

# Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научный журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 51, № 1, 2015

УДК 544.526, 544.51

## Фотохимические процессы с участием оксида графена

*А. Л. Стрюк, Н. С. Андриюшина, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко*

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

*Обобщены и проанализированы сведения о выполненных в последние годы исследованиях фотохимических процессов с участием оксида графена: его восстановления при фотовозбуждении как при отсутствии, так и с участием молекулярных или полупроводниковых фотокатализаторов; превращений различных субстратов, индуцируемых оксидом графена как фотокатализатором (фотоинициатором); фотокаталитических реакций, в которых оксид графена и продукты его восстановления являются сокатализаторами. Обсуждены основные закономерности и возможные схемы механизмов рассмотренных реакций, а также направления дальнейшего развития фундаментальных и прикладных исследований в области фотохимии оксида графена.*

**Ключевые слова:** оксид графита, оксид графена, частично восстановленный оксид графена.

Получение в 2004 г. первых образцов графена путем механического расслоения (экслофляции) графита, осуществленное нобелевскими лауреатами 2010 г. по физике А. Геймом и К. Новоселовым, а также последующие сообщения о его уникальных электронных и механических характеристиках [1—8] придали мощный импульс исследованиям свойств графена и возможности его применения в электронных, оптоэлектронных, сенсорных и каталитических системах [2—14].

В поисках новых более производительных методов получения графена внимание исследователей привлек известный уже более полутора сотен лет оксид графита (ОГр), образующийся при окислении графита хлоратом или перманганатом калия в средах сильных минеральных кислот [11, 15—21]. Благодаря присутствию в составе ОГр разнообразных кислород-

содержащих функциональных групп (КФГ), в частности карбоксильных, способных к ионизации в водных средах, слоистый ОГр под действием внешних сил может подвергаться эксфолиации до отдельных монослойных частиц, за которыми закрепилось название «оксид графена» (ОГ) [2, 11, 15—21]. Предполагалось, что восстановление ОГ химическими агентами или при его термообработке приведет к удалению КФГ, реставрации первоначальной идеальной ароматической структуры графена и тем самым откроет путь к разработке доступных способов его получения в больших количествах.

В ходе попыток достижения этой цели разработаны разнообразные методы восстановления ОГ, включая его превращение с участием сильных (гидразин и водород) или мягких восстановителей (вода в

суперкритических условиях) [11, 15, 16, 18, 20—23], методы термического, микроволнового, электрохимического восстановления [11, 13, 15, 16, 20, 21, 23], а также фотохимические подходы, базирующиеся на способности ОГ претерпевать фотовосстановление под действием света УФ- и части видимого спектрального диапазона [15, 24—31].

Как было установлено, продукты восстановления ОГ во всех случаях по своим характеристикам (электропроводности, механической прочности и др.) уступают графену, полученному неdestructивным методом механической эксфолиации графита [2, 6, 8, 11, 13, 15, 16, 21]. Это обстоятельство породило активную дискуссию относительно самой возможности получения идеального графена исходя из ОГ. По-видимому, наиболее существенный вклад в разрешение этой проблемы внесли результаты исследования ОГ и продуктов его восстановления при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) сверхвысокого разрешения [21, 32, 33], который позволил изучить структуру ОГ на атомном уровне. Полученные результаты засвидетельствовали присутствие в составе частиц ОГ обширных дыр, возникающих на стадии destructивного окисления графита, размер которых лишь увеличивается в результате восстановления. Подобная дефектность структуры ОГ, а также невозможность полного удаления всех КФГ независимо от применяемого метода восстановления свидетельствуют о достаточной проблематичности перехода от ОГ к графену без использования специальных трудоемких приемов по «залечиванию» дыр и элиминирования остаточных функциональных групп в условиях высокотемпературной обработки [2, 15, 16, 18, 21].

Вместе с тем оказалось, что продукт неполного восстановления ОГ — частично-восстановленный ОГ (ЧВОГ), сочетающий в себе монослойную структуру, высокую электропроводность, сопоставимую с проводимостью графита, возможность химической функционализации и допирования, выраженные электроноакцепторные свойства, может найти применение в качестве компонента различных функциональных материалов, используемых в оптоэлектронике и сенсорике, катализе, фото- и электрокатализе и многих других областях [2, 5, 6, 8—16, 20—23, 34, 35].

Неотъемлемым следствием прогресса в изучении химических свойств ОГ стало развитие представлений о его фотохимической активности. Первоначально внимание исследователей концентрировалось на изучении фотовосстановления ОГ как пути получения в мягких условиях ЧВОГ с контролируемыми свойствами [15, 21, 24—30]. Впоследствии широким фронтом развернулись работы по изучению фото-

каталитических систем, в которых ЧВОГ выполняет роль сокатализатора [22, 34—37]. Наконец, появились отдельные сообщения о возможности применения ОГ в качестве фотоинициатора или фотокатализатора химических превращений различных субстратов [38—43]. Вместе с тем полученные на сегодня данные относительно участия ОГ в фотохимических превращениях носят довольно разрозненный характер. Так, остается дискуссионным вопрос о механизме фотовосстановления ОГ, отсутствует классификация фотохимических реакций с участием ОГ, которая позволила бы осуществлять направленный поиск новых процессов подобного рода.

В настоящей работе предпринята попытка хотя бы частично заполнить этот пробел. Авторы стремились провести обобщение, анализ и классификацию известных данных о фотохимических свойствах ОГ, механизме его фотовосстановления, участии в фотокаталитических процессах в качестве сокатализатора и субстрата превращения и на этом основании определить наиболее перспективные направления дальнейшего развития фотохимии ОГ и его производных.

Прежде чем перейти к рассмотрению известных данных о фотохимических реакциях с участием ОГ, целесообразно вкратце остановиться на характеристике его строения, спектральных и электрофизических свойств, что необходимо для понимания особенностей поведения ОГ в электронно-возбужденном состоянии или же в качестве субстрата фотохимических превращений.

### Оксиды графита и графена — структура и свойства

Пионерские работы по получению оксида графита были выполнены Броуди в 1859 г., который осуществил окисление графита хлоратом калия в азотной кислоте и получил соединение состава  $C_{2,19}O_{1,00}H_{0,80}$ , названное им «графитовой кислотой» [44]. Позже Хаммерс и Офферман предложили альтернативный способ, заключающийся в окислении графита перманганатом калия в олеуме [45]. Эти два подхода, с некоторыми модификациями, остаются до настоящего времени основными методами получения ОГр из графита. Расслоение ОГр в жидких дисперсионных средах при действии ультразвука, резком нагреве, прохождении электрохимических процессов между слоями ОГр и др., а также его спонтанное расслоение (эксфолиация) в специально подобранных растворителях приводят к образованию монослойного ОГ [11, 13, 15, 16, 18, 20, 21].

Окисление графита приводит к появлению в составе его одиночных слоев и, особенно по их краям, различных КФГ, что сопровождается увеличением расстояния между слоями. Так, окисление графита по

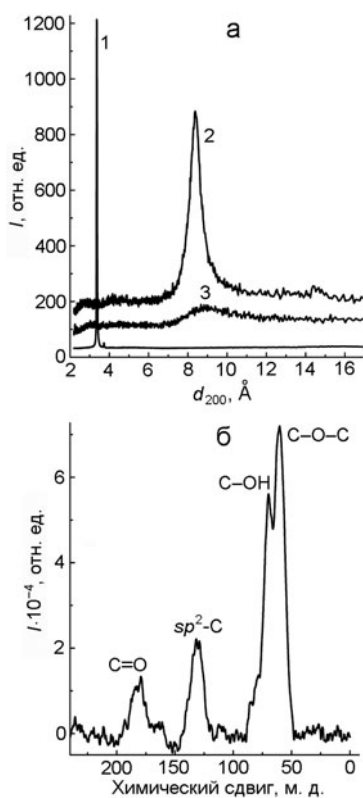


Рис. 1. *a* — Дифрактограммы графита (1), X-ОГр (2) и сухого остатка коллоида ОГ-ПФН (3) в координатах межслойное расстояние  $d_{200}$  — интенсивность  $I$ ; *б* — спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  порошка Б-Огр.

методу Хаммерса приводит к росту межслойного расстояния от характерных для графита 3,4 Å (рис. 1, *a*, кривая 1) до 8,3 Å (кривая 2). В то же время ОГр сохраняет слоистую структуру вследствие неполного характера окисления и ван-дер-ваальсовых  $\pi$ -взаимодействий между ароматическими фрагментами монослоев ОГр, которые избежали окисления.

Данные инфракрасной (ИК) и рентгенофотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии, а также спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах  $^{13}\text{C}$  свидетельствуют о том, что основными КФГ в составе ОГр являются третичные спиртовые (фенольные) и эпоксидные группы, располагающиеся в плоскости монослоев ОГр, а также карбоксильные группы, которые сосредоточены в основном на краях частиц или дефектных областей в их составе [2, 11, 15, 16, 18, 20, 21]. Так, в типичном спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ОГр, полученного методом Броуди (обозначенном в дальнейшем как Б-ОГр), присутствуют пики в диапазоне 50—70 м. д., отвечающие эпоксидной и  $\equiv\text{C}-\text{OH}$ -группам, максимум при 130 м. д., соответствующий резонансу в ароматических участках Б-ОГр, где атомы углерода пребывают в  $sp^2$ -гибридизированном состоянии ( $sp^2\text{-C}$ ), а также пик при

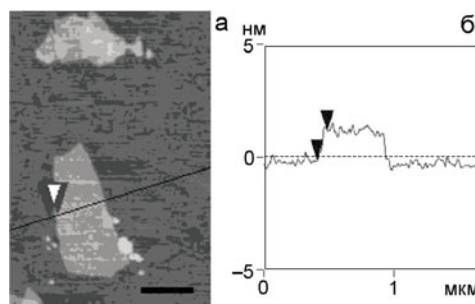


Рис. 2. *a* — Атомно-силовая микрофотография; *б* — профиль шероховатости частицы ОГ.

180 м. д., принадлежащий фрагменту  $\text{C}=\text{O}$  в составе карбоксильной группы (рис. 1, *б*). Помимо этих функциональных групп в ряде работ сообщается также о присутствии в составе ОГр карбонильных и лактонных групп [11, 15, 16, 18, 21].

В водных средах группы  $-\text{COOH}$  в составе ОГр претерпевают диссоциацию, что приводит к электростатическому отталкиванию между ионизированными карбоксилатами соседних слоев. Однако энергия этого отталкивания недостаточна для преодоления  $\pi$ -взаимодействия между  $sp^2\text{-C}$ -фрагментами ОГр и спонтанной эксфолиации ОГр в воде [11, 15, 16, 21]. В связи с этим для расслоения ОГр и получения стабильных водных дисперсий ОГ применяют ультразвуковую (УЗ) обработку суспензий ОГр в воде или водных растворах поверхностно-активных соединений. Как показано нами в работе [31], высокостабильные коллоиды, содержащие преимущественно монослойные частицы ОГ, могут быть получены путем УЗ-обработки ОГр, синтезированного по методу Хаммерса (в дальнейшем обозначенного как X-ОГр), в водных растворах полифосфата натрия (ПФН). Удаление воды из таких коллоидов приводит к рестеккингу лишь ~10 % частиц ОГ (рис. 1, *a*, ср. кривые 2 и 3).

По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) толщина монослойного ОГ варьирует от 0,6 до 1,6 нм в зависимости от влажности среды и степени смятости частиц на подложке [13, 15, 16, 18, 20, 21]. Коллоидные частицы ОГ, стабилизированные ПФН (ОГ-ПФН), характеризуются латеральным размером от 200 нм до микрона (рис. 2, *a*) и толщиной 1,2—1,3 нм (рис. 2, *б*), что указывает на их монослойный характер.

В спектре поглощения ОГ-ПФН (рис. 3, *a*) присутствует несколько компонент. Максимум в диапазоне 230—240 нм ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) отвечает так называемой сингулярности Ван-Хова и обусловлен осцилляцией электронного газа в графитоподобных неокисленных  $sp^2\text{-C}$ -фрагментах частиц ОГ [1, 11, 13, 15, 16, 21]. Положение данного максимума зависит от глубины окисления ОГ и изменяется от 270 нм для неокис-

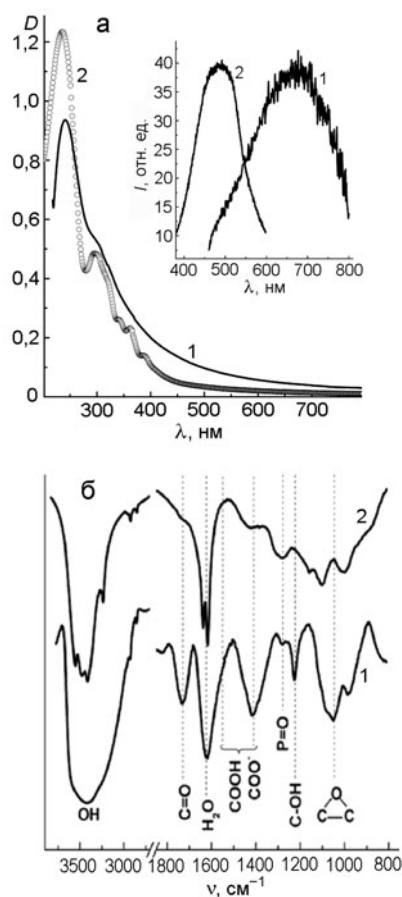


Рис. 3. *a* — Спектры поглощения и флуоресценции (вставка) коллоидов ОГ-ПФН, полученных из X-ОГр (1) и Б-ОГр (2); *б* — ИК-спектры частиц ОГ-ПФН до (1) и после фотовосстановления (2).

ленного графена и графита [1, 13, 15, 16, 21] до 225—230 нм для наиболее глубоко окисленного ОГ, полученного из Б-ОГр [15, 31, 43] (рис. 3, *a*, кривая 2). Плечо при 290—320 нм относят к электронным переходам  $n\pi^*$ -типа в карбонильных фрагментах ОГ [11, 13, 15, 21]. Наконец, бесструктурная полоса поглощения, простирающаяся в видимую область (рис. 3, *a*, кривая 1) и обуславливающая окраску ОГ, отвечает электронным переходам в сопряженных  $sp^2$ -С-участках частиц ОГ. Изолированные домены  $sp^2$ -С, окруженные непроводящими  $sp^3$ -С-областями, ведут себя аналогично полупроводниковым квантовым точкам, заключенным в диэлектрическую матрицу, и обнаруживают обратно пропорциональную зависимость между размером доменов  $sp^2$ -С и характерной для них энергией электронного возбуждения [15, 21].

Как видно из рис. 3, *a*, ОГ, полученный из Б-ОГр, характеризуется более коротковолновым положением  $\lambda_{\text{макс}}$ , сложным набором  $n\pi^*$ -полос в диапазоне 270—400 нм и значительно более низким светопоглощением при  $\lambda > 400$  нм. Эти спектральные признаки

свидетельствуют о существенно более глубокой степени окисления продукта расслоения Б-ОГр по сравнению с коллоидом, полученным из X-ОГр. Как показано в работе [31], поглощение видимого света кластерами  $sp^2$ -С в составе частиц второго типа приводит к непрямым межзонным переходам с минимальной энергией  $E_{\text{bg}} = 1,9$  эВ.

При фотовозбуждении в пределах  $n\pi^*$ -полосы коллоиды обоих типов характеризуются низкоинтенсивной флуоресценцией (Фл) с временем жизни менее 1 нс [31]. Значительный стоков сдвиг положения максимумов полос Фл (рис. 3, *a*, вставка), а также в случае ОГ, полученного из X-ОГр, совпадение энергии максимума полосы с  $E_{\text{bg}}$  указывают на то, что Фл обусловлена излучательной релаксацией в доменах  $sp^2$ -С, т. е. на возможность переноса энергии от электронно-возбужденных КФГ к ароматическим фрагментам частиц ОГ. Частицы ОГ, полученные из Б-ОГр, содержат фрагменты  $sp^2$ -С меньшего размера, которые характеризуются более высокой энергией электронного перехода и излучают в более коротковолновой области (рис. 3, *a*, вставка, ср. кривые 1 и 2).

Монослойные коллоидные частицы ОГ сохраняют функциональные группы, присущие исходному ОГр. В ИК-спектре частиц ОГ-ПФН (рис. 3, *б*, кривая 1) наблюдаются характеристические полосы, отвечающие колебаниям карбоксильных групп (1730, 1550 и 1415  $\text{cm}^{-1}$ ), групп  $\equiv\text{C}-\text{OH}$  (1225  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (1050  $\text{cm}^{-1}$ ), а также связи  $\text{P}=\text{O}$  (1280  $\text{cm}^{-1}$ ) в полифосфат-анионах. В то же время в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) ОГ-ПФН присутствуют характерные для графена и его производных *D*- и *G*-полосы [11, 13, 15, 16, 21], свидетельствующие о наличии в частицах ОГ-ПФН сопряженных  $sp^2$ -С-участков.

Следует отметить, что до последнего времени вопрос о строении ОГ являлся предметом оживленных дискуссий в связи с нестехиометрическим составом ОГ и достаточной вариабельностью его характеристик в зависимости от истории исходного графита и условий синтеза ОГр. Показательным примером влияния условий формирования ОГр на его свойства является разброс имеющихся в литературе значений доли  $sp^2$ -гибридизированного углерода в составе ОГр — от 40 % [32] до 50—65 % [46—48] и даже 85 % [49].

Первоначальные модели строения ОГ, в частности модели Хоффмана, Руса, Шольца и Боема, Накаямы и Матсуо, детально рассматриваемые в обзорных работах [11, 15, 16, 18, 20, 21], исходили из предположения об упорядоченности строения ОГ и существовании периодичности в расположении его структурных фрагментов, в частности КФГ и  $sp^2$ -С-областей.

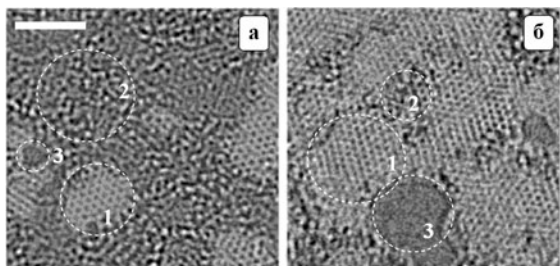


Рис. 4. Микрофотографии ОГ (*a*) и восстановленного ОГ (*б*), полученные в работе [32] с привлечением ПЭМ сверхвысокого разрешения (воспроизводится с разрешения John Wiley and Sons ©). Окружностями обозначены структурные элементы ОГ: упорядоченные  $sp^2$ -С-домены (1), фрагмент разупорядоченной  $sp^3$ -С-области (2), дыры (3). Масштаб 2 нм.

Более поздние модели, в частности популярная модель Лерфа и Клиновски [50], наоборот, постулируют случайный характер расположения КФГ на поверхности частиц ОГ и существование в его составе неокисленных или слабо окисленных ароматических  $sp^2$ -С-доменов, окруженных областями  $sp^3$ -гибридизованного углерода, в которых каждый атом С связан с той или иной КФГ. При этом гидроксильные и эпоксидные группы располагаются преимущественно на базальной плоскости частиц ОГ, а карбоксильные группы и циклические 5- и 6-членные лактоны — на их периферии [15, 16].

Результаты начатых в 2009—2010 гг. исследований структуры частиц ОГ и продуктов его восстановления с привлечением ПЭМ сверхвысокого разрешения [21, 32, 33] (рис. 4, *a*), по-видимому, дают наиболее точное и наглядное представление об истинной структуре частиц ОГ и в целом свидетельствуют о высокой степени реалистичности модели Лерфа и Клиновски [50]. Эти работы показали, что частицы ОГ действительно содержат изолированные упорядоченные графитоподобные фрагменты  $sp^2$ -С размером от 1—2 до 7—8 нм, окруженные достаточно протяженными областями  $sp^3$ -С, насыщенными различными КФГ. Помимо этого частицы ОГ содержат большое число дыр, сопоставимых по размеру с доменами  $sp^2$ -С и образующихся в результате агрессивного воздействия сильных окислителей на стадии получения ОГр. Восстановление частиц ОГ в атмосфере гидразина приводит к росту числа фрагментов  $sp^2$ -С и их площади, снижению протяженности фрагментов  $sp^3$ -С и увеличению площади дыр (рис. 4, *б*), что указывает на потерю части углерода в ходе восстановления [21, 32]. Следует отметить, что эти пионерские исследования не только дали четкую информацию о строении ОГ, но и стали свидетельством в пользу невозможности получения графена — идеальной протяженной  $sp^2$ -С-системы путем восстановления ОГ.

На основании анализа имеющихся в настоящее время литературных данных можно предложить классификацию, относящую фотоиндуцированные процессы с участием ОГ к пяти основным группам. Первая группа — это фотохимические превращения самого ОГ, которые приводят к его восстановлению, аналогично тому, как это происходит в «темновых» условиях при действии сильных восстановителей, таких как гидразин, водород, Sn(II), металлический цинк и др. [13, 15, 21]. Вторую, крайне немногочисленную, группу формируют процессы превращения сторонних субстратов при действии света на ОГ, т. е. реакции, в которых ОГ выполняет функцию фотокатализатора или фотоинициатора. Третью группу процессов составляют реакции фотокаталитического восстановления ОГ, в которых он является субстратом фотопревращения, а фотокатализаторы имеют молекулярную или полупроводниковую природу. Такие процессы широко применяют для формирования композиционных материалов на основе ЧВОГ. В отдельную, четвертую, группу могут быть выделены фотокаталитические процессы, в которых ОГ и продукты его восстановления активно участвуют в роли сокатализатора, многократно усиливающего фотокаталитическое действие полупроводникового фотокатализатора. Наконец, к пятой группе могут быть отнесены процессы, в которых ОГ и ЧВОГ, присутствующие в системе в ходе облучения, выполняют роль стабилизатора продуктов фотопревращения, обеспечивая высокий уровень их дисперсности. Реакции данного типа часто используются для получения гетероструктур, состоящих из наночастиц (НЧ) металлов и ЧВОГ (ОГ), которые в дальнейшем используют в качестве электрокатализаторов или элементов сенсорных систем. Отметим, что лишь реакции первого и второго типов происходят в результате электронного возбуждения ОГ. В остальных типах процессов, рассматриваемых ниже, ОГ принимает участие в основном состоянии.

#### Фотохимическое восстановление оксида графена

Облучение УФ-светом частиц ОГр или ОГ в дисперсиях приводит к их восстановлению, что отражается в множественных изменениях спектральных характеристик, а также росте электропроводности и угла смачивания [15, 18, 21]. В частности, в электронном спектре наблюдается пропорциональный длительности облучения (экспозиции) длинноволновый сдвиг характеристического максимума  $\lambda_{\text{макс}}$  и рост светопоглощения в видимом спектральном диапазоне (рис. 5, *a*). Помимо сдвига  $\lambda_{\text{макс}}$  и его приближения к значению  $\lambda_{\text{макс}} = 270$  нм, характерному для

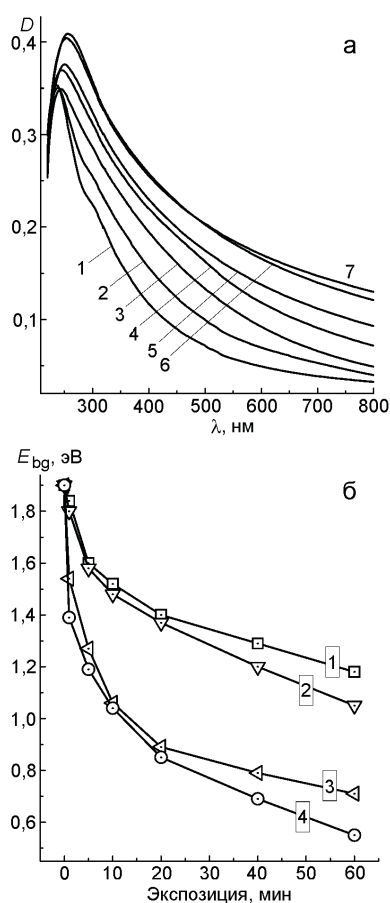


Рис. 5. *а* — Изменение спектра поглощения коллоида ОГ-ПФН (1) при облучении светом с  $\lambda = 310\text{—}390$  нм в присутствии гидразина на протяжении 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 40 (6) и 60 мин (7); *б* — зависимость  $E_{bg}$  в ОГ от продолжительности облучения систем, не содержащих восстановителей, на воздухе (1) и в вакууме (2), а также в вакууме в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (3) и  $\text{N}_2\text{H}_4$  (4).

графена и графита [1, 15, 21], фотовосстановление сопровождается снижением энергии электронного перехода  $E_{bg}$  в  $sp^2$ -С-доменах частиц ОГ. Так, в случае коллоида ОГ-ПФН облучение УФ-светом (310—390 нм) на протяжении 60 мин приводит к сдвигу  $\lambda_{\text{макс}}$  от 237 до 257 нм (рис. 5, *а*, табл. 1) и снижению  $E_{bg}$  от 1,9 до 1,2 эВ (рис. 5, *б*, кривая 1).

Эти изменения указывают на рост протяженности сопряженных  $sp^2$ -С-областей в частицах ОГ. На рост ароматичности (количества  $sp^2$ -гибридизированного углерода) частиц ОГ указывают также повышение интенсивности характеристических D- и G-полос в спектрах КРС (табл. 1), а также появление в ИК-спектре четких полос при 1620 и 1640  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3, *б*, кривая 2), отвечающих колебаниям связей С=C в  $sp^2$ -С-доменах фотовосстановленного ОГ (ФВОГ).

Одновременно с описанными выше изменениями в ходе фотовосстановления исчезает плечо при

Таблица 1

Энергия электронного перехода  $E_{bg}$ , положение характеристического максимума  $\lambda_{\text{макс}}$ , суммарная интенсивность характеристических D- и G-полос в спектре КРС  $I_{DG}$ , средний гидродинамический размер  $d_{HD}$  частиц ОГ и ФВОГ, полученных при различной экспозиции  $t$

$t$ , мин	$E_{bg}$ , эВ	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$I_{DG}$ , отн. ед	$d_{HD}$ , нм
0	1,90	237	4,4	320
30	1,30	252	8,8	520
60	1,20	257	9,7	360
90	0,90	260	10,5	300
180	0,85	265	—	280

Примечание. Фотовосстановление осуществлялось на воздухе в отсутствие электронодоноров.

290—320 нм, отвечающее карбонильным хромофорам в составе частиц ОГ, указывая на элиминирование соответствующих КФГ. По данным ИК-спектроскопии (рис. 3, *б*, кривая 2) в результате облучения практически полностью исчезают —ОН- и эпоксидные группы, резко снижается количество карбоксильных групп в составе частиц ФВОГ. Эти выводы подтверждаются данными спектроскопии РФЭ, согласно которым фотовосстановление ОГ приводит к многократному росту интенсивности сигнала  $sp^2$ -С в C1s-диапазоне спектра и повышению соотношения интенсивностей сигналов С=C/С—ОН от ~1 до 6 [37].

Таким образом, спектральные данные свидетельствуют о прохождении при облучении системы ОГ-ПФН совокупности фотохимических процессов, основными результатами которых являются практически полное элиминирование КФГ, многократное повышение содержания  $sp^2$ -гибридизированного углерода и рост протяженности ароматических доменов со снижением характерной для них энергии электронного перехода. Глубина фотовосстановления ОГ, о которой можно судить как по величине  $E_{bg}$ , так и по положению характеристического максимума  $\lambda_{\text{макс}}$ , зависит от длительности и интенсивности облучения, а также от присутствия в системе электронодонорных и электроноакцепторных добавок. Удаление кислорода, способного акцептировать фотогенерируемые в ОГ электроны и выступать эффективным тушителем триплетных состояний фотовозбужденного карбонила, приводит при прочих равных условиях к снижению конечной величины  $E_{bg}$ , т. е. к повышению степени восстановленности (рис. 5, *б*, ср. кривые 1 и 2). Введение электронодоноров, в частности  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (кривая 3) или  $\text{N}_2\text{H}_4$  (кривая 4), позво-

ляет существенно понизить  $E_{bg}$ , причем в случае гидразина конечная величина энергии электронного перехода приблизительно одинакова ( $\sim 0,5$  эВ) для ФВОГ и ЧВОГ, полученного классическим «темновым» методом — выдерживанием в присутствии  $N_2H_4$  при 80—90 °С. В качестве «жертвенных» доноров для ускорения процесса фотовосстановления ОГ применяют также сульфид натрия и триэтаноламин [40].

Следует отметить, что это значение,  $E_{bg} = 0,5$  эВ, не связано с какими-либо принципиальными ограничениями глубины восстановления ОГ, а отражает, скорее, ограничение в применимости метода электронной спектроскопии для изучения динамики этого процесса. Как отмечалось выше, носители заряда, генерируемые квантами света в доменах  $sp^2$ -С, окруженных областями  $sp^3$ -углерода, испытывают пространственное ограничение, вследствие чего  $E_{bg}$  обратно пропорционально зависит от размера кластера  $sp^2$ -С. Эту связь передает полуэмпирическое выражение  $E_{bg} = 2|\beta|M^{-0,5}$  [16], где  $\beta$  — фактор взаимодействия между ближайшими соседними атомами ( $\beta \approx -2,9$  эВ);  $M$  — число ароматических шестичленных циклов в составе кластера  $sp^2$ -С (т. е. его геометрический размер). При  $M > 300$  эта степенная зависимость асимптотически приближается к  $E_{bg} \approx 0,5$  эВ [51] и дальнейшее увеличение размера ароматического кластера практически не сказывается на энергии  $E_{bg}$  и положении длинноволнового края полосы поглощения в электронных спектрах ЧВОГ. Таким образом, применение электронной спектроскопии при мониторинге процесса восстановления ОГ ограничено диапазоном  $E_{bg} > 0,5$  эВ.

Сочетание мягких условий фотовосстановления и широких возможностей влияния на фотофизические характеристики ФВОГ делает этот метод серьезным конкурентом «темновым» методам реагентного восстановления ОГ или термообработки в суперкритических условиях, ставшим уже традиционными. В то же время естественным ограничением фотохимического подхода служит спектральный состав возбуждающего света — ОГ может быть непосредственно восстановлен лишь при действии света УФ- и части видимого диапазона (400—430 нм), отвечающего  $\pi\pi^*$ -полосе [25, 30, 31, 52]. Фотовозбуждение ОГ в пределах полосы поглощения доменов  $sp^2$ -С ( $\lambda > 430$ —450 нм) не приводит к фотохимическим изменениям.

Получили также развитие работы по изучению фотовосстановления ОГ под действием жесткого УФ-света [24, 53, 54] и ионизирующего излучения [55]. Так, в работе [54] показана возможность фотолитографического формирования проводящих контуров произвольной формы с субмикронным

разрешением при облучении пленок ОГ через шаблон светом с  $\lambda = 46,9$  нм (26,4 эВ).

Проведение фотовосстановления ОГ при действии УФ-лазера с  $\lambda = 248$  нм в атмосфере аммиака или хлора позволяет одновременно с фотовосстановлением ОГ осуществлять его допирование азотом или хлором [29]. Такой подход открывает широкие возможности управления свойствами образующегося модифицированного ФВОГ путем варьирования длительности и мощности облучения, а также природы и концентрации допирующей добавки.

В процессе восстановления ОГ при  $\gamma$ -облучении его водных дисперсий принимают участие продукты радиолитического разложения воды — гидратированные электроны и атомы водорода [55].

Спектральные изменения, аналогичные описанным выше для коллоидной системы ОГ-ПФН, имеют достаточно общий характер и наблюдаются во всех случаях, включая даже фотовосстановление ОГ в виде пленок [25, 52, 56]. В этом случае одновременно наблюдается резкое, в  $10^5$ — $10^6$  раз, повышение электропроводности, свидетельствующее о восстановлении сопряжения в пределах всей площади частиц ФВОГ [25, 52, 57, 58], а также рост угла смачивания, обусловленный повышением их гидрофобности [56]. В работе [58] высокопроводящий ФВОГ использовали при изготовлении конденсаторов, выдерживающих  $2 \cdot 10^4$  циклов зарядки-разрядки практически без потери емкости, а полученный в ходе восстановления при действии УФ-света ФВОГ был испытан в качестве электроактивного компонента газовых сенсоров на водород, озон и ряд других субстратов [59].

В работе [28] предложен метод селективного восстановления ОГ, которое приводит к преимущественному элиминированию карбоксильных групп и мало затрагивает гидроксильные и эпокси группы. Такой эффект достигается благодаря введению в систему объемного электронодонора — 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола (ТМП), который, по-видимому, не может прямо контактировать с электронно-возбужденными группами на базальной плоскости частиц ОГ и восстанавливает лишь карбоксильные группы, расположенные по периферии частицы. Полученный в работе [28] материал благодаря фотоиндуцированному элиминированию электроактивных С=О-групп обладает (в отличие от исходного ОГ) высокой стабильностью при прохождении тока и может применяться для записи информации, обеспечивая более чем  $10^5$  циклов считывания без ощутимой деградации. В то же время предложенный авторами этой работы механизм фотовосстановления, в котором ТМП отведена роль фотокатализатора, вызывает сомнение хотя бы по той причине, что применяемые в работе стеклянные реакторы не



позволяют осуществлять прямое фотовозбуждение ТМП, поглощающего при  $\lambda < 250$  нм.

Ускорение фотовосстановления ОГ в диметилформамиде в присутствии производного 1,4-дигидропиридина [57] авторы работы связывают с участием в реакции электронно-возбужденного состояния этого соединения. По данным [57] проводимость образующегося ФВОГ,  $\sim 5 \cdot 10^3$  См/см, близка к проводимости ЧВОГ, полученного при восстановлении ОГ гидразином при повышенной температуре.

Изменение структуры ОГ в ходе фотовосстановления не может не влиять на форму частиц ОГ, стабилизированных в дисперсионных средах, а также на характер их взаимодействия со средой. В водных растворах стабильность дисперсий ОГ сохраняется благодаря электростатическому отталкиванию между одноименно заряженными ионизированными карбоксильными группами в составе частиц ОГ и в меньшей степени благодаря образованию водородных связей между КФГ оксида графена и молекулами растворителя [15, 21, 33]. Возможность образования водородных связей между КФГ отдельных фрагментов частиц ОГ, в том числе с участием мостиковых молекул воды, приводит к тому, что в водных дисперсиях частицы ОГ утрачивают планарность. В результате сминания гидродинамический размер частиц ОГ в дисперсиях, т. е. размер частиц, окруженных сольватной оболочкой и перемещающихся с нею как целое в результате броуновского движения, оказывается значительно меньшим, чем латеральный размер планарных частиц ОГ, определяемый методом АСМ.

Как показано нами в работе [60] с применением лазерной фотокорреляционной спектроскопии (ЛФС), гидродинамический размер частиц в коллоидах ОГ-ПФН варьирует от  $\sim 150$  до  $\sim 550$  нм с центром распределения при  $d_{\text{HD}} = 320$  нм (табл. 1). Отсутствие в коллоиде частиц с размером крупнее полмикрона, которые наблюдаются на АСМ-изображениях, свидетельствует о том, что частицы ОГ в растворе принимают смятую форму. Смятый характер имеют также частицы ОГ, наблюдаемые методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии (рис. 6, а, б) в образцах, нанесенных на гидрофобные субстраты (углерод, проводящее стекло FTO) [60].

Фотовосстановление ОГ уже на начальном этапе (первые 30 мин облучения) приводит к резкому росту  $d_{\text{HD}}$  — до 520 нм (табл. 1). В этом же временном диапазоне происходит наиболее значительное изменение положения характеристического максимума — от 237 до 252 нм, свидетельствующее о значительном возрастании доли ароматического  $sp^2$ -С в составе продукта фотовосстановления. Дальнейшее облучение приводит к длинноволновому сдвигу  $\lambda_{\text{макс}}$  до

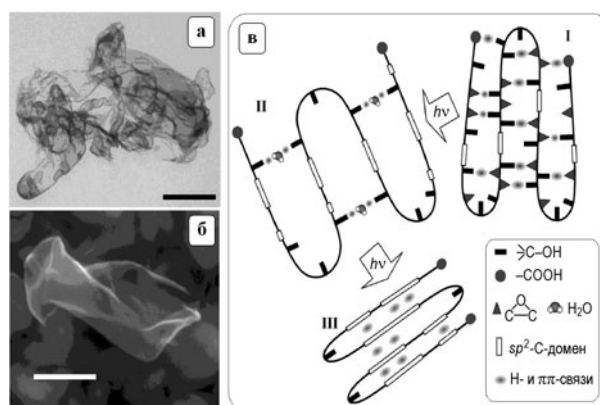


Рис. 6. а, б — Микрофотографии частицы ОГ, полученные методами ПЭМ и РЭМ соответственно (масштаб 500 (а) и 200 нм (б)); в — схема, иллюстрирующая изменение формы коллоидной частицы ОГ в ходе ее фотовосстановления.

265 нм при экспозиции 180 мин. При этом направление изменения  $d_{\text{HD}}$  обратное — средний гидродинамический размер частиц ФВОГ снижается до 360 и 300 нм при экспозиции длительностью 60 и 90 мин соответственно (табл. 1). После завершения процесса фотовосстановления (экспозиция 180 мин)  $d_{\text{HD}}$  полученных частиц ФВОГ составляет 280 нм, т. е. ниже, чем у исходного ОГ.

Гидродинамический размер  $d_{\text{HD}}$  для планарных частиц ОГ является эффективной величиной, зависящей прежде всего от их формы, т. е. степени смятости. Как показали исследования дисперсий монослойных частиц графена, а также дисульфидов молибдена и вольфрама, выполненные в работе [61] методом ЛФС, между линейным размером частиц  $L$  и  $d_{\text{HD}}$  во всех случаях существует пропорциональная зависимость —  $d_{\text{HD}} = \alpha L^\beta$ , где  $\alpha = 5,9 \pm 2,2$  и  $\beta = 0,66 \pm 0,06$ . Таким образом, наблюдаемая эволюция размера коллоидных частиц ОГ и ФВОГ свидетельствует о фотоиндуцированном изменении их формы, т. е. степени смятости. Механизм данной эволюции может быть проиллюстрирован схемой, представленной на рис. 6, в. В исходном ОГ складки формируются в результате образования водородных связей между КФГ различных фрагментов частицы ОГ, в том числе с участием мостиковых молекул воды (рис. 6, в, I) [15, 62]. Возможность спонтанного сворачивания частиц ОГ и образования между их фрагментами складок толщиной 0,42 нм показана в работе [63] методами молекулярного моделирования.

Фотовосстановление ОГ на начальном этапе сопровождается резким изменением  $\lambda_{\text{макс}}$ , свидетельствующим о значительном изменении структуры частиц ОГ, в частности в результате элиминирования ОН и эпоксидных групп с базальной плоскости частиц ОГ, и реставрации его ароматичности. При



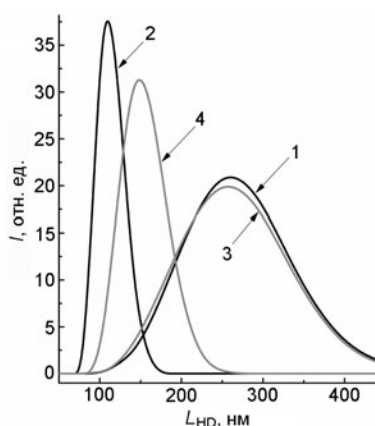


Рис. 7. Распределение частиц ФВОГ (180 мин экспозиции) по гидродинамическому размеру при pH 6,1 (1), после повышения pH до 11 (2), снижения pH до 7 путем диализа (3), повторного повышения pH до 11 (4).

этом большинство водородных связей, соединяющих складки, исчезает и частица ОГ приобретает более распрямленную форму, что отражается в росте  $d_{HD}$  (рис. 6, в, II). По мере дальнейшего восстановления ароматический характер частиц ФВОГ постоянно повышается и становится возможным образование складок по механизму  $\pi\pi$ -стекинг-взаимодействия между отдельными сопряженными  $sp^2$ -C-фрагментами частиц ФВОГ (рис. 6, в, III). Образованию таких складок способствует также возросшая в результате восстановления гидрофобность частиц ФВОГ, в результате которой они стремятся минимизировать контакт с полярной дисперсионной средой. По расчетным данным [62] расстояние между складками, образуемыми отдельными  $sp^2$ -C-фрагментами частиц ЧВОГ, равно 0,39 нм, близко к величине межслойного расстояния в графите (0,34—0,38 нм). Выраженная склонность частиц ЧВОГ к сминанию и образованию складок отмечена также в работах [55—57]. Снижение склонности к взаимодействию с растворителем и более плотное связывание фрагментов ФВОГ в результате такого сминания приводят к тому, что глубоко восстановленный ФВОГ имеет меньший  $d_{HD}$ , чем исходный более гидрофильный ОГ.

В пользу представленной выше модели свидетельствует также зависимость формы частиц ФВОГ от pH коллоидного раствора. При снижении pH растворов ОГ и ФВОГ до 2 во всех случаях происходит агрегация частиц, причем размер агрегатов зависит от степени их восстановленности и изменяется от 400 нм для исходного ОГ до 2,5—3 мкм для наиболее глубоко восстановленного ФВОГ. Повышение pH до 11, напротив, приводит к снижению  $d_{HD}$  вплоть до 100—120 нм для образца последнего типа (рис. 7, ср. кривые 1 и 2), что свидетельствует о дальнейшем сминании частиц

ФВОГ, стремящихся свести к минимуму контакт со средой с возросшей ионной силой. После повышения pH до 7 путем диализной очистки коллоида (обычная нейтрализация щелочи приводит к высаливанию ФВОГ) величина  $d_{HD}$  возвращается к исходному значению, 280 нм (рис. 7, кривая 3), и снижается вновь при повторном прибавлении щелочи (рис. 7, кривая 4). Эти данные свидетельствуют о динамическом характере изменений формы частиц ФВОГ, которая в зависимости от глубины их восстановления подстраивается под величину полярности и ионной силы дисперсионной среды.

Отмеченные выше две отчетливо выраженные стадии фотовосстановления ОГ, из которых первая является относительно более быстрой и приводит к существенному изменению электрофизических свойств ФВОГ, свидетельствующему о значительном повышении степени его ароматичности, наблюдались также в работах [52, 56]. Следует отметить, что работа [64] на сегодня является, по-видимому, наиболее глубокой попыткой пролить свет на сложный и являющийся предметом оживленных дискуссий вопрос о механизме фотохимического восстановления ОГ. В ней динамика фотовосстановления изучена путем наблюдений за фотоиндуцируемыми изменениями Фл отдельных взятых частиц ОГ. По данным [64] при возбуждении лазером с  $\lambda = 405$  нм (т. е. в пределах  $\pi\pi^*$ -полосы поглощения) частицы ОГ излучают две полосы Фл с максимумами при 690 и 490 нм. Сложный характер спектра Фл авторы связывают с выраженным гетерогенным характером релаксации электронного возбуждения, обусловленным нерегулярным строением частиц ОГ. В первые 30 с облучения происходит резкое тушение Фл, однако при более длительном фотовосстановлении наблюдается обратный эффект — возгорание Фл ФВОГ. Тушение Фл на начальном этапе процесса авторы связывают с быстрым ростом площади сопряженных участков  $sp^2$ -C. По данным РФЭ-спектроскопии при фотовозбуждении первыми с базальной плоскости ОГ исчезают гидроксильные группы, за ними следуют эпоксидные группы, последними элиминируются фрагменты C=O. В результате анализа изменений интенсивности Фл во времени на различных участках отдельных частиц ОГ авторами [64] предложена модель, согласно которой на быстрой стадии происходит миграция C—OH и C—O—C на периферию частиц. Исчезновение данных групп, которые фактически являются дефектами, нарушающими сопряжение в  $sp^2$ -C-областях, приводит к резкому росту площади сопряженных участков, на которых релаксация электронного возбуждения носит преимущественно безызлучательный характер. Потери массы частиц ОГ на этом этапе минимальны.

Частичное восстановление ФЛ при длительном облучении авторы [64] связывают с излучательными процессами на обогащенных КФГ периферийных участках частиц ФВОГ. В таких областях, по их мнению, возрастает вероятность фотолитических процессов, в которых одновременно могут принимать участие несколько групп, например две группы ОН, которые отщепляются с образованием воды или  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После исчезновения групп С—ОН происходит постепенное фотоэлиминирование эпоксидных и карбоксильных КФГ. На данном этапе наблюдается значительная, до 30 %, потеря массы частиц ФВОГ в виде газообразных продуктов фотолиза.

К недостаткам работы [64], как и модели, предложенной в работе [65], на наш взгляд, следует отнести абстрагирование от химизма процессов фотоиндуцированной миграции КФГ к периферийным областям частиц ОГ и их последующего фотолитического отщепления. Возможность прохождения подобных процессов аргументируется с привлечением данных об энергии диссоциации соответствующих связей и их сопоставлением с энергией квантов возбуждающего света, однако анализ природы электронно-возбужденных состояний ОГ и их превращений остается за пределами рассмотрения.

Во многих случаях процесс фотовозбуждения ОГ представляют, по аналогии с полупроводниками, как процесс генерации электронно-дырочной пары [25, 26, 30, 40, 42]. В дальнейшем электроны участвуют в восстановлении ОГ, а дырки либо мигрируют к краям частиц и окисляют находящиеся там КФГ, что приводит к образованию  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ , либо вступают во взаимодействие с присутствующим в системе электронодонором, в частности с водой [30]. Такие механистические модели также не рассматривают химизм фотопроцесса и не позволяют объяснить отсутствие у ОГ фотохимической активности за пределами его  $\pi\pi^*$ -полосы поглощения.

Наконец, ряд исследователей придерживается механизма фотовосстановления ОГ, в котором главным агентом является гидратированный электрон, образующийся при прямом фотолизе воды [27]. Учитывая, что данный процесс происходит при действии на воду света с  $\lambda < 240$  нм [66], возможность реализации такого сценария в системах, облучаемых более длинноволновым светом ( $\lambda > 310$  нм [27]), вызывает вполне обоснованные сомнения.

По нашему мнению, рассмотрение возможного механизма фотовосстановления ОГ следует начинать прежде всего с анализа природы и свойств возможных его электронно-возбужденных состояний. Как отмечалось выше, фотохимическое восстановление ОГ происходит лишь при его возбуждении в пределах  $\pi\pi^*$ -полосы поглощения [52], в то время

как облучение ОГ более длинноволновым светом, соответствующим полосе поглощения сопряженных  $sp^2$ -С-фрагментов ОГ, не приводит к изменениям его структуры.

Полоса  $\pi\pi^*$ -типа характеризуется размытой формой для ОГ, полученного из X-ОГр (рис. 3, а, кривая 1), и весьма сложной (мультикомпонентной) — в случае продукта расслоения более глубоко окисленного Б-ОГр (рис. 3, а, кривая 2). Это связано с присутствием на базальной плоскости ОГ хромофоров нескольких типов, пребывающих к тому же в различном химическом окружении.

В первом приближении можно выделить несколько основных фрагментов ОГ, ответственных за появление  $\pi\pi^*$ -полосы. В частности, карбоксильная группа содержит С=О-хромофор с неподеленной электронной парой на атоме кислорода и  $\pi^*$ -разрыхляющей орбиталью, способной акцептировать фотовозбужденный электрон. Гидроксильная и эпоксидная группы также имеют неподеленные пары электронов, один из которых вполне может вследствие возбуждения переходить на коллективную  $\pi^*$ -разрыхляющую орбиталь ближайшего к группе ароматического  $sp^2$ -С-фрагмента. Кроме того, в молекулах с третичной гидроксильной группой, связанной с ароматической подсистемой, может происходить таутомерное превращение группировки =С—ОН в карбонильную группу —С=О [15, 46, 67], также дающую вклад в формирование  $\pi\pi$ -полосы поглощения ОГ. Как свидетельствуют рассмотренные выше данные, фотовосстановление ОГ приводит к практически полному исчезновению групп ОН и С—О—С и лишь к частичному — групп СООН, в составе которых присутствует карбонильный хромофор. Учитывая, что при этом наблюдается исчезновение  $\pi\pi^*$ -полосы, можно полагать, что основными ее источниками и «действующими лицами» механизма фотовосстановления ОГ являются группы С—ОН и С—О—С, а также карбонилы, возникающие вследствие таутомеризации фрагментов =С—ОН.

При рассмотрении фотовозбуждения гидроксильной группы можно, по-видимому, ограничиться лишь ОН-группами, непосредственно связанными с ароматическим остовом, поскольку в случае ОН-групп, пребывающих на окисленных  $sp^3$ -С-участках частиц ОГ, отсутствуют необходимые для  $\pi\pi$ -переходов  $\pi^*$ -разрыхляющие орбитали. Анализ строения гипотетического фрагмента ОГ, содержащего ОН-группу, связанную с ароматической составляющей, показывает, что валентно-насыщенная система может образовываться в случае одновременного присутствия двух гидроксильных групп у соседних атомов углерода (схема 1, структура 1), которые по причине стерических затруднений, скорее всего, распо-

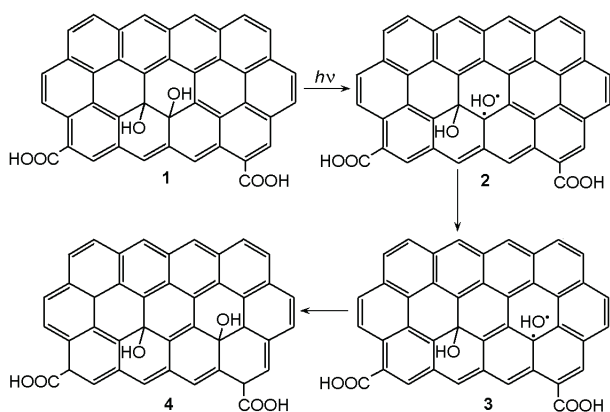


Схема 1. Возможные превращения ОГ при фотовозбуждении OH-группы, связанной с ароматической подсистемой.

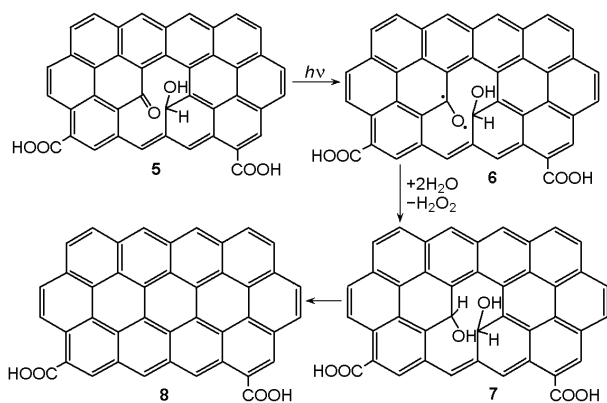


Схема 2. Возможные превращения ОГ при фотовозбуждении карбонильного хромофора, связанного с ароматической подсистемой.

лагаются в транс-положении — над и под базальной плоскостью ОГ. В противном случае необходимо предположить наличие радикального центра возле каждой OH-группы, располагающейся в пределах ароматических  $sp^2$ -C-фрагментов, однако подобные центры обнаруживаются лишь у свежеприготовленного ОГ и, следовательно, характеризуются малым временем жизни [68].

Фотовозбуждение хромофора  $sp^2$ -C—OH может приводить к переходу электрона от OH-группы к ароматической системе и разрыву связи C—OH (схема 1, структура 2). Далее, наряду с рекомбинацией образующихся радикалов и возвращением в основное состояние путем колебательной релаксации существует вероятность образования C—OH-связи с атомом углерода, отличным от исходного (структуры 3, 4). Таким образом, может происходить миграция OH-групп к краям ароматических областей частиц ОГ, как это предполагается в работах [25, 64]. Поскольку OH-группы в структурах 1 и 4 (схема 1)

фактически являются точечными дефектами, резко ограничивающими протяженность сопряженной  $sp^2$ -C-системы, их миграция на периферию таких областей должна приводить к быстрому увеличению площади сопряженных участков и значительному изменению фотофизических свойств уже на начальном этапе фотопроцесса, что полностью согласуется с экспериментальными данными.

В то же время подобный анализ свидетельствует о невозможности аналогичной миграции эпоксидной группы на периферию ароматических участков ОГ, что предлагается в работах [25, 64] как один из основных механизмов фотоиндуцированного роста степени сопряженности  $sp^2$ -C-системы ОГ. Более вероятным является присоединение молекулы воды к фотовозбужденной C—O—C-группе с образованием пары гидроксильных групп в *цис*-положении. По-видимому, нельзя также исключить прохождение такого процесса и в «темновом» режиме. Дальнейшие события разворачиваются аналогично рассмотренному выше случаю и приводят к исчезновению исходной эпоксидной группы и миграции OH-групп на периферию ароматических областей.

Образование группы —C=O вследствие таутомеризации третичной OH-группы для структуры 1 (схема 1) требует разрыва связи C—C (схема 2, структура 5), которому может способствовать предварительное фотовозбуждение OH-группы с последующим переходом энергии электронного возбуждения в энергию колебаний связи C—OH. Образующийся вследствие таутомеризации карбонильный хромофор при поглощении кванта света может переходить в  $\pi\pi^*$ -возбужденное состояние и претерпевать дальнейшие химические превращения.

Известно, что наиболее типичными реакциями электронно-возбужденного C=O-хромофора являются так называемый  $\alpha$ -разрыв с элиминированием молекулы CO, отрыв атома водорода от электронодонора с восстановлением хромофора, а также процессы циклизации и циклоприсоединения [66, 69]. Следует отметить, что реакции последнего типа для ОГ пока не наблюдались и, следовательно, могут быть исключены из рассмотрения.

Реакции  $\alpha$ -разрыва фактически являются результатом превращения энергии электронного возбуждения в колебательную форму, которое приводит к разрыву C—C-связи в  $\alpha$ -положении по отношению к хромофору. Процессы подобного типа, как правило, эффективно происходят лишь в газовой фазе и гораздо менее вероятны в жидкой дисперсионной среде вследствие быстрого расходования избытка колебательной энергии при взаимодействии с растворителем. Тем не менее в работе [65] именно процессы фотоэлиминирования карбонильных и карбоксиль-

ных групп в виде CO и CO<sub>2</sub> вследствие α-разрыва предлагаются в качестве основного механизма фотовосстановления ОГ. Следует отметить, что предложенный в работе [65] механизм базируется на экспериментальных данных, в частности появлении оксидов углерода в составе газообразных продуктов фотолиза пленок ОГр под действием УФ-света [52, 70], которые служат прямым свидетельством возможности α-разрыва в результате фотовозбуждения ОГ. Вместе с тем такой механизм вряд ли может претендовать на роль основного пути фотовосстановления, поскольку он не дает представления о механизме роста площади ароматической подсистемы ОГ в ходе первичной быстрой стадии фотовосстановления.

По мнению авторов настоящей работы, более вероятным является фотовосстановление ОГ в результате другого и гораздо более характерного для возбужденного карбонильного хромофора процесса, а именно отрыва атома водорода от растворителя или окисления специально введенного в систему электронодонора. Фотовозбуждение C=O в ππ\*-полосу дает синглетно-возбужденный карбонил, интеркомбинационная конверсия которого в триплетное состояние фактически приводит к появлению бирадикала (схема 2, структура 6).

В результате отрыва двух атомов водорода от молекул воды может образовываться структура 7 и молекула H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Такой механизм согласуется с известными экспериментальными данными о появлении в облученных дисперсиях ОГ пероксида водорода и кислорода — в газовой фазе над облученным ОГр [52, 70], который вследствие своей исключительно высокой гигроскопичности всегда содержит воду [52]. По данным [30], где предполагается фотоиндуцированное образование в ОГ электронно-дырочных пар, процесс четырехэлектронного окисления воды до O<sub>2</sub> является основным путем исчезновения фотогенерируемых дырок.

Отщепление двух молекул воды от структуры 7 (схема 2) приведет к реставрации сопряженной системы (структура 8) и, следовательно, должно быть весьма энергетически выгодным процессом. Такая модель согласуется также с данными [64], согласно которым фотоэлиминирование происходит на участках, обогащенных КФГ, с участием нескольких групп одного или различных типов.

После первичной, относительно быстрой стадии фотовосстановления ОГ, в ходе которой происходит стремительное увеличение площади сопряженной sp<sup>2</sup>-C-подсистемы [31, 60, 64, 65], происходит вторая, более медленная стадия элиминирования КФГ, которые к тому времени аккумулируются на периферии частиц ОГ и по краям дырок, образующихся в результате окислительной деструкции графита (см.

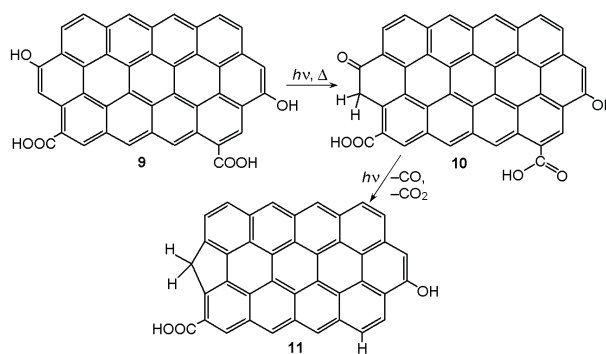


Схема 3. Процесс элиминирования КФГ, находящихся в составе ОГ, в результате фотоиндуцированного α-разрыва.

рис. 4, а, б). Таутомерное превращение OH-группы на периферии частицы ОГ (схема 3, структура 9) может привести к появлению C=O-хромофора и формированию структуры 10. Фотовозбуждение этого карбонила, а также карбоксильных групп может привести к α-разрыву и отщеплению молекул CO и CO<sub>2</sub>, которое, по мнению авторов [65], происходит по так называемому концертному механизму с одновременным образованием связей C—H на местах уходящих фрагментов. По-видимому, при отщеплении C=O также могут образовываться связи C—C и пятичленные циклические фрагменты (структура 11).

Ускорение фотовосстановления ОГ в щелочных средах [31] обусловлено, скорее всего, более эффективным прохождением стадий превращения эпоксидной группы в пару OH-групп и таутомеризации фрагментов =C—OH в карбонильный хромофор. В то же время снижение pH дисперсии ОГ в результате фотохимического восстановления ОГ [31] может быть связано с разложением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и высвобождением протонов.

Следует отметить, что во многих работах, посвященных восстановлению ОГр и ОГ под действием света, предполагается по умолчанию или аргументированно, что этот процесс имеет фототермический характер, т. е. обусловлен не превращениями электронно-возбужденного ОГ, а разогревом ОГ, пребывающего в основном состоянии, за счет световой энергии. Однако детальный анализ таких работ в большинстве случаев позволяет утверждать, что восстановление ОГ в описанных случаях происходит в результате именно фотохимических превращений.

Так, в работах [71, 72] сообщается о восстановлении ОГр при его облучении мощными импульсами фотографической ксеноновой лампы. Облучение приводит к потемнению ОГр, выделению газообразных продуктов и сопровождается фотоакустическим эффектом (хлопком). По мнению авторов, восстановление ОГр происходит в ре-

зультате его резкого разогрева, которому способствует также экзотермический характер деоксигенирования. Авторы обнаружили, что в инертной атмосфере для полного восстановления ОГр требуется меньшее число вспышек, чем при проведении процесса на воздухе, и связали это с поглощением части энергии адсорбированной водой, которая частично удаляется при выдерживании ОГр в потоке аргона. Вместе с тем факт ускорения фотовосстановления в отсутствие кислорода, способного акцептировать фотогенерируемые в ОГр электроны, может служить аргументом в пользу фотохимического характера исследованного в работе [71] процесса. В данной работе показано, что облучение ОГр через шаблон позволяет получать проводящие контуры различной формы, которые после нанесения на их поверхность пленки полианилина могут применяться в качестве сенсоров на пары аммиака.

В работе [73] исследован процесс фотовосстановления ОГ в водных дисперсиях при действии мощного ( $1 \text{ Вт/см}^2$ ) потока УФ-света. По мнению авторов этой работы, поглощение УФ-света столь высокой плотности приводит к разогреву и термическому деоксигенированию ОГ. Вместе с тем после проведения реакции температура дисперсии повышается от комнатной лишь до  $35^\circ\text{C}$  (и до  $26^\circ\text{C}$  в отсутствие ОГ). Кроме того, авторы отмечают повышение скорости фотовосстановления при повышении pH от 5 до 11, что сложно объяснить с позиций фототермического восстановления, однако вполне закономерно для рассмотренного выше фотохимического процесса.

Альтернативой формированию проводящих контуров заданной формы при облучении лампами через шаблон служит запись изображений произвольной геометрии на пленках ОГ при действии лазерного луча. Несмотря на то что в работах, иллюстрирующих данный подход, предполагается фототермический механизм восстановления ОГ, нельзя исключить прохождение двухквантовых фотохимических реакций ОГ. Так, в работе [74] изучены превращения ОГ при действии лазера с  $\lambda = 1064, 532 \text{ нм}$  (вторая гармоника) и  $355 \text{ нм}$  (третья гармоника). Облучение ОГ светом с  $\lambda = 1064 \text{ нм}$  не приводит к заметным изменениям, а при повышении мощности потока происходит разрушение ОГ с образованием сажи и выделением смеси газов. В то же время облучение ОГ светом с  $\lambda = 532$  или  $355 \text{ нм}$  приводит к его восстановлению, причем в исследованных в работе условиях ЧВОГ, образующийся после 10 мин облучения при комнатной температуре, по своим характеристикам аналогичен материалу, полученному при выдерживании ОГ в атмосфере  $\text{N}_2\text{H}_4$  при  $90^\circ\text{C}$  на протяжении 60 мин. Свет с  $\lambda = 532 \text{ нм}$  не погло-

щается ОГ, однако соответствует диапазону его нелинейно-оптической активности, что позволило авторам [74] обосновать механизм фотовосстановления, предполагающий двухквантовое поглощение и последующие фотохимические превращения ОГ.

По-видимому, аналогичный характер имеет фотовосстановление ОГ, наблюдающееся при действии лазеров с  $\lambda = 780$  [75] и  $788 \text{ нм}$  [76, 77]. Облучение пленок ОГ таким светом приводит к снижению удельного сопротивления в засвеченных областях на 6 порядков — от 20 до  $80 \text{ Ом/см}^2$  [76]. Варьируя интенсивность и длительность облучения, авторы [76] формировали монохромные изображения, в которых градация серого цвета отвечает изменению проводимости, а также гибкие электроды на основе полиэтилентерефталата, которые показали высокую чувствительность в качестве сенсора на  $\text{NO}_2$ . Одновременно с проводимостью, изменяя мощность излучения, удается точно варьировать величину  $E_{bg}$  образующегося ЧВОГ в диапазоне  $0,9\text{—}2,4 \text{ эВ}$  [75]. По мнению авторов [75], восстановление ОГ происходит за счет энергии, выделяющейся в результате аннигиляции электронно-дырочной пары, которая образуется при облучении и существует порядка 100 пкс. Реализация такого механизма при действии света с  $\lambda = 780 \text{ нм}$ , не поглощаемого ОГ, по умолчанию предполагает двухквантовый характер поглощения. Авторы работы также не исключают разрыва связи C—O за время жизни электронно-дырочной пары, т. е. фактически прохождения фотохимической реакции.

Дополнительным аргументом в пользу малой роли фототермических процессов в рассмотренных выше системах является оценка прироста температуры при облучении ОГ. Так, по данным [24] повышение температуры в ходе облучения ОГ квантами с энергией  $20\text{—}60 \text{ эВ}$  на протяжении нескольких минут составляет величину порядка микрокельвина, а по оценкам [64] при фотовосстановлении частиц ОГ на кремнеземе под действием лазера с  $\lambda = 405 \text{ нм}$  прирост температуры отдельных частиц ОГ не превышает  $1 \text{ К}$ .

В то же время в ряде случаев фототермическое восстановление ОГ не вызывает сомнения. Например, по такому механизму, по-видимому, протекает восстановление ОГ при действии стационарного источника, излучающего свет в диапазоне  $800\text{—}2000 \text{ нм}$  [78]. Резкий разогрев и обильное выделение газообразных продуктов при действии сфокусированного солнечного света на ОГр приводят к его восстановлению и одновременной эксфолиации до ОГ [79]. Такой способ может применяться для одностадийного получения композитов ФВОГ с частицами Au и Ag, а также оксидами Ni, Fe и Cu [79].

### Фотохимические процессы, индуцируемые при возбуждении оксида графена

Примеры реакций, в которых ОГ, поглощая свет, индуцирует превращения других участников системы, т. е. выступает в качестве фотокатализатора (фотоинициатора), достаточно редки. Так, в работе [26] в ходе фотовосстановления ОГ в водных средах наблюдали выделение молекулярного водорода. Для объяснения возможного механизма фотоиндуцированного восстановления воды в данной системе авторы [26] предложили модель, согласно которой электронно-дырочные пары, генерируемые в ОГ под действием света, участвуют в процессах окисления/восстановления КФГ, в результате которых возникают радикальные центры, придающие ОГ слабо-выраженный ферромагнитный характер. Взаимодействие воды с такими центрами, по мнению авторов [26], приводит к ее восстановлению и выделению  $H_2$ . Следует отметить, что в других работах, где изучали состав газовой смеси при действии УФ-света на ОГ или ОГр (см., например, [52, 64, 70]), выделение  $H_2$  не наблюдалось. Вполне возможно, что в условиях эксперимента, созданных в работе [26], где ОГ облучали в кварцевом сосуде нефилтрованным светом ксеноновой лампы, в спектре излучения которой присутствуют и кванты жесткого УФ-излучения, может происходить прямой или сенсibilизированный фотолит воды, ответственный за появление в реакционной смеси молекулярного водорода. По-видимому, такой же механизм появления водорода как побочного продукта при фотовосстановлении ОГ при действии нефилтрованного света ртутной лампы реализуется и в работе [58].

Допирование частиц ОГ азотом приводит по данным [38] к его частичному переходу из формы, обладающей проводимостью  $p$ -типа, в форму с проводимостью  $n$ -типа. Такой материал обладает фотокаталитическими свойствами в реакции расщепления воды с образованием  $H_2$  и  $O_2$  в стехиометрическом соотношении 2 : 1 в отсутствие дополнительных доноров и акцепторов. По мнению авторов [38], возможность прохождения данного процесса обусловлена формированием в допированных частицах ОГ  $p/n$ -переходов, в которых омический контакт между областями с проводимостью  $p$ -типа (участки, обогащенные КФГ) и проводимостью  $n$ -типа (участки, обогащенные атомами азота) обеспечивается благодаря сохранившимся при окислении графита ароматическим  $sp^2$ -С-областям. При этом согласно предложенному в работе [38] механизму фотовосстановления воды до  $H_2$  происходит на участках  $p$ -типа, а окисление воды до  $O_2$  — в областях, характеризующихся проводимостью  $n$ -типа.

По данным [39] облучение лазером с  $\lambda = 532$  нм частиц ОГ, диспергированных в воде и спиртах, в присутствии нитрата палладия(II) приводит к одновременному восстановлению ОГ и образованию наночастиц (НЧ) Pd размером 7—15 нм. Поскольку в отсутствие ОГ формирование частиц металла не наблюдается, авторы предложили механизм данного процесса, согласно которому в ходе облучения происходит двухквантовое возбуждение ОГ с образованием электронно-дырочной пары. Далее дырка окисляет молекулы донора (вода, спирт), а электрон участвует в восстановлении ОГ. Присутствующий в системе Pd(II) конкурирует с ОГ за фотогенерированный электрон, следствием чего является формирование на поверхности ФВОГ частиц Pd. Полученная гетероструктура проявляет каталитические свойства в реакциях присоединения по Судзуки, Хеку и Соногашире [39].

Согласно [40] в условиях лазерного возбуждения, а также при действии белого света лампы накаливания происходит формирование гетероструктур ФВОГ с НЧ золота и серебра. Для этих реакций авторы также предлагают механизм, в котором ОГ отводится роль фотокатализатора. Одновременно авторы работы допускают возможность перехода процессов в автокаталитический режим после появления в системе НЧ металлов.

В процессе формирования нанокompозита Ag/ФВОГ при действии УФ-света на дисперсии, содержащие ОГ и аммиачный комплекс  $Ag(NH_3)_2OH$ , ОГ выполняет одновременно роль фотокатализатора и стабилизатора растущих НЧ серебра [41]. Таким гетероструктурам присуща почти в 2 раза более высокая каталитическая активность в реакции восстановления нитроанилина боргидридом натрия, чем отдельно синтезированным НЧ Ag. Образующиеся в схожих условиях гетероструктуры Au/ФВОГ содержат НЧ золота размером 4—5 нм, а также фракцию плоских наночешуек Au толщиной порядка 2 нм [80]. Такие композиты проявляют электрокаталитические свойства в реакции окисления метанола.

В работе [42] установлена способность фотовозбужденного ОГ к окислению тетраметилбензидина. Авторы данной работы рассматривают ОГ как полупроводник, фотовозбуждение которого дает электронно-дырочные пары. Скорость фотоокисления не снижается после удаления кислорода, а также в присутствии добавок изопропанола (ловушки ОН-радикалов), супероксиддисмутазы (ловушки синглетного кислорода) и каталазы (ловушки  $H_2O_2$ ), однако уменьшается в присутствии типичных ловушек дырок — этилендиаминтетраацетат- или йодид-анионов. Отметим, что эти наблюдения, в принципе, не противоречат высказанному нами ранее предпо-

Таблица 2

Скорость  $R$  фотополимеризации акриламида в различных системах

Условия эксперимента		$R$
Выдерживание в темноте в присутствии ОГ		0
Облучение раствора акриламида светом с $\lambda < 450$ нм	без добавок	0,06
	в присутствии ОГ, полученного из Б-ОГр	3,60
	в присутствии ОГ, полученного из Х-ОГр	1,67
Облучение в присутствии ОГ (из Х-ОГр), предварительно облученного УФ-светом на протяжении	30 мин	0,80
	60 мин	0,56
	90 мин	0,05
Облучение в присутствии ОГ светом с $\lambda > 450$ нм		0,04

*Примечание.* В качестве скорости  $R$  фотополимеризации в работе [43] был принят прирост вязкости за 30 мин облучения (мПа/с).

ложению об участии в первичных стадиях фото-превращений электронно-возбужденных карбонильных групп, находящихся в составе ОГ.

Рассмотренными выше системами фактически исчерпываются известные примеры проявления фотокаталитической активности ОГ. Вместе с тем, как отмечалось в предыдущем разделе, любой из предложенных механизмов фотовосстановления ОГ предполагает наличие стадий образования радикальных частиц или радикальных центров на плоскости ОГ, которые потенциально могут инициировать цепные радикальные процессы, в частности свободно-радикальную полимеризацию ненасыщенных соединений. Исследование подобных реакций, на наш взгляд, является весьма перспективным, поскольку они открывают возможности одностадийного получения полимерных материалов, содержащих ОГ и его восстановленные формы и демонстрирующих привлекательные функциональные свойства, в частности повышенную механическую прочность [81] и термическую устойчивость [82], электропроводность [81, 83, 84], чувствительность к рН среды [81, 85], свойства суперадсорбента [86, 87] и др. Пришивка поливинилпирролидона [88] или поливинилацетата [89] к ОГ придает ему растворимость в большом числе органических растворителей. В настоящее время такие материалы получают с применением традиционных термических инициаторов [81, 86, 87] или же с применением ионизирующего излучения [84, 89].

По-видимому, первым шагом на пути изучения свойств ОГ как фотоинициатора радикально-цепных процессов может служить работа авторов настоящего обзора [43], в которой установлена способность коллоидного ОГ к фотоиницированию полимеризации акриламида в водных растворах при действии

света, соответствующего  $n\pi^*$ -полосе поглощения ОГ. Облучение светом с  $\lambda < 450$  нм насыщенных аргоном водных растворов акриламида, содержащих ОГ, приводит к росту вязкости, что свидетельствует о появлении в системе полиакриламида. Молекулярная масса образующегося полимера,  $M \approx 1 \cdot 10^5$  Да, сохраняется постоянной на протяжении всего процесса, что дает возможность использовать величину вязкости как параметр, характеризующий скорость фотореакции. Подобно традиционным молекулярным фотоинициаторам, ОГ не проявляет активности в темноте и в присутствии кислорода воздуха.

Активность ОГ в качестве фотоинициатора определяется наличием в его составе КФГ и соответствием спектрального состава возбуждающего света положению  $n\pi^*$ -полосы поглощения. Действительно, как следует из данных, представленных в табл. 2, скорость фотопроцесса снижается при переходе от ОГ, полученного из Б-ОГр, к менее окисленному ОГ, полученному из Х-ОГр. Предварительное фотовосстановление ОГ приводит к дальнейшему уменьшению его активности — пропорционально увеличению экспозиции (табл. 2).

Наиболее глубоко восстановленный ФВОГ (90 мин облучения) фактически утрачивает способность инициировать полимеризационный процесс. Согласно наблюдениям [43] при облучении растворов акриламида и ОГ УФ-светом фотовосстановление ОГ резко замедляется, что указывает на вовлечение радикальных интермедиатов этого процесса в конкурирующую реакцию полимеризации. Аналогичный процесс полимеризации N-винилпирролидона наблюдался в ходе термического восстановления ОГ [88]. По данным ЭПР [88] появление радикальных центров происходит уже при мягком



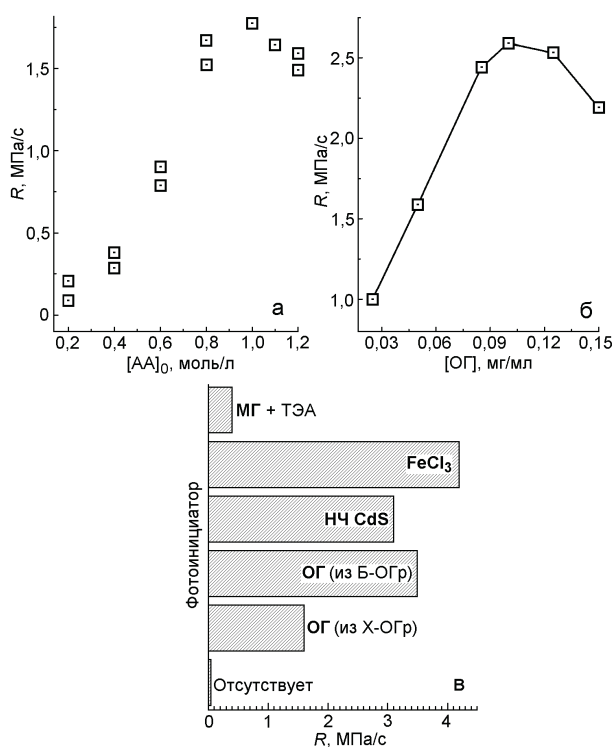


Рис. 8. а, б — Зависимость скорости фотополимеризации  $R$  от исходной концентрации акриламида  $[AA]_0$  и концентрации ОГ соответственно; в — скорость фотополимеризации акриламида в различных системах.

нагреве дисперсий ОГ. При облучении светом с  $\lambda > 450$  нм, т. е. за пределами  $\pi\pi$ -полосы поглощения ОГ, образование полиакриламида не происходит.

Зависимость скорости фотополимеризации от концентрации мономера характеризуется наличием плато (рис. 8, а). По данным лазерной фотокорреляционной спектроскопии в концентрационном интервале, соответствующем этому плато, происходит агрегация ОГ с образованием частиц микронных размеров, что снижает способность ОГ выступать фотоинициатором. Исходные нерасслоенные X-ОГр и Б-ОГр не проявили фотоактивности в рассматриваемом процессе.

Зависимость скорости фотополимеризации акриламида от содержания ОГ имеет куполообразный характер (рис. 8, б). Поскольку ОГ сохраняет стабильность и неизменный гидродинамический размер во всем диапазоне его концентраций, причину снижения эффективности фотопроцесса при содержании ОГ выше 0,1 мг/мл следует искать в росте скорости исчезновения радикалов в рассматриваемой системе. Действительно, как показано в работе [43], молекулярная масса полимера, образующегося справа от максимума на рис. 8, б, при  $[OG] = 0,15$  мг/мл, почти вдвое ниже, чем у полиакриламида, получен-

ного слева от максимума, при  $[OG] = 0,15$  мг/мл, что прямо свидетельствует об участии частиц ОГ в обрыве цепи. Способность ОГ к взаимодействию с растущими макрорадикалами была также отмечена ранее в работах [84, 89] и использовалась для пришивки к его частицам молекул полиакриламида, полиакриловой кислоты и поливинилацетата.

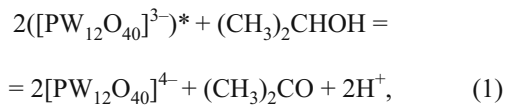
Кинетические порядки процесса фотополимеризации акриламида по концентрации мономера,  $0,9 \pm 0,1$ , и интенсивности света,  $0,40 \pm 0,05$ , близки к соответствующим параметрам классической свободно-радикальной полимеризации с квадратичным обрывом цепи, инициированной первичными радикалами, образующимися в результате фотолиза инициатора (соответственно 1,0 и 0,5). По данным кинетическим признакам, а также чувствительности реакции к присутствию  $O_2$  — тушителя триплетных состояний и ловушки радикалов — ОГ весьма напоминает традиционные карбонильные фотоинициаторы, такие как бензофенон и кетон Михлера [90]. Отметим также, что по сравнению с другими чувствительными к видимому свету фотоинициаторами полимеризации акриламида, в частности органическим красителем метиленовым голубым (МГ) в паре с электронодонором тританоламином [91], НЧ CdS [92] и хлоридом железа(III) [90, 91], ОГ, полученный из Б-ОГр, по активности уступает (рис. 8, в) лишь  $FeCl_3$ , который принадлежит к числу наиболее эффективных фотоинициаторов, функционирующих в водных средах при действии видимого света [90, 91].

### Оксид графена — субстрат фотокаталитических превращений

Важное место в ряду фотохимических процессов, проходящих с участием ОГ, занимают фотокаталитические реакции, в которых он является субстратом, подвергаясь превращениям восстановительного характера с образованием ЧВОГ, по своим свойствам подобного продукту рассмотренных выше фотохимических процессов с участием электронно-возбужденного ОГ. На сегодня описан достаточно широкий круг молекулярных и твердотельных (полупроводниковых) фотокатализаторов восстановления ОГ. Особенно популярны фотокаталитические превращения ОГ с участием фотокатализаторов последнего типа, поскольку, как правило, в ходе фотопроцесса происходит образование химических связей между ЧВОГ и кристаллами (НЧ) полупроводника и формирование бинарных композитов. Выраженная способность ЧВОГ в составе таких гетероструктур к акцептированию электронов, генерируемых при действии света в полупроводниковых кристаллах, служит предпосылкой гораздо более высокой фотокаталитической активности таких композитов в

различных редокс-процессах по сравнению с отдельно взятым полупроводником [22, 34—36].

Сведения о молекулярных фотокатализаторах восстановления ОГ ограничиваются системами на основе кислот Кеггина и порфириновых комплексов переходных металлов. Так, в работе [93] сообщается о фотокаталитическом восстановлении ОГ изопропанолом при действии УФ-света в присутствии  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Анион поликислоты адсорбируется на поверхности частиц ОГ и ФВОГ, выполняя роль стабилизатора и препятствуя их агрегации в спиртовой среде. Образование в ходе фотопроцесса характерно окрашенной одноэлектронно-восстановленной формы — аниона  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  свидетельствует о том, что основными стадиями процесса являются фотоперенос электрона от изопропанола к фотовозбужденному гетерополианиону ( $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ )\*:



а от образующегося  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  — к частицам ОГ:



Косвенным подтверждением адекватности представленной схемы служит установленная в работе [93] возможность восстановления ОГ в темноте при его взаимодействии с предварительно облученной гетерополикислотой.

Фотокаталитические свойства аниона  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  могут использоваться и для формирования гетероструктур ФВОГ с НЧ металлов. Как показано в работе [94], после завершения фотокаталитического восстановления ОГ в присутствии  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  частицы ФВОГ пребывают в заряженном состоянии, а часть фотокатализатора — в виде восстановленной формы  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ . Благодаря таким реакционноспособным частицам происходит «темновое» превращение введенных в систему солей Au, Ag и Pd с образованием НЧ соответствующих металлов.

В работе [95] описан процесс фотокаталитического восстановления ОГ в присутствии  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  в самоорганизованных пленках на стекле, полученных в результате циклического повторения процедуры поочередной адсорбции анионов гетерополикислоты, поликатиона полидиаллилдиметиламмония (ПДДА) и отрицательно заряженных частиц ОГ. Подобно изопропанолу в рассмотренной выше системе, здесь роль «жертвенного» электронодонора выполняет поликатион ПДДА. Облучение таких пленок УФ-светом через шаблон позволяет сформировать проводящие контуры произвольной формы, в которых элек-

тропроводность на 7—8 порядков превышает данный параметр для незасвеченных областей пленки.

Помимо рассмотренной выше  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , фотокаталитические свойства в реакции восстановления ОГ присущи также аналогам этой кислоты —  $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  [96].

Комплексы Zn(II) и ряда других металлов с 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-три(*p*-толил)порфирином также проявляют свойства фотокатализатора восстановления ОГ в водных средах этаноламином при действии УФ- и видимого света [97].

Механизм фотокаталитического действия полупроводниковых кристаллов в процессе восстановления ОГ в целом подобен описанному выше для молекулярных фотокатализаторов. Возбуждение полупроводника в пределах его фундаментальной полосы поглощения, т. е. светом с энергией кванта  $h\nu \geq E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны), приводит к генерации электрона в зоне проводимости  $e_{\text{CB}}^-$  и дырки  $h_{\text{VB}}^+$  в валентной зоне полупроводника. Затем происходит перенос электрона на частицу ОГ, которая, как правило, связана с поверхностью полупроводника посредством различных КФГ [98], и заполнение  $h_{\text{VB}}^+$  электроном от присутствующего в системе электронодонора.

Так, фотокаталитическое восстановление ОГ в этанольных дисперсиях, содержащих НЧ диоксида титана, дает коллоиды гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{ФВОГ}$  [99]. Введение таких частиц в солнечные ячейки на основе мезопористого  $\text{TiO}_2$ , сенсibilизированного красителем N719, в качестве промежуточного слоя между FTO и  $\text{TiO}_2$  позволяет существенно повысить эффективность конверсии света. Как и в рассмотренном выше случае гетерополикислоты, данный процесс может быть разделен на две стадии — фотоиндуцированное зарядение НЧ  $\text{TiO}_2$  путем возбуждения УФ-светом в этаноле и последующий «темновой» перенос накопленных электронов на частицы ОГ, в результате которого происходит их восстановление [98, 100]. Как показали данные [100], часть электронов, акцептируемых ОГ, не участвует в восстановительных процессах и может достаточно длительное время удерживаться частицей ФВОГ. Титрование заряженных частиц ФВОГ раствором нитрата серебра позволило оценить долю таких электронов в ~20 % от всего перенесенного заряда [100]. При этом частицы металлического серебра, образующиеся в результате титрования, пространственно отделены от НЧ диоксида титана, что указывает на способность частиц ФВОГ выполнять функцию акцептора и переносчика электрона. Авторы [101] в аналогичной системе наблюдали образование НЧ Ag при контакте заряженных частиц ФВОГ даже в присутствии сильного акцептора электронов — кислорода воздуха, что служит

дополнительным свидетельством высокого сродства к электрону частиц восстановленного ОГ.

Гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{ФВОГ}$ , полученные фотокаталитическим восстановлением ОГ, проявляют в 2 раза более высокую фотокаталитическую активность в процессе выделения водорода из водно-спиртовых смесей по сравнению с аналогичными композитами, содержащими ЧВОГ, полученный термическим восстановлением ОГ гидразином [102]. В то же время гетероструктура  $\text{TiO}_2/\text{ФВОГ}$  оказалась менее активным фотокатализатором данного процесса в сравнении с аналогичным материалом, полученным в ходе гидротермической обработки (ГТО) смеси  $\text{TiO}_2$  и ОГ в воде, что авторы [102] связывают с более равномерным распределением НЧ диоксида титана по поверхности частиц ЧВОГ в последнем случае.

Структурированные пленки, аналогичные рассмотренным выше пленкам гетерополивольфрамат/ПДДА/ОГ, могут быть сформированы на основе планарных частиц расслоенного гидратированного диоксида титана [103]. В ходе фотовосстановления происходит отщепление КФГ от частиц ОГ и разрушение слоев ПДДА, выполняющего роль «жертвенного» донора, что приводит к уплотнению пленки и снижению периода периодичности от 16 до 12,5 Å. При облучении таких пленок через шаблон в засвеченных областях происходит фотокаталитическое восстановление ОГ и формирование массива проводящих контуров, который может быть использован в качестве фотоэлектрода.

Фотокаталитическое восстановление ОГ этанолом в присутствии поликристаллических нитей  $\text{TiO}_2$  диаметром 200–300 нм приводит к формированию на их поверхности равномерного слоя ФВОГ толщиной 3–5 нм [104]. В то же время термическое восстановление ОГ гидразином сопровождается агрегацией нанонитей и выпадением осадка, что, по мнению авторов [104], связано с одновременным прохождением реакции как на поверхности нанонитей, так и в объеме дисперсии ОГ. Полученные в результате фотовосстановления нитевидные гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{ФВОГ}$  могут быть использованы в качестве материала анодов солнечных ячеек, в оптимальных условиях по своей активности в 1,5 раза превышающие исходный диоксид титана.

Фотокаталитическое превращение частиц ОГ с относительно малым латеральным размером, ~50 нм, в присутствии нанокристаллов  $\text{TiO}_2$  сопоставимой величины (препарат Evonik/Degussa P25, размер частиц 20–25 нм [37]) также приводит к образованию частиц  $\text{TiO}_2/\text{ФВОГ}$  со структурой ядро/оболочка [105] с толщиной оболочки в 2–3 слоя ФВОГ (рис. 9, а). В то же время результатом фотовосстановления частиц ОГ микронного размера

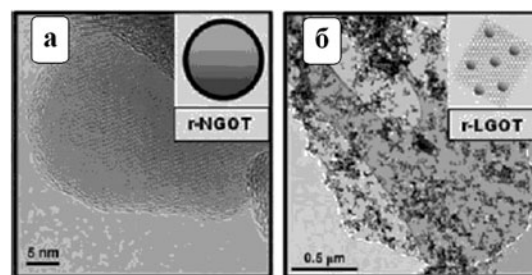


Рис. 9. Электронные микрофотографии: а — композитов  $\text{TiO}_2/\text{ФВОГ}$  [105] со структурой ядро/оболочка (r-NGOT по терминологии авторов [105]); б — частицы  $\text{TiO}_2$  на листе ФВОГ (r-LGOT [105]). Воспроизводится с разрешения American Chemical Society©.

являются гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{ФВОГ}$ , в которых частицы диоксида титана равномерно распределены по поверхности листов ФВОГ (рис. 9, б) и, следовательно, имеют с ними значительно меньшую площадь контакта. Выполненное в работе [105] испытание структур обоих типов в качестве компонента фотоэлектродов и фотокатализатора выделения водорода из водно-метанольных сред показало, что композит  $\text{TiO}_2/\text{ФВОГ}$  со структурой ядро/оболочка характеризуется приблизительно на 50 % более высокой фотокаталитической и фотоэлектрохимической активностью.

Фотокаталитическое восстановление ОГ, осажденного на тонкие пленки диоксида титана и отожженного при 400 °С для формирования связей  $\text{Ti}-\text{C}$ , дает гетероструктуры, проявляющие высокую фотобактерицидную активность [106]. Разрушение клеточной мембраны безвредной палочки *E. coli* в водных растворах при действии солнечного света на пленки  $\text{TiO}_2/\text{ФВОГ}$  происходит в 7–8 раз быстрее, чем в присутствии пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , и в 2 раза быстрее, чем с участием коллоидных НЧ серебра, стабилизированных кремнеземом [106].

Оксид цинка также является активным фотокатализатором восстановления ОГ и в то же время может быть легко удален после завершения реакции путем отмывки разбавленными кислотами. В отличие от  $\text{TiO}_2$ , для оксида цинка, как правило, характерна фотолуминесценция, анализ динамики тушения которой коллоидными частицами ОГ позволил оценить константу скорости фотопереноса электрона от  $\text{ZnO}$  к ОГ —  $\sim 1,2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  [107]. Полученные нами предварительные данные свидетельствуют о том, что перевод процесса фотовосстановления ОГ этанолом при действии УФ-света в фотокаталитический режим путем введения в дисперсию коллоидных частиц  $\text{ZnO}$  размером 5–6 нм позволяет не только ускорить восстановление ОГ, но и получить ФВОГ со значительно большей глубиной фотовосстановления и, соответ-

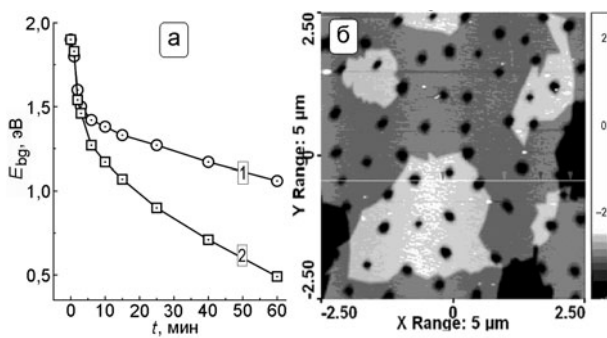


Рис. 10. *a* — Изменение энергии  $E_{bg}$  в ходе фотохимического превращения ОГ (1) и его фотохимического восстановления в присутствии НЧ ZnO размером 5–6 нм (2); *б* — атомно-силовая микрофотография пленки ФВОГ, полученной в работе [109] в результате облучения пленки ОГ, контактирующей с массивом наностержней ZnO. Средний размер дыр 200 нм [109]. Воспроизводится с разрешения American Chemical Society©.

ственно, более низким значением  $E_{bg}$  по сравнению с ФВОГ, образующимся в аналогичных условиях облучения без фотокатализаторов (рис. 10, *a*). По данным [108] ФВОГ, полученный путем фотовосстановления ОГ в этаноле в присутствии НЧ ZnO размером 20 нм, по электропроводности не уступает продукту термического восстановления ОГ гидразином.

В работе [109] предложен оригинальный способ формирования пленок ФВОГ с периодически расположенными дырками. Для этого массив вертикально ориентированных наностержней ZnO диаметром  $\sim 140$  нм и длиной порядка 1  $\mu\text{m}$  вводили в соприкосновение с пленкой ОГ на стекле и облучали. В месте контакта наностержней с пленкой происходит окисление ОГ фотогенерируемыми в наностержнях дырками валентной зоны, в то время как фотогенерированные электроны зоны проводимости в ZnO мигрируют вдоль плоскости пленки и участвуют в восстановлении частиц ОГ на удалении от «родного» наностержня ZnO. В результате фотохимического процесса формируется пленка ФВОГ с периодически расположенными дырками, образующимися в местах контакта исходного ОГ с торцами наностержней ZnO (рис. 10, *б*).

Сообщается [110], что кристаллы  $\text{WO}_3$  также могут выполнять функцию фотокатализатора восстановления ОГ. Донором электрона в изученной системе служили молекулы воды. Поскольку, в отличие от  $\text{TiO}_2$  и ZnO, оксид вольфрама характеризуется положительным потенциалом зоны проводимости (0,1–0,4 В относительно нормального водородного электрона (НВЭ)), следует предположить, что усредненный редокс-потенциал ОГ приходится на этот же диапазон. По данным [100] фотовосстановленный ОГ также характеризуется

близкой энергией уровня Ферми — около нуля относительно НВЭ. Отметим, что композит  $\text{WO}_3/\text{ФВОГ}$  успешно испытан авторами [110] в качестве компонента сенсора на пары спиртов. В результате фотохимического восстановления ОГ при действии видимого света на оксид вольфрама и ванадат висмута(III) в работе [111] получены гетероструктуры  $\text{WO}_3/\text{ФВОГ}$  и  $\text{BiVO}_4/\text{ФВОГ}$ , которым присуща соответственно в 2 и 8 раз более высокая фотоэлектрохимическая активность по сравнению с исходными полупроводниками.

Наряду с системами на основе традиционных полупроводниковых соединений, фотохимическое восстановление может происходить и в довольно экзотических системах. Так, в работе [112] в качестве фотокатализатора восстановления ОГ использовали НЧ алмаза размером около 5 нм с шириной запрещенной зоны  $E_g = 5,5$  эВ. Поскольку для возбуждения использовался лазер с  $\lambda = 532$  нм, естественно предположить, что генерация электронно-дырочных пар в фотокатализаторе происходила в результате двухквантового поглощения или же с участием поверхностных групп наноалмазов, которым отвечают локальные состояния, залегающие в запрещенной зоне.

В работе [113] наблюдали фотовосстановление ОГ в присутствии НЧ серебра размером 20–40 нм, возбуждаемых в полосу плазмонно-резонансного поглощения. Согласно предположению авторов работы, резкое усиление электромагнитного поля в приповерхностном слое НЧ Ag в результате возбуждения колебаний электронного газа может привести к генерации электронно-дырочной пары, инжектированию электрона в ОГ и заполнению образующейся дырки путем окисления донора — диметилформамида. Следует отметить, что в такой системе нельзя исключить реализацию достаточно большого числа альтернативных механизмов восстановления ОГ, например вследствие его локального разогрева в месте контакта с возбужденной НЧ Ag, образования и последующих фотохимических превращений комплекса с переносом заряда между НЧ Ag и ОГ, участия в фотовозбуждении слоя оксида серебра на поверхности НЧ Ag и др.

### Оксид графена — сокатализатор фотохимических превращений

Как отмечалось выше при рассмотрении процессов фотохимического восстановления ОГ с участием полупроводников, возникающий в таких реакциях ФВОГ может образовывать с полупроводниковым фотокатализатором композиты, которые во многих случаях обладают гораздо более высокой фотохимической или фотоэлектрохимической

активностью, чем исходный полупроводник. Активность восстановленного ОГ как сокатализатора фотокаталитических превращений обусловлена в первую очередь его способностью акцептировать генерируемые в зоне проводимости полупроводника электроны и передавать их другим участникам реакции, тем самым подавляя нежелательную электронно-дырочную рекомбинацию в полупроводнике. Следует отметить, что подробное описание и анализ особенностей прохождения различных фотокаталитических редокс-процессов с участием ОГ и ЧВОГ в качестве сокатализатора были сделаны в обзорных работах [14, 22, 34—36]. В связи с этим здесь мы ограничимся краткой характеристикой таких систем и сосредоточимся главным образом на актуальном и все еще недостаточно изученном вопросе влияния глубины восстановленности ОГ на его способность выступать сокатализатором в полупроводниковых фотокаталитических системах.

Как отмечалось выше, каталитическая активность ОГ (ЧВОГ) в фотокаталитических системах определяется его акцепторными свойствами по отношению к электронам зоны проводимости полупроводника. Следовательно, каталитическое действие ОГ по механизму аналогично свойствам НЧ металла, а также других углеродных аллотропов, в частности углеродных нанотрубок (УНТ) и фуллеренов [22, 34, 35]. Помимо этого, в реакциях превращения ароматических субстратов ОГ и особенно ЧВОГ способны за счет  $\pi$ -стекинг-взаимодействий эффективно адсорбировать субстрат и аккумулировать его в непосредственной близости к фотокатализатору. В результате комбинации этих свойств, к примеру, гетероструктуры  $\text{TiO}_2$ /ЧВОГ являются гораздо более активными, чем отдельно взятый диоксид титана, в фотокаталитических процессах разложения органических красителей [114—120], окисления бензола [117], бензилового спирта и его производных [121, 122], ацетона [123] и трихлоруксусной кислоты [124], а также восстановления  $\text{Cr(VI)}$  [119],  $\text{CO}_2$  [125],  $\text{CO}$  [126] и воды до водорода [127, 102, 105, 128]. В некоторых случаях сочетание ЧВОГ с широкозонными полупроводниками ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ) наделяет их чувствительностью к видимому свету вследствие образования связей металл — углерод на поверхности полупроводникового кристалла [114, 115] или же эффекта спектральной сенсбилизации [129]. Наконец, в тех достаточно распространенных случаях, когда гетероструктура полупроводник/ЧВОГ формируется в результате гидротермальной обработки (ГТО), частицы ОГ могут выполнять роль структуро-направляющего агента, во многом определяющего

размер, форму и фазовый состав кристаллов полупроводника [34, 102, 117, 130—132].

Совершенно очевидно, что метод восстановления ОГ и глубина восстановления должны существенно влиять на электроноакцепторные свойства образующегося ЧВОГ и, следовательно, на каталитическое действие в фотокаталитических системах. В то же время анализ публикаций, посвященных таким системам, показал, что эта взаимосвязь остается практически неизученной. Отсутствие экспериментальных данных о роли глубины восстановления ЧВОГ в прохождении фотокаталитических процессов с его участием, по-видимому, обусловлено тем обстоятельством, что в большинстве случаев композиты полупроводник/ЧВОГ получают в суперкритических условиях в ходе ГТО [114, 116—119, 123, 127, 128, 130, 132—136], когда образование полупроводниковых кристаллов, восстановление ОГ и его связывание с полупроводником в единую гетероструктуру происходят одновременно и физически не могут быть изолированы друг от друга [34, 114, 117]. По этой причине в таких работах фотокаталитические свойства гетероструктур полупроводник/ЧВОГ сравниваются не со свойствами аналога — полупроводник/ОГ, а с активностью индивидуального полупроводника. Ввиду подобных ограничений, по нашему мнению, наиболее корректным подходом для выявления зависимости между глубиной восстановления ОГ и его каталитическими свойствами является изучение систем полупроводник/ЧВОГ, созданных механическим смешиванием частиц полупроводника и ЧВОГ, полученного отдельно [121, 126, 137]. Следует отметить, что этот подход не нов, однако в большинстве работ, где он применяется, фотокаталитические свойства гетероструктур полупроводник/ЧВОГ сопоставляются со свойствами композитов на основе других углеродных материалов, в частности УНТ [116, 117, 121, 122, 138], что, безусловно, важно, но не дает ответа на вопрос о влиянии восстановления ОГ на его способность выступать сокатализатором.

Кроме того, в большинстве случаев в качестве субстратов в таких системах используют органические красители [34, 114—120, 124, 130, 134, 137, 139], за расходом которых удобно наблюдать фотометрически. Как правило, красители характеризуются прекрасной адсорбцией на частицах ЧВОГ, и этот фактор способен замаскировать любые изменения в активности, связанные с варьированием степени восстановленности ОГ. В связи с этим наиболее полный характер будут иметь данные, полученные при изучении превращений набора субстратов, как ароматических, так и не имеющих

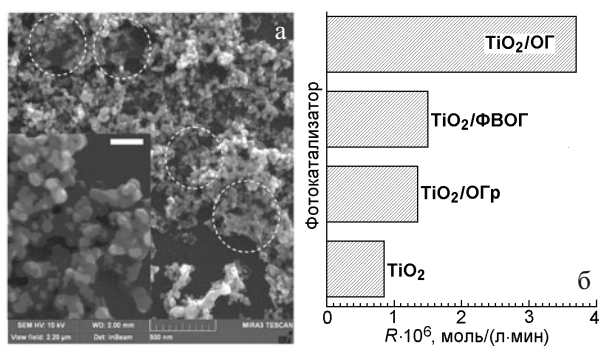


Рис. 11. *а* — Растровая электронная микрофотография смеси  $\text{TiO}_2$  и ФВОГ (5 % мас.) и исходного диоксида титана (вставка); *б* — скорость  $R$  газофазного окисления этанола в присутствии различных фотокатализаторов (содержание ОГ, ОГр и ФВОГ в составе фотокатализаторов 5 % мас.).

склонности к  $\pi$ -стекингу с сопряженными фрагментами ОГ (ЧВОГ).

Отмеченная выше методология была апробирована нами в работе [37] для гетероструктур, сформированных путем пропитки  $\text{TiO}_2$  Evonik/Degussa P25 коллоидами ОГ и ФВОГ, полученного отдельно при фотовосстановлении ОГ. В таких композитах отдельные частицы ФВОГ (рис. 11, *а*, обозначены окружностями) располагаются неупорядоченно среди агрегатов нанокристаллов  $\text{TiO}_2$ , плотно контактируя с ними [37], и не образуют отдельной фазы. Функцию модельных субстратов выполняли этанол и бензол, которые контактировали с поверхностью фотокатализатора в виде паров, чтобы исключить возможное влияние растворителя на прохождении фотопроцесса.

Как видно из рис. 11, *б*, скорость фотокаталитического окисления этанола кислородом воздуха возрастает практически в 4 раза при введении в состав фотокатализатора 5 % мас. ОГ и лишь незначительно — в присутствии такого же количества нерасслоенного ОГр. Учитывая, что ОГ не обладает собственной фотоактивностью в данной реакции и практически не влияет на адсорбцию этанола, наблюдающийся каталитический эффект, скорее всего, связан со способностью ОГ к акцептированию фотогенерируемых в  $\text{TiO}_2$  электронов и их переносу на кислород.

Оказалось, что предварительное фотовосстановление ОГ существенно снижает его каталитическую активность, которая для ФВОГ приближается к активности ОГр, несмотря на то что ФВОГ сохраняет преимущественно монослойный характер. Как отмечалось выше, в результате фотовосстановления ФВОГ площадь и число сопряженных  $sp^2$ -С-участков в его составе существенно возрастают и, следовательно, повышается его электроакцепторная способность. Вместе с тем ФВОГ утрачивает большую часть КФГ, способных взаимодействовать с поверх-

Таблица 3

Скорость  $R$  фотокаталитического окисления бензола в различных системах

Фотокатализатор	$R \cdot 10^7$ , моль/(л·мин)
$\text{TiO}_2$ P25	1,0
$\text{TiO}_2/\text{ОГ}$	4,0
$\text{TiO}_2/\text{ФВОГ}$	3,9
$\text{TiO}_2/\text{ОГ}^*$	1,1
$\text{TiO}_2/\text{ОГр}$	2,3
$\text{TiO}_2/\text{Графит}$	0,2

\* ОГ получен из Б-ОГр.

ностью  $\text{TiO}_2$ , т. е. ухудшается его контакт с фотокатализатором, что полностью нивелирует возросшую электроакцепторную способность ФВОГ и приводит к уменьшению каталитической активности.

В случае фотокаталитического окисления бензола также наблюдается 4-кратное увеличение скорости процесса после введения в состав фотокатализатора 5 % мас. ОГ (табл. 3) и немногим более чем 2-кратное — в присутствии нерасслоенного ОГр. Примечательно, что графит, хорошо адсорбирующий бензол, однако лишенный КФГ, способен связываться с поверхностью  $\text{TiO}_2$ , оказывает сильное ингибирующее действие, обусловленное эффектом светофильтрации. С другой стороны, ОГ, полученный из Б-ОГр, богатый функциональными группами, но практически не содержащий ароматических фрагментов, не проявляет ощутимого каталитического действия в данной реакции. Предварительное фотовосстановление ОГ существенно повышает его способность к адсорбции бензола, однако практически не сказывается на скорости прохождения фотокаталитического процесса. Таким образом, в данной реакции, в отличие от процесса окисления этанола, ухудшение контакта восстановленного сокатализатора с  $\text{TiO}_2$  в целом компенсируется ростом ароматичности ФВОГ и его способности к адсорбции субстрата фотопревращения.

### Перспективы развития фотохимии оксида графена

Рассмотренные выше различные аспекты фотохимии ОГ свидетельствуют о том, что основным типом фотохимических превращений ОГ является его фотовосстановление — как в результате фотовозбуждения самого ОГ, так и в ходе различных фотокаталитических процессов с его участием. Вместе с тем, несмотря на обширный массив полученных данных, мы все еще далеки от глубокого

понимания механизмов сложного комплекса процессов, которые приводят к фотовосстановлению ОГ. Представленная в настоящем обзоре схема этого процесса имеет весьма общий характер, являясь лишь одним из возможных вариантов, и нуждается в глубокой экспериментальной верификации, расширении и дополнении.

Предпринятые многочисленные попытки выяснения структуры ОГ с привлечением разнообразных физико-химических методов исследования, включая электронную, рамановскую и РФЭ-спектроскопию, спектроскопию ЯМР и ЭПР и др., хотя и привели к получению большого объема новых экспериментальных данных, однако позволили предложить лишь приблизительные, схематические модели строения ОГ, такие как модель Лерфа и Клиновски [50]. Только появление новых ультрасовременных методов, в частности ПЭМ сверхвысокой разрешающей способности, позволили визуализировать структуру ОГ на атомном уровне [21, 32, 33] и практически завершить на данном этапе дискуссию вокруг вопроса о его строении.

По-видимому, аналогичное развитие будет иметь дискуссия относительно механизма фотохимического восстановления ОГ. Здесь также, несмотря на значительный объем накопленных сведений, прорыва можно ожидать от применения новых и нетрадиционных методов исследования, в частности ПЭМ сверхвысокого разрешения [21, 32, 33], а также стремительно развивающегося в последнее время метода *in situ* ПЭМ [140]. Ярким примером нового подхода к изучению механизма фотовосстановления ОГ может служить блестящая работа [64], в которой динамика этого процесса детально изучена путем наблюдения за эволюцией Фл различных фрагментов отдельной частицы ОГ в ходе фотовосстановления с привлечением метода люминесцентной микроскопии сверхвысокого разрешения, а также компьютерной обработки и моделирования полученных кинетических данных. Как показали наши данные [60], перспективным методом наблюдения за эволюцией частиц ОГ в ходе их фотовосстановления непосредственно в коллоидном растворе является лазерная фотокорреляционная спектроскопия.

С прикладной точки зрения процесс фотовосстановления ОГ, на наш взгляд, достаточно важен и перспективен. Спектр возможных применений этого процесса весьма широк — от использования эффекта его экзотермичности для контролируемого поджига горючих смесей [72, 141] до фотолитографического формирования проводящих контуров различной геометрии [54, 71, 74—77], которые могут быть основой сенсоров [42, 71, 76], полевых транзисторов [29], элементов постоянной памяти [28], конденсаторов [58] и др.

По-видимому, спектр практических приложений реакции фотовосстановления ОГ будет постоянно расширяться. Так, в последнее время стремительное развитие получили технологии так называемой 3D-печати, которые находят все большее применение при создании новых структурированных и пористых материалов, полимерных композитов, носителей катализаторов и др. [142, 143]. Совсем недавно появились работы, свидетельствующие о возможности использования ОГ и его восстановленных форм как основного компонента смесей, применяемых для струйной [144, 145] и 3D-печати [146]. Можно ожидать, что сочетание данной технологии с процессами фотохимического восстановления ОГ, в том числе с применением различных шаблонов, существенно расширит возможности создания иерархических материалов с заданным расположением или чередованием восстановленных (проводящих) и невосстановленных (диэлектрических) фрагментов.

Проведенный в настоящем обзоре анализ свидетельствует о том, что число фотохимических процессов, индуцируемых и катализируемых электронно-возбужденным ОГр и ОГ, весьма мало. По-видимому, это связано с фотохимической нестабильностью ОГр (ОГ) и его склонностью претерпевать фотовосстановление. Действительно, близкий аналог ОГр — слоистый нитрид углерода  $C_3N_4$ , который характеризуется высокой фотохимической стабильностью, является активным фотокатализатором разнообразных редокс-процессов [147—149]. В то же время, как показано нами на примере реакции фотополимеризации акриламида в водных средах [43], генерация радикальных интермедиатов в ходе фотовосстановления ОГ может быть с успехом использована для инициирования цепных свободно-радикальных процессов. Дальнейшие работы в этом направлении интересны как с точки зрения понимания механизма фотопревращений ОГ, так и в прикладном плане — как метод получения новых композиционных полимерных материалов на основе ОГ и продуктов его восстановления. Добавим, что способность ОГ выступать ловушкой радикалов, которая проявляется, в частности, в его участии в обрыве цепи в реакции фотополимеризации акриламида [43], создает предпосылки для использования ОГ в качестве антиоксиданта [150] и ингибитора «темновых» свободнорадикальных процессов.

Как уже отмечалось при обсуждении механизма фотовосстановления ОГ, этот процесс проходит через стадию образования электронно-возбужденного карбонильного хромофора, и, следовательно, можно ожидать проявления аналогий между фотохимическими свойствами ОГ и типичных ароматических кетонов и карбоновых кислот. Действительно,



процессы фотовосстановления и  $\alpha$ -разрыва, в результате которых происходит восстановление ОГ при его возбуждении в  $\pi$ -полосу, являются типичными реакциями карбонилсодержащих органических соединений. В то же время ряд других, не менее типичных для карбонильного хромофора, процессов, в частности реакции циклоприсоединения ненасыщенных соединений (алкенов, алкинов) с образованием четырехчленных оксетановых (оксетеновых) циклов, для ОГ на сегодня неизвестны. Вполне возможно, что такие высоконапряженные циклы окажутся нехарактерными для ОГ, однако процессы перегруппировки таких циклов могут предоставить возможности для функционализации ОГ и синтеза неизвестных ранее его производных. Следует отметить, что проблематика функционализации ОГ и получения его производных, содержащих атомы галогенов, нитрильные, сульфогруппы и др., приобретает в последнее время высокую актуальность [9, 17, 18, 21, 151], однако примеры проведения таких реакций в фотохимическом режиме практически неизвестны.

Весьма успешным оказалось применение ОГ и ЧВОГ в качестве сокатализаторов в полупроводниковых фотокаталитических системах. Ярко выраженная способность ОГ (ЧВОГ) к акцептированию фотогенерируемых в полупроводниковом кристалле электронов, наличие функциональных групп, обеспечивающих хороший контакт между ОГ и фотокатализатором, способность к адсорбции субстратов превращения, особенно ароматической природы, в непосредственной близости к фотокатализатору служат предпосылками к использованию ОГ (ЧВОГ) в качестве компонента многих фотокаталитических систем. Намечается тенденция применения частиц ОГ как своеобразной платформы [22, 34, 152, 153], на которой происходит сборка фотокаталитической системы — на частице ЧВОГ размещают НЧ полупроводника, металла-сокатализатора, ферменты, электропроводящие полимеры и др. Благодаря электропроводности ЧВОГ все компоненты системы оказываются электронно-связанными, однако в то же время их пространственное разделение в пределах частицы ЧВОГ препятствует нежелательной рекомбинации разноименных носителей заряда, образующихся при фотовозбуждении. Вместе с тем, как показали рассмотренные в работе данные, касающиеся системы  $\text{TiO}_2/\text{ОГ}$  (ФВОГ), каталитическая активность ОГ является сложной функцией множества параметров — его ароматичности, плотности КФГ, характера взаимодействия с субстратами превращения, вследствие чего повышение акцепторной способности ОГ в результате восстановления не является гарантией увеличения его каталитической активности.

В завершение отметим, что выполненный в работе анализ свидетельствует о том, что фотохимия ОГ и его производных представляет собой новое перспективное направление, которое, хотя и характеризуется в настоящее время значительным числом нерешенных и дискуссионных проблем, обладает вместе с тем мощным и все еще частично скрытым потенциалом обнаружения новых реакций и эффектов, а также получения новых функциональных материалов.

### Литература

1. Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A. C. // *Nature Photonics*. — 2010. — **4**, N 9. — P. 611—622.
2. Gengler R. Y. N., Spyrou K., Rudolf P. // *J. Phys. D*. — 2010. — **43**, N 37. — P. 374015.
3. Wan X., Long G., Huang L., Chen Y. // *Adv. Mater.* — 2011. — **23**, N 45. — P. 5342—5358.
4. Boehm H.-P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2010. — **49**, N 49. — P. 9332—9335.
5. Wei D., Liu Y. // *Adv. Mater.* — 2010. — **22**, N 30. — P. 3225—3241.
6. Liu J., Tang J., Gooding J. J. // *J. Mater. Chem.* — 2012. — **22**, N 25. — P. 12435—12452.
7. Bao Q., Loh K. P. // *ACS Nano*. — 2012. — **6**, N 5. — P. 3677—3694.
8. Ciesielski A., Samori P. // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — **43**, N 1. — P. 381—398.
9. Su D. S., Perathoner S., Centi G. // *Chem. Rev.* — 2013. — **113**, N 8. — P. 5782—5816.
10. Luo B., Liu S., Zhi L. // *Small*. — 2012. — **8**, N 5. — P. 630—646.
11. Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. // *Adv. Mater.* — 2010. — **22**, N 35. — P. 3906—3924.
12. Chang D. W., Choi H.-J., Filer A., Baek J.-B. // *J. Mater. Chem. A*. — 2014. — **2**, N 31. — P. 12136—12149.
13. Zhu S., Tang S., Zhang J., Yang B. // *Chem. Commun.* — 2012. — **48**, N 38. — P. 4527—4539.
14. Tang H., Hessel C. K., Wang J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — **43**, N 13. — P. 4281—4299.
15. Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. D. // *Ibid.* — 2010. — **39**, N 1. — P. 228—240.
16. Eda G., Chhowalla M. // *Adv. Mater.* — 2010. — **22**, N 21. — P. 2392—2415.
17. Eigler S., Grimm S., Hof F., Hirsch A. // *J. Mater. Chem. A*. — 2013. — **1**, N 38. — P. 11559—11562.
18. Chua C. K., Pumera M. // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — **43**, N 1. — P. 291—312.
19. Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T. et al. // *Carbon*. — 2013. — **65**. — P. 1—6.
20. Dreyer D. R., Todd A. D., Bielawski C. W. // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — **43**, N 15. — P. 5288—5301.
21. Perrozzi F., Prezioso S., Ottaviano L. // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2015. — **27**, N 1. — P. 013002.
22. Xiang Q., Yu J., Jaroniec M. // *Chem. Soc. Rev.* — 2012. — **41**, N 2. — P. 782—796.
23. Bai S., Shen X. // *RSC Adv.* — 2012. — **2**, N 1. — P. 64—98.

24. Prezioso S., Perrozzi F., Donarelli M. et al. // Carbon. — 2014. — **79**. — P. 478—485.
25. Matsumoto Y., Koinuma M., Kim S. Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interface. — 2010. — **2**, N 12. — P. 3461—3466.
26. Matsumoto Y., Koinuma M., Ida S. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**, N 40. — P. 19820—19286.
27. Ding Y. H., Zhang P., Zhuo Q. et al. // Nanotechnology. — 2011. — **22**, N 21. — P. 215601.
28. Zhao F., Liu J., Huang X. et al. // ACS Nano. — 2012. — **6**, N 4. — P. 3027—3033.
29. Savva K., Lin Y.-H., Petridis C. et al. // J. Mater. Chem. C. — 2014. — **2**, N 29. — P. 5931—5937.
30. Li B., Zhang X., Chen P. et al. // RSC Adv. — 2014. — **4**, N 5. — P. 2404—2408.
31. Строюк А. Л., Андрияшина Н. С., Щербань Н. Д. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — **48**, № 1. — С. 1—11. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 1. — P. 2—13 (Engl. Transl.)].
32. Erickson K., Erni R., Lee Z. et al. // Adv. Mater. — 2010. — **22**, N 40. — P. 4467—4472.
33. Gómez-Navarro C., Meyer J. C., Sundaram R. S. et al. // Nano Lett. — 2010. — **10**, N 4. — P. 1144—1148.
34. An X., Yu J. C. // RSC Adv. — 2011. — **1**, N 8. — P. 1426—1434.
35. Cui S., Mao S., Lu G., Chen J. // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**, N 15. — P. 2441—2454.
36. Sun H., Wang S. // Energy and Fuels. — 2014. — **28**, N 1. — P. 22—36.
37. Andryushina N. S., Stroyuk O. L. // Appl. Catal. B. — 2014. — **148/149**. — P. 543—549.
38. Yeh T.-F., Teng C. Y., Chen S.-J., Teng H. // Adv. Mater. — 2014. — **26**, N 20. — P. 3297—3303.
39. Moussa S., Siamaki A. R., Gupton B. F., El-Shall M. S. // ACS Catal. — 2012. — **2**, N 1. — P. 145—154.
40. Cho H.-W., Wu J.-J. // J. Colloid and Interface Sci. — 2015. — **438**. — P. 291—295.
41. Zhang Y., Yuan X., Wang Y., Chen Y. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 15. — P. 7245—7251.
42. Wang G.-L., Xu X., Wu X. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — **118**, N 48. — P. 28109—28117.
43. Andryushina N. S., Stroyuk O. L., Dudarenko G. V. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2013. — **256**. — P. 1—6.
44. Brodie B. C. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. — 1859. — **149**. — P. 249—259.
45. Hummers W. S., Offerman R. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1958. — **80**, N 6. — P. 1339.
46. Eda G., Lin Y.-Y., Mattevi C. et al. // Adv. Mater. — 2010. — **22**, N 4. — P. 505—509.
47. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M. et al. // ACS Nano. — 2010. — **4**, N 8. — P. 4806—4814.
48. Pulido A., Concepcion P., Boronat M. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 1. — P. 51—56.
49. Mkhoyan K. A., Contryman A. W., Silcox J. et al. // Nano Lett. — 2009. — **9**, N 3. — P. 1058—1063.
50. Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J. // J. Phys. Chem. B. — 1998. — **102**, N 23. — P. 4477—4482.
51. Physics and applications of graphene — theory / Ed. by S. Mikhailov. — Rijeka : InTech Open Access publ., 2011.
52. Смирнов В. А., Арбузов А. А., Шульга Ю. М. и др. // Химия высоких энергий. — 2011. — **45**, № 1. — С. 60—64.
53. Shul'ga Yu. M., Vasilets V. N., Baskakov S. A. et al. // High Energy Chem. — 2012. — **46**, N 2. — P. 117—121.
54. Prezioso S., Perrozzi F., Donarelli M. et al. // Langmuir. — 2012. — **28**, N 12. — P. 5489—5495.
55. Zhang B., Li L., Wang Z. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 16. — P. 7775—7781.
56. Bittolo Bon S., Piccinini M., Mariani A. et al. // Diamond & Rel. Mater. — 2011. — **20**, N 7. — P. 871—874.
57. Zhang H.-H., Liu Q., Feng K. et al. // Langmuir. — 2012. — **28**, N 21. — P. 8224—8229.
58. Huang H.-C., Huang C.-W., Hsieh C.-T. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**, N 42. — P. 20689—20695.
59. Matsuo Y., Iwasa K., Mimura T., Tachibana Y. // Carbon. — 2014. — **75**. — P. 271—276.
60. Andryushina N. S., Stroyuk O. L., Yanchuk I. B., Yefanov A. V. // Colloids and Polym. Sci. — 2014. — **292**, N 2. — P. 539—546.
61. Lotya M., Rakovich A., Donegan J. F., Coleman J. N. // Nanotechnology. — 2013. — **24**, N 26. — P. 265703.
62. Whitby R. L. D., Gun'ko V. M., Korobeynik A. et al. // ACS Nano. — 2012. — **6**, N 5. — P. 3967—3973.
63. Feng L., Wu L., Qu X. // Adv. Mater. — 2013. — **25**, N 2. — P. 168—186.
64. McDonald M. P., Eltom A., Vietmeyer F. et al. // Nano Lett. — 2013. — **13**, N 12. — P. 5777—5784.
65. Plotnikov V. G., Smirnov V. A., Alifimov M. V., Shul'ga Y. M. // High Energy Chem. — 2011. — **45**, N 5. — P. 411—415.
66. Калверт Дж., Пумтс Дж. Фотохимия. — М. : Мир, 1968.
67. Lee D. W., De Los Santos L. V., Seo J. W. et al. // J. Phys. Chem. B. — 2010. — **114**, N 17. — P. 5723—5728.
68. Yang L., Zhang R., Liu B. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2014. — **53**, N 38. — P. 10109—10113.
69. Барлтроп Дж., Коил Дж. Возбужденные состояния в органической химии. — М. : Мир, 1978.
70. Shulga Y. M., Martynenko V. M., Muradyan V. E. et al. // Chem. Phys. Lett. — 2010. — **498**, N 4—6. — P. 287—291.
71. Cote L. J., Cruz-Silva R., Huang J. // J. Amer. Chem. Soc. — 2009. — **131**, N 31. — P. 11027—11032.
72. Gilje S., Dubin S., Badakhshan A. et al. // Adv. Mater. — 2010. — **22**, N 3. — P. 419—423.
73. Guardia L., Villar-Rodil S., Paredes J. I. et al. // Carbon. — 2012. — **50**, N 3. — P. 1014—1024.
74. Abdelsayed V., Moussa S., Hassan H. M. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2010. — **1**, N 19. — P. 2804—2809.
75. Guo L., Shao R.-Q., Zhang Y.-L. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**, N 5. — P. 3594—3599.
76. Strong V., Dubin S., El-Kady M. F. et al. // ACS Nano. — 2012. — **6**, N 2. — P. 1395—1403.
77. Zhang Y., Guo L., Wei S. et al. // Nano Today. — 2010. — **5**, N 1. — P. 15—20.
78. Maiti R., Midya A., Narayana C., Ray S. K. // Nanotechnology. — 2014. — **25**, N 49. — P. 495704.
79. Sasikaladevi S., Aravind J., Eswaraiah V., Ramaprabhu S. // J. Mater. Chem. — 2011. — **21**, N 43. — P. 17094—17097.

80. *Chen J., Cui X., Wang Q. et al.* // J. Colloid and Interface Sci. — 2012. — **383**, N 1. — P. 140—147.
81. *Zhang N., Li R., Zhang L. et al.* // Soft Mater. — 2011. — **7**, N 16. — P. 7231—7239.
82. *Guo Y., Bao C., Song L. et al.* // Ind. and Eng. Chem. Res. — 2011. — **50**, N 13. — P. 7772—7783.
83. *Huang Y., Qin Y., Zhou Y. et al.* // Chem. Mater. — 2010. — **22**, N 13. — P. 4096—4102.
84. *Wang C., Jin Q., Wang Y. et al.* // Mater. Lett. — 2012. — **68**. — P. 280—282.
85. *Ren L., Liu T., Guo J. et al.* // Nanotechnology. — 2010. — **21**, N 33. — P. 335701.
86. *Zhu Z.-Q., Sun H.-X., Qin X.-J. et al.* // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 11. — P. 4811—4817.
87. *Huang Y., Zeng M., Ren J. et al.* // Colloids and Surfaces A. — 2012. — **401**. — P. 97—106.
88. *Feng R., Zhou W., Guan G. et al.* // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 9. — P. 3982—3989.
89. *Zhang B., Zhang Y., Peng C. et al.* // Nanoscale. — 2012. — **4**, N 5. — P. 1742—1748.
90. *Крюков А. И., Шерстюк В. П., Дилунг И. И.* Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. — К. : Наук. думка, 1982.
91. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. — М. : Наука, 1966.
92. *Stroyuk A. L., Sobran I. V., Korzhak A. V. et al.* // Colloid and Polymer Sci. — 2008. — **286**, N 5. — P. 489—498.
93. *Li H., Pang S., Feng X. et al.* // Chem. Commun. — 2010. — **46**, N 34. — P. 6243—6245.
94. *Moon G., Park Y., Kim W., Choi W.* // Carbon. — 2011. — **49**, N 11. — P. 3454—3462.
95. *Li H., Pang S., Wu S. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2011. — **133**, N 24. — P. 9423—9429.
96. *Li H., Gupta J., Wang S. et al.* // J. Colloid and Interface Sci. — 2014. — **427**. — P. 25—28.
97. *Khaderbad M. A., Tjoa V., Oo T. Z. et al.* // RSC Adv. — 2012. — **2**, N 10. — P. 4120—4124.
98. *Williams G., Seger B., Kamat P. V.* // ACS Nano. — 2008. — **2**, N 7. — P. 1487—1491.
99. *Kim S. R., Parvez Md. K., Chhowalla M.* // Chem. Phys. Lett. — 2009. — **483**, N 1—3. — P. 124—127.
100. *Lightcap I. V., Kosel T. H., Kamat P. V.* // Nano Lett. — 2010. — **10**, N 2. — P. 577—583.
101. *Lambert T. N., Chavez C. A., Bell N. S. et al.* // Nanoscale. — 2011. — **3**, N 1. — P. 188—191.
102. *Fan W., Lai Q., Zhang Q., Wang Y.* // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**, N 21. — P. 10694—10701.
103. *Yao H.-B., Wu L.-H., Cui C.-H. et al.* // J. Mater. Chem. — 2010. — **20**, N 25. — P. 5190—5195.
104. *Dai Y., Jing Y., Zeng J. et al.* // Ibid. — 2011. — **21**, N 45. — P. 18174—18179.
105. *Kim H., Moon G., Monllor-Satoca D. et al.* // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**, N 1. — P. 1535—1543.
106. *Akhavan O., Ghaderi E.* // J. Phys. Chem. C. — 2009. — **113**, N 47. — P. 20214—20220.
107. *Williams G., Kamat P. V.* // Langmuir. — 2009. — **25**, N 24. — P. 13869—13873.
108. *Akhavan O.* // Carbon. — 2011. — **49**, N 1. — P. 11—18.
109. *Akhavan O.* // ACS Nano. — 2010. — **4**, N 7. — P. 4174—4180.
110. *Qin J., Cao M., Li N., Hu C.* // J. Mater. Chem. — 2011. — **21**, N 43. — P. 17167—17174.
111. *Ng Y. H., Iwase A., Bell N. J. et al.* // Catal. Today. — 2011. — **164**, N 1. — P. 353—357.
112. *Jang D. M., Myung Y., Im H. S. et al.* // Chem. Commun. — 2012. — **48**, N 5. — P. 696—698.
113. *Wu T., Liu S., Luo Y. et al.* // Nanoscale. — 2011. — **3**, N 5. — P. 2142—2144.
114. *Lee J. S., You K. H., Park C. B.* // Adv. Mater. — 2012. — **24**, N 8. — P. 1084—1088.
115. *Ren L., Qi X., Liu Y. et al.* // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 23. — P. 11765—11771.
116. *Zhang H., Lv X., Li Y. et al.* // ACS Nano. — 2010. — **4**, N 1. — P. 380—386.
117. *Zhang Y., Tang Z.-R., Fu X., Xu Y.-J.* // Ibid, N 12. — P. 7303—7314.
118. *Chen C., Cai W., Long M. et al.* // Ibid, N 11. — P. 6425—6432.
119. *Jiang G., Lin Z., Chen C. et al.* // Carbon. — 2011. — **49**, N 8. — P. 2693—2701.
120. *Liu S., Liu C., Wang W. et al.* // Nanoscale. — 2012. — **4**, N 8. — P. 3193—3200.
121. *Zhang Y., Tang Z.-R., Fu X., Xu Y.-J.* // ACS Nano. — 2011. — **5**, N 9. — P. 7426—7435.
122. *Yang M.-Q., Zhang N., Xu Y.-J.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2013. — **5**, N 3. — P. 1156—1164.
123. *Wang W., Yu J., Xiang Q., Cheng B.* // Appl. Catal. B. — 2012. — **119/120**. — P. 109—116.
124. *Akhavan O., Choobtashani M., Ghaderi E.* // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**, N 17. — P. 9653—9659.
125. *Tu W., Zhou Y., Liu Q. et al.* // Adv. Func. Mater. — 2012. — **22**, N 6. — P. 1215—1221.
126. *Liang Y. T., Vijayan B. K., Gray K. A., Hersam M. C.* // Nano Lett. — 2011. — **11**, N 7. — P. 2865—2870.
127. *Xiang Q., Yu J.* // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**, N 5. — P. 753—759.
128. *Xiang Q., Yu J., Jaroniec M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2012. — **134**, N 15. — P. 6575—6578.
129. *Zhang Y., Zhang N., Tang Z.-R., Xu Y.-J.* // ACS Nano. — 2012. — **6**, N 11. — P. 9777—9789.
130. *Ma H., Shen J., Shi M. et al.* // Appl. Catal. B. — 2012. — **121/122**. — P. 198—205.
131. *An X., Yu J. C., Wang Y. et al.* // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 17. — P. 8525—8531.
132. *Li Q., Guo B., Yu J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2011. — **133**, N 28. — P. 10878—10884.
133. *Fan W., Lai Q., Zhang Q., Wang Y.* // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**, N 21. — P. 10694—10701.
134. *Zhang Q., Tian C., Wu A. et al.* // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 23. — P. 11778—11784.
135. *Liu S., Chen Z., Zhang N. et al.* // J. Phys. Chem. C. — 2013. — **117**, N 16. — P. 8251—8261.
136. *Chen Z., Liu S., Yang M.-Q., Xu Y.-J.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2013. — **5**, N 10. — P. 4309—4319.
137. *Zhang L., Du L., Cai X. et al.* // Physica E. — 2013. — **47**. — P. 279—284.
138. *Zhang N., Zhang Y., Yang M.-Q. et al.* // J. Catal. — 2013. — **299**. — P. 210—221.
139. *Xiang Q., Yu J., Jaroniec M.* // Chem. Soc. Rev. — 2012. — **41**, N 2. — P. 782—796.

140. Yang J. C., Small M. W., Grieshaber R. V., Nuzzo R. G. // *Ibid*, N 24. — P. 8179—8194.
141. Shi Y., Li L.-J. // *J. Mater. Chem.* — 2011. — **21**, N 10. — P. 3277—3279.
142. Choi H. W., Zhou T., Singh M., Jabbour G. E. // *Nanoscale*. — 2015. — doi: 10.1039/C4NR03915G.
143. Gross B. C., Erkal J. L., Lockwood S. Y. et al. // *Anal. Chem.* — 2014. — **86**, N 7. — P. 3240—3252.
144. Manga K. K., Wang S., Jaiswal M. et al. // *Adv. Mater.* — 2010. — **22**, N 46. — P. 5265—5270.
145. Mei Q., Zhang Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2012. — **51**, N 23. — P. 5602—5606.
146. Kim J. H., Chang W. S., Kim D. et al. // *Adv. Mater.* — 2015. — **27**, N 1. — P. 157—161.
147. Thomas A., Fischer A., Goettman F. et al. // *J. Mater. Chem.* — 2008. — **18**, N 41. — P. 4893—4908.
148. Niu P., Zhang L., Liu G., Cheng H.-M. // *Adv. Func. Mater.* — 2012. — **22**, N 22. — P. 4763—4770.
149. Lang X., Chen X., Zhao J. // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — **43**, N 1. — P. 473—486.
150. Liu S., Zeng T. H., Hofmann M. et al. // *ACS Nano*. — 2011. — **5**, N 9. — P. 6971—6980.
151. Lv R., Terrones M. // *Mater. Lett.* — 2012. — **78**. — P. 209—218.
152. Zhang Y., Tang Z.-R., Fu X., Xu Y.-J. // *ACS Nano*. — 2011. — **5**, N 9. — P. 7426—7435.
153. Ng Y. H., Lightcap I. V., Goodwin K. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2010. — **1**, N 15. — P. 2222—2227.

Поступила в редакцию 22 января 2015 г.

## Фотохімічні процеси за участю оксиду графену

О. Л. Стройук, Н. С. Андриюшина, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

*Узагальнено та проаналізовано відомості про виконані в останні роки дослідження фотохімічних процесів за участю оксиду графену: його відновлення при фотозбудженні як за відсутності, так і за участю молекулярних або напівпровідникових фотокаталізаторів; перетворення різних субстратів, індукованих оксидом графену як фотокаталізатором (фотоініціатором); фотокаталітичних реакцій, в яких оксид графену і продукти його відновлення є співкаталізаторами. Обговорено основні закономірності та можливі схеми механізмів розглянутих реакцій, а також напрями подальшого розвитку фундаментальних і прикладних досліджень у галузі фотохімії оксиду графену.*

**Ключові слова:** оксид графіту, оксид графену, частково відновлений оксид графену.

## Photochemical Processes Involving Graphene Oxide

O. L. Stroyuk, N. S. Andryushina, S. Ya. Kuchmy, V. D. Pokhodenko

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

*Information about recently completed studies of photochemical processes involving graphene oxide: its reduction by photoexcitation in the absence of and with the participation of molecular or semiconductor photocatalysts; transformations of various substrates induced graphene oxide as a photocatalyst (photoinitiator); photocatalytic reactions in which the graphene oxide and products of its reduction are cocatalysts, was summarized and analyzed. The basic laws and possible mechanisms of reactions studied, as well as areas for further development of basic and applied research in the field of photochemistry of graphene oxide were discussed.*

**Key words:** graphite oxide, graphene oxide, partially reduced graphene oxide.