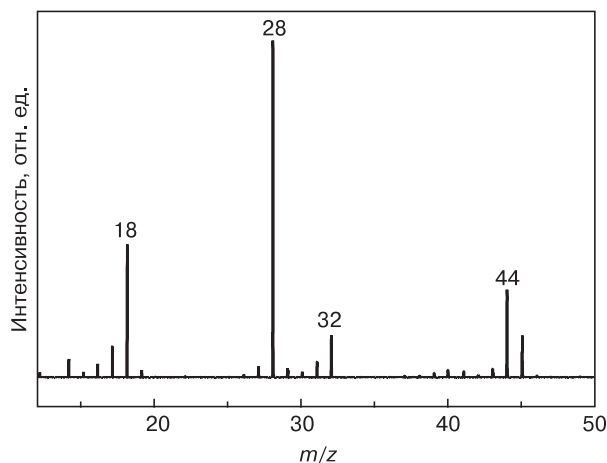


Рис. 9. Масс-спектр газов, образующихся при фотовосстановлении пленки ОГ в вакууме

интенсивность линии поглощения, обусловленной валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ (1730 см^{-1}) как после 215 мин, так и после 500 мин облучения светом с длиной волны 123,6 нм, практически не меняется. При этом следует отметить заметный рост линии поглощения 1590 см^{-1} , отнесенной к разрешенным колебаниям двойной связи углеродных сопряженных колец в базисной плоскости. То есть в результате отрыва гидроксильных групп, по-видимому, происходит восстановление двойных связей.

На рис. 11 представлены обзорные РФЭС-спектры исходного и восстановленного образцов. Из рис. 11 видно, что, помимо пиков углерода и кислорода, на спектре присутствуют пик фтора и следы пика азота. Присутствие атомов фтора в зоне анализа методом РФЭС обусловлено, несомненно, используемой подложкой. Можно предположить, что линия фтора связана с сигналом от торца подложки, не покрытого пленкой ОГ. Появление азота на поверхности обусловлено его присутствием в остаточных газах камеры, где проходило облучение образца вакуумным ультрафиолетовым излучением. Как и следовало ожидать, восстановление приводит к уменьшению концентрации кислорода в слое. Это подтверждено данными, полученными методом РФЭС (табл. 2).

Линия $\text{C}1s$ исходного образца состоит из двух четко выраженных пиков с максимумами при 285 и 287 эВ и затянутого плеча со стороны более высоких энергий связи от отмеченных пиков (рис. 12, см. вторую стр. обложки). Согласно литературным

Таблица 2

Состав приповерхностного слоя исследуемых пленок оксида графена

Пленка	Состав пленки, % (ат.)			
	С	О	N	F
Исходная	70,0	20,0	2,5	7,5
После восстановления	76,0	15,0	2,0	7,0

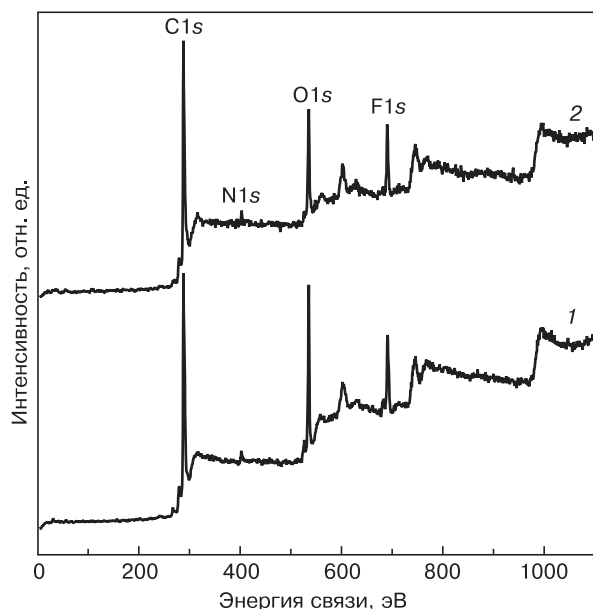


Рис. 11. Обзорные РФЭС–спектры пленки наночастиц ОГ до (1) и после (2) облучения

данным [48—53], пик с $E_{св} = 285$ эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик (287 эВ, табл. 3) большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т. е. с эпоксидными ($>C-O-C<$)– и/или гидроксильными ($>C-OH$)–группами. Наконец, появление пика 3 приписывают карбоксильным ($-COOH$)–группам. Малоинтенсивные пики 4 и 5 можно отнести к атомам углерода от фторсодержащей подложки. Кроме того, в пленке после облучения, когда увеличивается концентрация двойных связей, должна увеличиваться интенсивность π -плазмона, отстоящего от основного пика на 5—7 эВ (см., например [54]).

Восстановление пленки приводит к тому, что концентрация атомов углерода, имеющих одну связь с атомом кислорода, уменьшается. Интересно отметить, что интенсивность линии поглощения в области, где расположены карбоксильные группы, несколько увеличивается. Можно предположить, что процесс фотовосстановления наночастиц ОГ сопровождается диффузией эпоксидных и гидроксильных групп к краю листа, где одновременно с выделением в

газовую фазу молекул H_2O , CO и CO_2 [34] происходит образование двойных связей.

Облучение ультрафиолетовым излучением водной суспензии ОГ приводит к смещению максимума поглощений в оптическом спектре в сторону более высоких длин волн. На рис. 6 это смещение составляет 17 нм.

Остановимся более подробно на зависимости процесса фотовосстановления от энергии возбуждения [55]. На рис. 13 представлена квантовая эффективность восстановления — прирост оптической плотности при длине волны $\lambda = 400$ нм (25000 см $^{-1}$) на падающий квант света. Как следует из рис. 13, граничная энергия находится в диапазоне от 3,06 эВ (ртутная линия 405 нм) до 3,4 эВ (365 нм). Эта энергия сопоставима с энергиями химической связи, хотя суммарный энергетический баланс с учетом образования новых связей может существенно отличаться от этого значения.

Химическое восстановление. К числу химических реактивов, успешно применявшихся для восстановления ОГ, в первую очередь относятся гидразин и его производные (см., например, работы [30, 40, 49, 56—57]). При этом гидразин не восстанавливает гидроксильные группы на краях наночастиц. Если восстановление проводить в жидкой фазе, то восстановленные наночастицы с некоторого момента начинают образовывать прочные агрегаты, которые затем

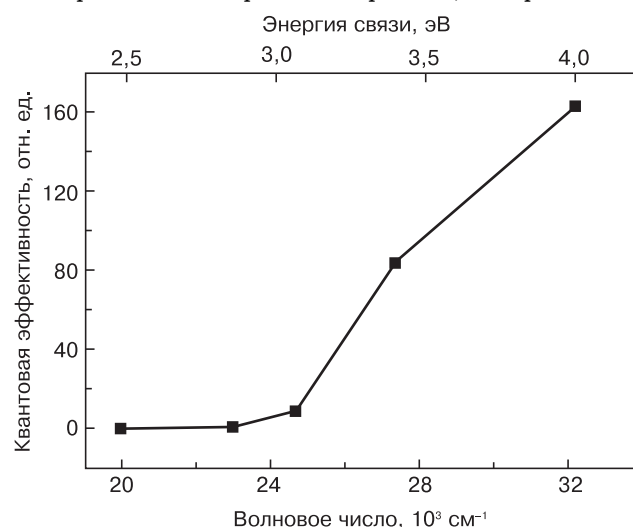


Рис. 13. Квантовая эффективность фотовосстановления ОГ

Таблица 3

Результаты аппроксимации линии C1s

Пленка	Параметр	Пики				
		1	2	3	4	5
Исходная	$E_{св}$, эВ	285,0	287,0	288,4	291,1	293,3
	Относительная интенсивность, %	71	20	6	1,5	1,5
После восстановления	$E_{св}$, эВ	285,0	286,9	288,6	290,9	293,6
	Относительная интенсивность, %	73	12	10	4	1

невозможно разрушить даже ультразвуком. Для предотвращения агрегации в раствор можно вводить поверхностно-активные вещества (ПАВ) [49].

Поскольку с химической точки зрения ОГ является кислотой, то в качестве восстановителя можно использовать самые разнообразные соединения (от щелочей [58] до витамина С [59]), кислотность которых ниже кислотности ОГ. При этом у классических химиков возникает множество причин обсуждать достоинства и недостатки разных восстановителей. И связано это с тем, что в составе ВОГ всегда присутствуют остатки восстановителя и ПАВ, если использовали последний.

В заключение отметим одно наблюдение, которое было сделано в работе [33], в которой исследовали продукт полимеризации анилина в присутствии ОГ. Реакцию проводили в растворе серной кислоты. Несмотря на это в образующемся композите ОГ был частично восстановленным.

Заключение

Показано, что работы по наноструктурированным материалам, которые проводят в настоящее время с целью создания высокоэффективных стабильных электродов СК, являются частью широкой области исследований, связанных с хранением и превращением энергии.

В представленном обзоре сознательно опущены публикации, которые связаны с использованием оксидов переходных металлов и их композитов в качестве электродов суперконденсаторов, хотя именно для этих композиций были получены очень высокие удельные емкости. Проблеме использования переходных металлов в качестве электродов суперконденсаторов будет посвящен отдельный обзор.

Библиографический список

- Doung, T. G.** 2002 Annual progress report for energy storage research and development / T. G. Doung // Freedom Car and Vehicle Technologies Program. – 2003.
- Pat. 2800616 U.S. Low voltage electrolytic capacitor / H. I. Becker. Iss. Date: July 23, 1957.
- Novoselov, K.** Electric field effect in atomically thin carbon films / K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov // Science. – 2004. – V. 306. – P. 666–669.
- Brodie, B. C.** On the atomic weight of graphite / B. C. Brodie // Philos. Trans. R. Soc. London. – 1859. – V. 149. – P. 249–259.
- Hummers, W. S.** Preparation of graphitic oxide / W. S. Hummers, R. E. Offeman // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, N 6. – P. 1339.
- Shulga, Y. M.** Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors / Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. A. Smirnov, N. Y. Shulga, K. G. Belay, G. L. Gutsev // J. Power Sources. – 2014. – V. 245. – P. 33–36.
- Shulga, Y. M.** Colorful polymer compositions with dyed graphene oxide nanosheets / Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. E. Muradyan, D. N. Voilov, V. A. Smirnov, A. Michtchenko, J. G. Cabañas-Moreno, K. G. Belay, C. A. Weatherford, G. L. Gutsev // ISRN Optics. – 2012.
- Dispersion in water: Single layer graphene oxide. URL: <https://graphene-supermarket.com/Dispersion-in-Water-Single-Layer-Graphene-Oxide-175-ml.html> (дата обращения 11.08.2014).
- Шульга, Ю. М.** Расслоение и восстановление оксида графита при микроволновом нагреве / Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, Н. Н. Дремова, Н. Ю. Шульга, Е. А. Скрылева // Фундаментальная и прикладная физика. – 2012. – № 1. – С. 7–10.
- Briggs, D.** Practical surface analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy / D. Briggs, M. P. Seah. – Wiley, 1990. – P. 657.
- Voylov, D. N.** Room temperature reduction of multilayer graphene oxide film on a copper substrate: Penetration and participation of copper phase in redox reactions / D. N. Voylov, A. L. Agapov, Y. M. Shulga, A. P. Sokolov, A. A. Arbuzov // Carbon. – 2014. – V. 69. – P. 563–570.
- Shulga, Y. M.** XPS study of fluorinated carbon multi-walled nanotubes / Y. M. Shulga, Ta-Chang Tien, Chi-Chen Huang, Shen-Chuan Lo, V. E. Muradyan, N. V. Polyakova, Yong-Chien Ling, R. O. Loutfy, A. P. Moravsky // J. Electron. Spectroscopy and Related Phenom. – 2007. – V. 160. – P. 22–28.
- Yang, Dongxing.** Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy / D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr., R. S. Ruoff // Carbon. – 2009. – V. 47, iss. 1. – P. 145–152.
- Shin, H.** Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance / H. Shin, K. Kim, A. Benayad, S. Yoon, H. Park, I. Jung, M. Jin, H. Jeong, J. Kim, J. Choi, Y. Lee // Adv. Funct. Mater. – 2009. – V. 19, iss. 12. – P. 1987–1992.
- Pei, S.** The reduction of graphene oxide / S. Pei, H. Cheng // Carbon. – 2012. – V. 50, iss. 9. – P. 3210–3228.
- Sobon, G.** Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser / G. Sobon, J. Sotor, J. Jagiello, R. Kozinski, M. Zdrojek, M. Holdynski, P. Paletko, J. Boguslawski, L. Lipinska, K. M. Abramski // Optics express. – 2012. – V. 20, N 17. – P. 19463–19473.
- Si, Y.** Synthesis of water soluble graphene / Y. Si, E. T. Samulski // Nano Lett. – 2008. – V. 8. – P. 1679–1682.
- Jeong, Hae-Kyung.** Thermal stability of graphite oxide / Hae-Kyung Jeong, Yun Pyo Lee, Mei Hua Jin, Eun Sung Kim, Jung Jun Bae, Young Hee Lee // Chem. Phys. Lett. – 2009. – V. 470. – P. 255–258.
- Cote, L. J.** Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite / L. J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang // J. Amer. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – P. 11027–11032.
- Karthika, P.** Functionalized exfoliated graphene oxide as supercapacitor electrodes / P. Karthika, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan // Soft Nanosci. Lett. – 2012. – V. 2. – P. 59–66.
- Galante, Ch.** Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide / C. Galante, A. D. Mohite, A. V. Naumov, W. Gao, L. Ci, A. Ajayan, H. Gao, A. Srivastava, R. B. Weisman, P. M. Ajayan // Sci. Rep. – 2011. – V. 1. – P. 85.
- Min Fu.** Vapor diffusion synthesis of CoFe₂O₄ hollow sphere/graphene composites as absorbing materials / Min Fu, Qingze Jiao, Yun Zhao, Hansheng Li // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – P. 735–744.
- Nemanich, R. J.** Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films / R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, R. E. Shroder // J. Vac. Sci. Technol. A6. – 1988. – V. 3. – P. 1783–1787.
- Knight, D. S.** Characterization of diamond films by Raman spectroscopy / D. S. Knight, W. B. White // J. Mater. Res. – 1989. – V. 4, iss. 2. – P. 385–393.
- Pimenta, M. A.** Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy / M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, R. Saito // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – V. 9. – P. 1276–1291.
- Cancado, L. G.** Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges / L. G. Cancado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, A. Jorio // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93. – P. 247401.
- Hong, S.** Dielectrophoretic deposition of graphite oxide soot particles / S. Hong, S. Jung, S. Kang, Y. Kim, X. Chen, S. Stankovich, S. R. Ruoff, S. Baik // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2008. – V. 8, N 1. – P. 424–427.
- Wang, G.** Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets / G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112, N 22. – P. 8192–8195.
- Matsumoto, Y.** Simple photoreduction of graphene oxide nanosheet under mild conditions / Y. Matsumoto, M. Koinuma,

- S. Y. Kim, Y. Watanabe, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Takiishi, S. Ida // Appl. Mater. Interfaces. – 2010. – V. 2, N 12. – P. 3461–3466.
30. **Stankovich, S.** Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. B. T. Nguen, S. R. Ruoff // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 1558–1565.
31. **Sreepasad, T. S.** Tellurium nanowire-induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf-like graphenic structures / T. S. Sreepasad, A. K. Samal, T. Pradeep // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113, N 5. – P. 1727–1737.
32. **Kudin, K. N.** Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets / K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car // Nano Lett. – 2008. – V. 8, N 1. – P. 36–41.
33. **Shulga, Y. M.** Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets / Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. V. Abalyaeva, O. N. Efimov, N. Y. Shulga, A. Michtchenko, L. Lartundo-Rojas, L. A. Moreno-R, J. G. Cabañas-Moreno, V. N. Vasilets // J. Power Sources. – 2013. – V. 224. – P. 195–201.
34. **Shulga, Y. M.** Gaseous products of thermo- and photo-reduction of graphite oxide / Y. M. Shulga, V. M. Martynenko, V. E. Muradyan, V. A. Smirnov, G. L. Gutsev // Chem. Phys. Lett. – 2010. – V. 498. – P. 287–291.
35. **Gómez-Navarro, C.** Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets / C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern // Nano Lett. – 2007. – V. 7, N 11. – P. 3499–3503.
36. **Алексенский, А. Е.** Однослойные пленки оксида графена на поверхности кремния / А. Е. Алексенский, П. Н. Брунков, А. Т. Дидейкин, Д. А. Кирилленко, Ю. В. Кудашова, Д. А. Саксеев, В. А. Севрюк, М. С. Шестаков // Журн. техн. физики. – 2013. – Т. 83, вып. 11. – С. 67–71.
37. **Smirnov, V. A.** Conductivity of graphene oxide films: dependence from solvents and photoreduction / V. A. Smirnov, N. N. Denisov, A. E. Ukshe, Y. M. Shulga // Chem. Phys. Lett. – 2013. – V. 583. – P. 155–159.
38. **Sun, X.** Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery / X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, H. Dai // Nano Research. – 2008. – V. 1, N 3. – P. 203–212.
39. **Hudson, M. J.** Electrochemically prepared colloidal, oxidized graphite / M. J. Hudson, F. R. Hunter-Fujita, J. W. Peckett, P. M. Smith // J. Mater. Chem. – 1997. – V. 7, N 2. – P. 301–305.
40. **Stankovich, S.** Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) / S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // J. Mater. Chem. – 2006. – V. 16. – P. 155–158.
41. **Reed, B. W.** Electronic properties of carbon nanotubes by transmission electron energy-loss spectroscopy / B. W. Reed, M. Sarikaya // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 195404.
42. **Attal, S.** Determination of the concentration of single-walled carbon nanotubes in aqueous dispersions using UV-visible absorption spectroscopy / S. Attal, R. Thiruvengadathan, O. Regev // Anal. Chem. – 2006. – V. 78. – P. 8098–8104.
43. **McAllister, M. J.** Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite / M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay // Chem. Mater. – 2007. – V. 19. – P. 4396–4404.
44. **Cote, L. J.** Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite / L. J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang // J. Amer. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – P. 11027.
45. **Yong-Lai Zhang.** Photoreduction of graphene oxides: methods, properties and applications / Yong-Lai Zhang, Li Guo, Hong Xia, Qi-Dai Chen, Jing Feng, Hong-Bo Sun // Adv. Optical Mater. – 2014. – N 2. – P. 10–28.
46. **Denisov, N. N.** Graphene oxide films: photochemistry and electroconductivity / N. N. Denisov, V. A. Smirnov, Y. M. Shulga // Graphene oxide: synthesis, mechanical properties and applications – Nova Sci. Publ, 2014.
47. **Шульга, Ю. М.** Восстановление нанолитов оксида графита вакуумным ультрафиолетовым излучением / Ю. М. Шульга, В. Н. Василец, С. А. Баскаков, В. Е. Мурадян, Е. А. Скрылева, Ю. Н. Пархоменко // Химия высоких энергий. – 2012. – Т. 46, № 2. – С. 160–164.
48. **Szabo, T.** Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides / T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dekany // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 2740–2749.
49. **Lomeda, J. R.** Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets / J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang, J. M. Tour // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 16201.
50. **Xu, C.** Graphene-metal particle nanocomposites / C. Xu, X. Wang, J. Zhu // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 19841–19845.
51. **Park, S.** Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking / S. Park, K.-S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S. B. T. Nguyen, R. S. Ruoff // ACS Nano. – 2008. – V. 2, N 3. – P. 572–578.
52. **Paredes, J. I.** Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide / J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón // Langmuir. – 2009. – V. 25, N 10. – P. 5957–5968.
53. **Shan, C.** Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene / C. Shan, H. Yang, J. Song, D. Han, A. Ivaska, L. Niu // Anal. Chem. – 2009. – V. 81. – P. 2378–2382.
54. **Shulga, Y. M.** Reflection electron energy-loss spectra of the fullerenes C60 and C70 / Y. M. Shulga, V. I. Rubtsov, A. S. Lobach // Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter. – 1994. – V. 93, N 3. – P. 327–331.
55. **Smirnov, V. A.** Photoreduction of graphite oxide at different temperatures / V. A. Smirnov, Yu. M. Shul'ga, N. N. Denisov, E. I. Kresova, N. Yu. Shul'ga // Nanotechnologies in Russia. – 2012. – V. 7, N 3–4. – P. 156–163.
56. **Patil, A. J.** Aqueous stabilization and self-assembly of graphene sheets into layered bio-nanocomposites using DNA / A. J. Patil, J. L. Vickery, T. B. Scott, S. Mann // Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 3159–3164.
57. **Грайфер, Е. Д.** Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е. Д. Грайфер, В. Г. Макотченко, А. С. Назаров, С.-Дж. Ким, В. Е. Федотов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 8. – С. 784–804.
58. **Park, S.** Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets / S. Park, J. An, R. D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 6592–6594.
59. **Fernández-Merino, M. J.** Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions / M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114, N 14. – P. 6426–6432.

Работа выполнена в рамках проекта № 11.1797.2014/к конкурсной части государственного задания вузам, подведомственным Минобрнауки России, в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы, на оборудовании центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59414X0007, соглашение № 14.594.21.0007).

Статья поступила в редакцию 10 июля 2014 г.

Carbon Nanostructures Reduced From Graphite Oxide as Electrode Materials for Supercapacitors

Yurii Makarovich Shulga¹ — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher (yshulga@gmail.com); **Natalya Yurevna Shulga**¹ — Engineer (shulgany@gmail.com); **Yurii Nikolaevich Parkhomenko**¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of Department.

¹*National University of Science and Technology «MISIS»,
4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia*

Abstract. In this review we present information about obtaining and properties of carbon nanomaterials (graphite oxide, graphene oxide, the reduced graphene oxide), which are used as electrodes for supercapacitors (SC). This review describes methods of obtaining graphite oxide, followed by separation of a graphene oxide and reducing graphene oxide by thermal, photochemical and chemical methods. Information of composition and concentration of functional groups in the graphene oxide and the elemental composition are described in detail. Results of the analysis of physical, electrochemical, thermal and optical properties of the graphene oxide and its derivatives are shown. The ratio of oxygen-containing functional groups was estimated by XPS. The presence of a partial surface's reducing is found. Hydrogen-containing functional groups are characterized by IR spectroscopy. Method of estimating the size of graphene crystallites by Raman spectroscopy is shown. The mass loss upon heating is analyzed by thermogravimetry. The gassing of graphene oxide at thermal and photochemical reduction is studied by mass spectrometry. The difference between aforesaid (abovementioned) methods of reduction is clearly demonstrated by vary in the composition of the evolved gases. Also the chemical method of graphene oxide reduction with (by using of) hydrazine is described.

Review considers the literature data which illustrate the most interesting, from the authors' point of view, aspects of that field of research.

Key words: supercapacitors, graphite oxide, graphene oxide, graphene oxide reduction, graphene materials, composites with conductive polymers.

References

1. Doung T. G. 2002 Annual progress report for energy storage research and development. *Freedom Car and Vehicle Technologies Program*. 2003.
2. Pat. 2800616 (U.S.) *Low voltage electrolytic capacitor*. H. I. Becker. Iss. Date: July 23, 1957.
3. Novoselov K., Geim A., Morozov S., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S., Grigorieva I., Firsov A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004, vol. 306, pp. 666–669.
4. Brodie B. C. On the atomic weight of graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London*. 1859, vol. 149, pp. 249–259.
5. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Amer. Chem. Soc.* 1958, vol. 80, no. 6, pp. 1339.
6. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Smirnov V. A., Shulga N. Y., Belay K. G., Gutsev G. L. Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors. *J. Power Sources*. 2014, vol. 245, pp. 33–36.
7. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Muradyan V. E., Voilov D. N., Smirnov V. A., Michtchenko A., Cabañas-Moreno J. G., Belay K. G., Weatherford C. A., Gutsev G. L. Colorful polymer compositions with dyed graphene oxide nanosheets. *ISRN Optics*. 2012. DOI: 10.5402/2012/647849
8. Dispersion in water: Single layer graphene oxide. URL: <https://graphene-supermarket.com/Dispersion-in-Water-Single-Layer-Graphene-Oxide-175-ml.html> (data obrashcheniya 11.08.2014).
9. Shulga Yu. M., Baskakov S. A., Dremova N. N., Shulga N. Yu., Skryleva E. A. Exfoliation and reduction of graphite oxide under microwave heating. *Fundamental'naya i prikladnaya fizika*. 2012, no. 1, pp. 7–10. (In Russ.)
10. Briggs D., Seah M. P. *Practical surface analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, 1990, p. 657.
11. Voylov D. N., Agapov A. L., Shulga Y. M., Sokolov A. P., Arbutov A. A. Room temperature reduction of multilayer graphene oxide film on a copper substrate: Penetration and participation of copper phase in redox reactions. *Carbon*. 2014, vol. 69, pp. 563–570.
12. Shulga Y. M., Tien Ta-Chang, Huang Chi-Chen, Lo Shen-Chuan, Muradyan V. E., Polyakova N. V., Ling Yong-Chien, Loutfy R. O., Moravsky A. P. XPS study of fluorinated carbon multi-walled nanotubes. *J. Electron. Spectroscopy and Related Phenom.* 2007, vol. 160, pp. 22–28.
13. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R. D., Stankovich S., Jung I., Field D. A., Ventrice(Jr) C. A., Ruoff R. S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy. *Carbon*. 2009, vol. 47, iss. 1, pp. 145–152.
14. Shin H., Kim K., Benayad A., Yoon S., Park H., Jung I., Jin M., Jeong H., Kim J., Choi J., Lee Y. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Funct. Mater.* 2009, vol. 19, iss. 12, pp. 1987–1992.
15. Pei S., Cheng H. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012, vol. 50, iss. 9, pp. 3210–3228.
16. Sobon G., Sotor J., Jagiello J., Kozinski R., Zdrojek M., Holdynski M., Paletko P., Boguslawski J., Lipinska L., Abramski K. M. Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser. *Optics express*. 2012, vol. 20, no. 17, pp. 19463–19473.
17. Si Y., Samulski E. T. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.* 2008, vol. 8, pp. 1679–1682.
18. Jeong Hae-Kyung, Lee Yun Pyo, Jin Mei Hua, Kim Eun Sung, Bae Jung Jun, Lee Young Hee. Thermal stability of graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* 2009, vol. 470, pp. 255–258.
19. Cote L. J., Cruz-Silva R., Huang J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *J. Amer. Chem. Soc.* 2009, vol. 131, pp. 11027–11032.
20. Karthika P., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K. S. Functionalized exfoliated graphene oxide as supercapacitor electrodes. *Soft Nanosci. Lett.* 2012, vol. 2, pp. 59–66.
21. Galande Ch., Mohite A. D., Naumov A. V., Gao W., Ci L., Ajayan A., Gao H., Srivastava A., Weisman R. B., Ajayan P. M. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.* 2011, vol. 1, p. 85.
22. Min Fu, Qingze Jiao, Yun Zhao, Hansheng Li. Vapor diffusion synthesis of CoFe₂O₄ hollow sphere/graphene composites as absorbing materials. *J. Mater. Chem. A*. 2014, vol. 2, pp. 735–744.
23. Nemanich R. J., Glass J. T., Lucovsky G., Shroder R. E. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A6*. 1988, vol. 3, pp. 1783–1787.
24. Knight D. S., White W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.* 1989, vol. 4, iss. 2, pp. 385–393.
25. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, vol. 9, pp. 1276–1291.
26. Cancado L. G., Pimenta M. A., Neves B. R. A., Dantas M. S. S., Jorio A. Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges. *Phys. Rev. Lett.* 2004, vol. 93, p. 247401.
27. Hong S., Jung S., Kang S., Kim Y., Chen X., Stankovich S., Ruoff S. R., Baik S. Dielectrophoretic deposition of graphite oxide soot particles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008, vol. 8, no. 1, pp. 424–427.
28. Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J. Phys. Chem. C*. 2008, vol. 112, no. 22, pp. 8192–8195.
29. Matsumoto Y., Koinuma M., Kim S. Y., Watanabe Y., Taniguchi T., Hatakeyama K., Takiishi H., Ida S. Simple photoreduction of graphene oxide nanosheet under mild conditions. *Appl. Mater. Interfaces*. 2010, vol. 2, no. 12, pp. 3461–3466.
30. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguen S. B. T., Ruoff S. R. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. 2007, vol. 45, pp. 1558–1565.
31. Sreeprasad T. S., Samal A. K., Pradeep T. Tellurium nanowire-induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf-like graphenic structures. *J. Phys. Chem. C*. 2009, vol. 113, no. 5, pp. 1727–1737.
32. Kudin K. N., Ozbas B., Schniepp H. C., Prud'homme R. K., Aksay I. A., Car R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.* 2008, vol. 8, no. 1, pp. 36–41.

33. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Abalyaeva V. V., Efimov O. N., Shulga N. Y., Michtchenko A., Lartundo-Rojas L., Moreno-R. L. A., Cabañas-Moreno J. G., Vasilets V. N. Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets. *J. Power Sources*. 2013, vol. 224, pp. 195–201.
34. Shulga Y. M., Martynenko V. M., Muradyan V. E., Smirnov V. A., Gutsev G. L. Gaseous products of thermo- and photo-reduction of graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* 2010, vol. 498, pp. 287–291.
35. Gómez-Navarro C., Weitz R. T., Bittner A. M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett.* 2007, vol. 7, no. 11, pp. 3499–3503.
36. Aleksenskii A. E., Brunkov P. N., Dideikin A. T., Kirilenko D. A., Kudashova Yu. V., Sakseev D. A., Sevryuk V. A., Sheshtakov M. S. Single-layer graphene oxide film on the silicon surface. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki = Journal of Applied Physics*. 2013, vol. 83, iss. 11, pp. 67–71. (In Russ.)
37. Smirnov V. A., Denisov N. N., Ukshe A. E., Shulga Y. M. Conductivity of graphene oxide films: dependence from solvents and photoreduction. *Chem. Phys. Lett.* 2013, vol. 583, pp. 155–159.
38. Sun X., Liu Z., Welscher K., Robinson J. T., Goodwin A., Zoric S., Dai H. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Research*. 2008, vol. 1, no. 3, pp. 203–212.
39. Hudson M. J., Hunter-Fujita F. R., Peckett J. W., Smith P. M. Electrochemically prepared colloidal, oxidised graphite. *J. Mater. Chem.* 1997, vol. 7, no. 2, pp. 301–305.
40. Stankovich S., Piner R. D., Chen X., Wu N., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.* 2006, vol. 16, pp. 155–158.
41. Reed B. W., Sarikaya M. Electronic properties of carbon nanotubes by transmission electron energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B* 2001, vol. 64, p. 195404.
42. Attal S., Thiruvengadathan R., Regev O. Determination of the concentration of single-walled carbon nanotubes in aqueous dispersions using UV-visible absorption spectroscopy. *Analy. Chem.* 2006, vol. 78, pp. 8098–8104.
43. McAllister M. J., Li J.-L., Adams D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D. L., Car R., Prud'homme R. K., Aksay I. A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* 2007, vol. 19, pp. 4396–4404.
44. Cote L. J., Cruz-Silva R., Huang J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *J. Amer. Chem. Soc.* 2009, vol. 131, pp. 11027.
45. Yong-Lai Zhang, Li Guo, Hong Xia, Qi-Dai Chen, Jing Feng, Hong-Bo Sun. Photoreduction of graphene oxides: methods, properties and applications. *Adv. Optical Mater.* 2014, no. 2, pp. 10–28.
46. Denisov N. N., Smirnov V. A., Shulga Y. M. *Graphene oxide films: photochemistry and electroconductivity*. Graphene oxide: synthesis, mechanical properties and applications. Nova Sci. Publ, 2014.
47. Shulga Yu. M., Vasilets V. N., Baskakov S. A., Muradyan V. E., Skryleva E. A., Parkhomenko Yu. N. Reduction graphite oxide nanosheets under vacuum UV radiation. *Khimiya vysokikh energii*. 2012, vol. 46, no. 2, pp. 160–164. (In Russ.)
48. Szabo T., Berkesi O., Forgo P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dekany I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.* 2006, vol. 18, pp. 2740–2749.
49. Lomeda J. R., Doyle C. D., Kosynkin D. V., Hwang W.-F., Tour J. M. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets. *J. Amer. Chem. Soc.* 2008, vol. 130, p. 16201.
50. Xu C., Wang X., Zhu J. Graphene-metal particle nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* 2008, vol. 112, pp. 19841–19845.
51. Park S., Lee K.-S., Bozoklu G., Cai W., Nguyen S. B. T., Ruoff R. S. Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS Nano*. 2008, vol. 2, no. 3, pp. 572–578.
52. Paredes J. I., Villar-Rodil S., Solís-Fernández P., Martínez-Alonso A., Tascón J. M. D. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir*. 2009, vol. 25, no. 10, pp. 5957–5968.
53. Shan C., Yang H., Song J., Han D., Ivaska A., Niu L. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene. *Anal. Chem.* 2009, vol. 81, pp. 2378–2382.
54. Shul'ga Y. M., Rubtsov V. I., Lobach A. S. Reflection electron energy-loss spectra of the fullerenes C60 and C70. *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter*. 1994, vol. 93, no. 3, pp. 327–331.
55. Smirnov V. A., Shul'ga Yu. M., Denisov N. N., Kresova E. I., Shul'ga N. Yu. Photoreduction of graphite oxide at different temperatures. *Nanotechnologies in Russia*. 2012, vol. 7, no. 3/4, pp. 156–163.
56. Patil A. J., Vickery J. L., Scott T. B., Mann S. Aqueous stabilization and self-assembly of graphene sheets into layered bio-nanocomposites using DNA. *Adv. Mater.* 2009, vol. 21, pp. 3159–3164.
57. Grajfer E. D., Makotchenko V. G., Nazarov A. S., Kim S.-Dzh., Fedotov V. E. Graphene: chemical approaches to the synthesis and modification. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews*. 2011, vol. 80, no. 8, pp. 784–804. (In Russ.)
58. Park S., An J., Piner R. D., Jung I., Yang D., Velamakanni A., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chem. Mater.* 2008, vol. 20, pp. 6592–6594.
59. Fernández-Merino M. J., Guardia L., Paredes J. I., Villar-Rodil S., Solís-Fernández P., Martínez-Alonso A., Tascón J. M. D. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J. Phys. Chem. C* 2010, vol. 114, no. 14, pp. 6426–6432.

Acknowledgements. *The work was performed as part of the project No. 11.1797.2014/k, competitive part of the state task universities under the jurisdiction of the Russian Ministry in the field of scientific activity in the years 2014–2016, the equipment Center of collective use «Materials and Metallurgy» with the financial support of the state, represented by the Ministry of Education of Russia (the unique identifier of the project RFMEFI59414X0007, agreement No. 14.594.21.0007).*

Received July 10, 2014