

УДК 544.16+544.777+544.032

## Влияние механохимического способа получения на фракционный состав и спектральные характеристики оксида графена

О. Ю. Посудиевский<sup>1</sup>, А. А. Хазеева<sup>1</sup>, О. А. Козаренко<sup>1</sup>,  
Г. И. Довбешко<sup>2</sup>, В. Г. Кошечко<sup>1</sup>, В. Д. Походенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Институт физики НАН Украины  
просп. Науки, 46, Киев 03028, Украина

*Показано, что механохимически полученный оксид графена ( $GO|_{mc}$ ) состоит из двух фракций — низкомолекулярных «обломков» и достаточно больших графеновых листов ( $bwGO|_{mc}$ ). Установлено большее содержание низкомолекулярной фракции в дисперсиях  $GO|_{mc}$  в сравнении с дисперсиями  $GO$ , полученного химическим способом.  $GO|_{mc}$  проявляет фотолюминесценцию в видимой области спектра, основной вклад в которую вносит фракция «обломков». Показано, что в «обломках» сохраняются сопряженные углеродные связи, что отличает их от аналогов, полученных при окислении графита химическими методами.*

**Ключевые слова:** оксид графена, фракционный состав, спектральные характеристики.

Оксид графена (GO), а также восстановленный оксид графена — перспективные материалы для использования в фотокатализаторах [1], светоизлучающих устройствах [2—4], сенсорах [5], суперконденсаторах [6], литий-ионных аккумуляторах [7], биологических приложениях [8, 9] и др. Важным шагом на пути к применению GO является разработка методов синтеза, которые позволили бы контролировать физико-химические свойства получаемого материала.

Основным подходом при получении GO в настоящее время является химический способ синтеза — метод Хаммерса и его модификации [10], которые включают окисление графита либо терморасширенного графита при помощи сильных окислителей ( $KMnO_4$ ,  $KClO_3$  и др.) в присутствии агрессивных неорганических кислот ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_3$ ) и последующую эксфолиацию оксида графита в воде под действием ультразвука. В рамках такого подхода целевой продукт —  $GO|_{ch}$  — условно состоит из двух фракций — крупных окисленных графеновых листов размером до микрометра и мелких кислородсодержащих фрагментов графеновых листов с молекулярной массой  $<1000$  Да [11], которые в литературе называют низкомолекулярной фракцией (поскольку эти соединения имеют молекулярные массы, суще-

ственно меньшие в сравнении с основной фракцией GO) либо просто «обломками» («debris» [11—14]). Как полагают, такие «обломки» могут играть роль поверхностно-активных веществ (ПАВ) для стабилизации крупных листов GO, которые при отсутствии низкомолекулярной фракции не образуют устойчивых водных дисперсий и выпадают в осадок. Соотношение C/O для такого осадка существенно больше в сравнении с исходным GO, в составе которого присутствуют «обломки», поэтому «очищенный» от низкомолекулярной фракции материал становится менее гидрофильным и более электропроводным [11—14]. Также установлено [13], что фракция «обломков» существенно влияет на спектральные свойства GO и вносит значительный вклад в его люминесценцию.

Недавно нами предложен механохимический способ получения GO [15]. Преимуществами этого способа являются, с одной стороны, использование лишь стехиометрически необходимого (а не многократного избытка, как, например, в методе Хаммерса [10]) количества серной кислоты, а с другой — продукт механохимического синтеза —  $GO|_{mc}$  — характеризуется способностью образовывать стабильные дисперсии в воде без применения ультразвука. Ре-

зультаты исследований  $GO_{\text{mnc}}$ , проведенные нами в работе [15], косвенно указывают на его большую неупорядоченность, связанную, по-видимому, с меньшим размером частиц GO. Необходимо подчеркнуть, что, как следует из литературы [11—15], при использовании различных методов получаемые образцы GO могут отличаться разным содержанием низкомолекулярной фракции. В связи с этим цель настоящей работы — установление фракционного состава и его влияния на спектральные характеристики GO, полученного механохимическим способом, а также сопоставление этих данных с литературными сведениями, относящимися к образцам GO, синтезированным химическими методами.

### Экспериментальная часть

Механохимическое получение GO проводили согласно методу [15].

Разделение фракций  $GO_{\text{mnc}}$  осуществляли путем добавления NaOH к его водной дисперсии. Для сравнения с характеристиками  $GO_{\text{ch}}$ , описанными в работе [11], использовали значения концентрации NaOH в дисперсиях в интервале 0,01—1,0 моль/л. Образовавшийся осадок —  $bwGO_{\text{mnc}}$  (base-washed  $GO_{\text{mnc}}$ ) — выделяли последовательным центрифугированием и фильтрованием, промывкой раствором соляной кислоты с концентрацией, соответствующей использованной концентрации щелочи, и многократной промывкой водой до достижения нейтрального pH. Приготовленный таким образом  $bwGO_{\text{mnc}}$  легко диспергировался в воде. Фракцию  $bwGO_{\text{mnc}}$  выделяли также в виде сухого порошка. После выделения  $bwGO_{\text{mnc}}$  в фильтрат (раствор «обломков», который не оседал при длительном центрифугировании с ускорением 25000g) также добавляли раствор HCl до достижения нейтральности среды.

C,H,N-анализ полученных материалов проводили на приборе 1160 («Carlo Erba») при температуре горения 1030 °C в атмосфере кислорода. Образцы для анализа заранее высушивали в вакуумном шкафу «VacuCell» (ВМТ) при температуре 60 °C в течение 12 ч. Исследование размеров наночастиц в дисперсиях проводили методом динамического рассеяния света, используя прибор «Zetasizer  $\mu$ V» с пластиковыми кюветами толщиной 1 см. ИК-спектры с фурье-преобразованием регистрировали на спектрометре «Spectrum One» («PerkinElmer») в диапазоне волновых чисел 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{cm}^{-1}$ , а ультрафиолетовые-видимые спектры полученных дисперсий — на двулучевом спектрофотометре 4802 («UNICO») в диапазоне длин волн 190—1100 нм с разрешением 1 нм. Рамановские спектры с разрешением 1  $\text{cm}^{-1}$  измерены при помощи спектрометра «inVia Raman Microscope» («RENISHAW») на воз-

духе при комнатной температуре с использованием лазера с длиной волны 632,8 нм. Маркером волновых чисел служила кремниевая эталонная пластина с полосой при 520  $\text{cm}^{-1}$ . Для регистрации и обработки спектров использовали программу WiRE. Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрометре LS55 («PerkinElmer») при длине волны возбуждающего света 330 нм. Для регистрации спектров, как и в работе [11], объем двух выделенных фракций  $bwGO_{\text{mnc}}$  и «обломков» доводили до объема, соответствующего исходному объему дисперсии  $GO_{\text{mnc}}$ . Рентгеновские фотоэлектронные спектры зарегистрированы при помощи XPS-9200 («JEOL») с алюминиевым анодом (10 кВ, 15 мА).

### Результаты и обсуждение

Для выяснения состава полученного  $GO_{\text{mnc}}$  нами разделены и исследованы две фракции указанного материала — низкомолекулярные «обломки» и  $bwGO_{\text{mnc}}$ . В водных дисперсиях  $GO_{\text{mnc}}$  «обломки» связаны с листами  $bwGO_{\text{mnc}}$  за счет ван-дер-ваальсовых сил и  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействий, а также благодаря водородным связям [11, 12]. Связывание между частицами различных фракций стабильно в кислой и нейтральной среде, однако при добавлении щелочи оно разрушается. Поэтому добавление к дисперсии  $GO_{\text{mnc}}$  раствора NaOH приводит к разделению материала на две части — низкомолекулярные «обломки», которые остаются в растворе, и  $bwGO_{\text{mnc}}$  темно-коричневого цвета, который соответствует высокомолекулярной фракции, сформированной графеновыми листами большого размера. В отличие от материала осадка, который получали из дисперсии  $GO_{\text{ch}}$  [11, 12, 14], полученный нами  $bwGO_{\text{mnc}}$  после промывки раствором HCl и водой способен самопроизвольно образовывать устойчивые дисперсии в воде. Следует также отметить, что концентрации NaOH в диапазоне 0,01—0,15 моль/л, в отличие от случая с  $GO_{\text{ch}}$ , не вызывают осаждения  $GO_{\text{mnc}}$  (при одинаковых концентрациях  $GO_{\text{mnc}}$  и  $GO_{\text{ch}}$  в исследуемых дисперсиях) даже после нагревания дисперсии, а разделение фракций «обломков» и  $bwGO_{\text{mnc}}$  происходит только при достижении концентрации NaOH, равной 1 моль/л. Поскольку для разделения упомянутых фракций  $GO_{\text{mnc}}$  требуется большая концентрация NaOH, чем в случае  $GO_{\text{ch}}$ , такое различие может указывать на более сильное взаимодействие между частицами фракций в дисперсии  $GO_{\text{mnc}}$  вследствие, вероятно, образования большего количества низкомолекулярной фракции.

Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии соотношение C/O в исходном  $GO_{\text{mnc}}$  и  $bwGO_{\text{mnc}}$  составляет 2,5 и 2,9 соответственно. Это указывает на близкую степень окисления частиц результирующих

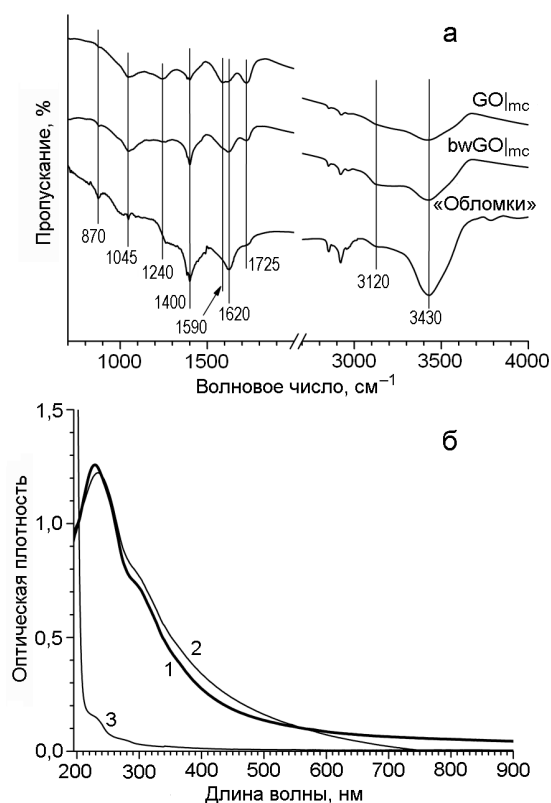


Рис. 1. *a* — ИК-спектры исходного  $GO_{\text{mc}}$ ,  $bwGO_{\text{mc}}$  и «обломков»; *b* — ультрафиолетовые-видимые спектры водных дисперсий  $GO_{\text{mc}}$  (1) и  $bwGO_{\text{mc}}$  (2) и раствора «обломков» (3).

фракций оксида графена в процессе его механохимического получения по сравнению с модифицированным методом Хаммера, для которого значения  $C/O$  исходного  $GO_{\text{ch}}$  и осадка ( $bwGO_{\text{ch}}$ ) значительно различаются — 2 и 4, т. е. осадок окислен гораздо меньше по сравнению с общей степенью окисления  $GO_{\text{ch}}$  [11]. Проведенные исследования позволили также установить, что массовая доля  $bwGO_{\text{mc}}$  по отношению к исходному  $GO_{\text{mc}}$  составляет 63 %, что несколько меньше, чем для различных образцов  $GO_{\text{ch}}$ : 80 % в работах [12, 14]. Увеличение доли фракции «обломков» в материале, полученном механохимически, может быть связано не только с более эффективным окислением графита, но и с расслоением и разломом его частиц под действием механических напряжений в процессе механохимической обработки.

Исследование методом динамического рассеяния света раствора «обломков», выделенного из дисперсии  $GO_{\text{mc}}$ , позволило установить, что он состоит из частиц размером 1—2 нм, что согласуется с результатами масс-спектрометрического исследования молекул низкомолекулярной фракции  $GO_{\text{ch}}$  в работе [12].

Полученные нами  $GO_{\text{mc}}$ ,  $bwGO_{\text{mc}}$  и «обломки» изучены методом ИК-спектроскопии. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1, *a*. Как видно из рисунка, спектры  $GO_{\text{mc}}$ ,  $bwGO_{\text{mc}}$  и «обломков» содержат общую полосу с интенсивным поглощением в области  $3430\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп. Во всех спектрах также присутствует полоса в области  $3120\text{ см}^{-1}$ , которая относится к  $C-H$ -колебаниям в ароматических кольцах [16], а также пик с максимумом в области  $1725\text{ см}^{-1}$ , который обусловлен колебаниями связей в карбонильных группах [13, 17]. Полоса в области  $1590\text{ см}^{-1}$  в полученных спектрах соответствует колебаниям  $C=C$  [17], а природа поглощения в области  $1625\text{ см}^{-1}$  пока остается дискуссионной, поскольку эта полоса может соответствовать как деформационным колебаниям гидроксильных групп [18], так и колебаниям  $C=C$  в дефектных ароматических кольцах [17], о наличии которых свидетельствует присутствие в спектрах полос в области  $2900\text{ см}^{-1}$ , которые обусловлены валентными колебаниями  $C-H$ -связей в различных группах. Пики при  $1240$ ,  $1045$  и  $870\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебательным модам  $C-O-C$  и  $C-OH$  фрагментов  $GO_{\text{mc}}$ ,  $bwGO_{\text{mc}}$  и «обломков» [13, 17].

На рис. 1, *b* приведены электронные спектры в ультрафиолетовой и видимой области, полученные для дисперсий исходного  $GO_{\text{mc}}$  и  $bwGO_{\text{mc}}$ , а также раствора «обломков». Как видно из рис. 1, *b*, в спектрах электронного поглощения  $GO_{\text{mc}}$  и  $bwGO_{\text{mc}}$  наблюдается характеристичный максимум в области  $230\text{ нм}$  ( $\pi-\pi^*$ -переходы) с плечом в области  $300\text{ нм}$  ( $n-\pi^*$ -переходы). В спектре дисперсии  $bwGO_{\text{mc}}$  имеет место батохромное смещение максимума поглощения по сравнению со спектром исходного  $GO_{\text{mc}}$ . Наблюдаемый батохромный сдвиг может быть вызван уменьшением доли кислородсодержащих групп в  $bwGO_{\text{mc}}$  по сравнению с  $GO_{\text{mc}}$ , что согласуется с результатами элементного анализа, приведенными выше. В спектре раствора низкомолекулярной фракции наблюдается малоинтенсивная полоса поглощения в области  $\sim 230\text{ нм}$ , характерная для  $GO$ , что может быть связано со способностью «обломков» выступать в роли ПАВ и захватывать небольшие частицы  $bwGO_{\text{mc}}$ . Интенсивное поглощение «обломков» в области  $200\text{ нм}$  связано, скорее всего, с переходами в электронной структуре углеродных колец молекул низкомолекулярной фракции, которые представляют собой вещества, подобные гуминовым и фульвокислотам [19].

Помимо ИК- и ультрафиолетовой-видимой спектроскопии, разделенные фракции  $GO_{\text{mc}}$  нами изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния. На рис. 2 приведены рамановские спектры ис-

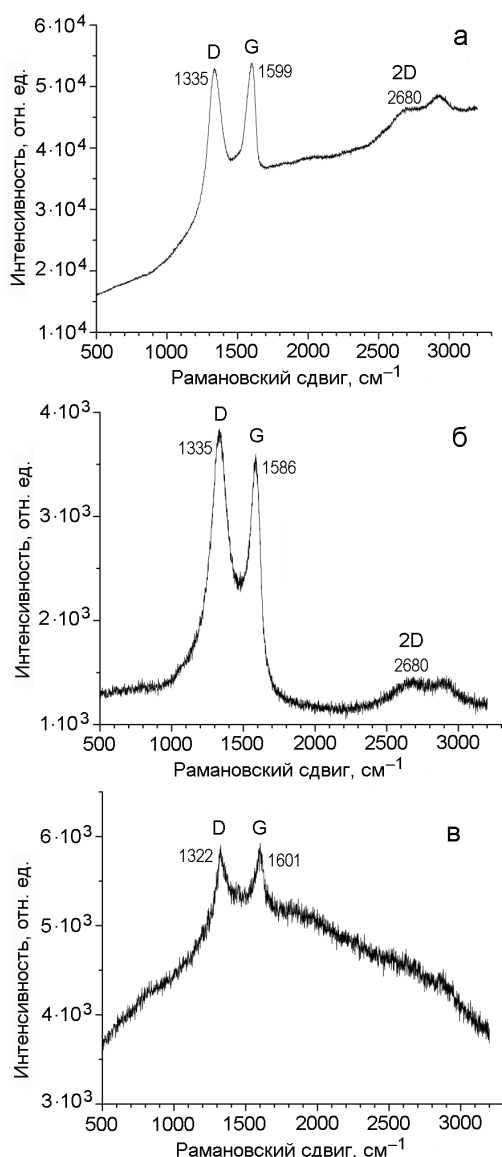


Рис. 2. Рамановские спектры  $\text{GO}_{\text{лмс}}$  (а),  $\text{bwGO}_{\text{лмс}}$  (б) и «обломков» (в).

ходного  $\text{GO}_{\text{лмс}}$ , отделенной фракции «обломков», а также  $\text{bwGO}_{\text{лмс}}$ . Как видно из рисунка, в спектрах всех указанных образцов наблюдаются характеристические для графеновых материалов G- и D-полосы. G-полоса в спектре  $\text{bwGO}_{\text{лмс}}$  находится в области  $1586 \text{ см}^{-1}$ , характерной для монослойного графена [20]. В то же время ее положение в спектрах  $\text{GO}_{\text{лмс}}$  и «обломков» сдвинуто на  $\sim 15 \text{ см}^{-1}$  в сторону больших волновых чисел. Такой сдвиг может свидетельствовать о значительном напряжении углеродных колец в структуре этих материалов, которое может возникать, например, за счет эффекта допирования [21, 22], обусловленного кислородсодержащими группами. Их влияние велико в случае «об-

ломков», а также для  $\text{GO}_{\text{лмс}}$ , в структуре которого «обломки» присутствуют в большом количестве. Однако оно является малым для  $\text{bwGO}_{\text{лмс}}$ , который отличается меньшим содержанием кислорода и большим размером частиц. Следует также отметить, что аналогичные изменения наблюдались ранее также в рамановских спектрах различных образцов восстановленного оксида графена [7–9].

Величина отношения интенсивностей полос D и G для  $\text{GO}_{\text{лмс}}$  и  $\text{bwGO}_{\text{лмс}}$  почти не отличается и составляет 0,5, что согласуется с результатами, которые получены для  $\text{GO}_{\text{лч}}$  после удаления из его дисперсии фракции «обломков» [2, 10]. Спектры  $\text{GO}_{\text{лмс}}$  и  $\text{bwGO}_{\text{лмс}}$  также содержат малоинтенсивную 2D-полосу, которая в аналогичном виде присутствует в спектрах GO, полученных другими методами. Необходимо отметить, что форма спектра исходного  $\text{GO}_{\text{лмс}}$ , общая интенсивность которого возрастает с увеличением энергии рамановского сдвига, подобна форме спектра  $\text{GO}_{\text{лч}}$  (см. дополнение к работе [11]) и обусловлена наличием люминесценции у данного образца, тогда как для  $\text{bwGO}_{\text{лмс}}$  люминесценция в рамановском спектре не проявляется.

В рамановском спектре низкомолекулярной фракции  $\text{GO}_{\text{лмс}}$  полосы G и D также наблюдаются на фоне интенсивной люминесценции (рис. 2, в). Такая картина усложняет вычисления интегральных интенсивностей полос G и D в спектре «обломков», однако наличие данных полос свидетельствует в пользу присутствия в их структуре атомов углерода, связанных сопряженными, двойными связями. Это отличает «обломки» в нашем случае от «обломков»  $\text{GO}_{\text{лч}}$ , в рамановских спектрах которых полосы G и D отсутствуют [11, 13, 23].

Нами изучена способность различных фракций водной дисперсии  $\text{GO}_{\text{лмс}}$  к фотолюминесценции (ФЛ). В результате проведенных исследований установлено, что интенсивность ФЛ раствора «обломков», которые были выделены из дисперсии  $\text{GO}_{\text{лмс}}$ , значительно увеличивается по сравнению с дисперсией исходного  $\text{GO}_{\text{лмс}}$  (рис. 3), а максимум ФЛ смещается по отношению к  $\text{GO}_{\text{лмс}}$  (450 нм) в синюю область спектра до 430 нм. После удаления «обломков» полученный  $\text{bwGO}_{\text{лмс}}$ , напротив, практически теряет способность к люминесценции, что согласуется с результатами рамановской спектроскопии (рис. 2). Аналогичную картину наблюдали авторы [23, 24] для  $\text{GO}_{\text{лч}}$  при исследовании ФЛ его низкомолекулярной фракции и осадка. Максимум ФЛ в области 420–470 нм в литературе связывают с излучением энергии при электронных переходах  $n-\pi^*$  в структуре сопряженной системы ароматических колец с большим количеством кислородсодержащих групп [25].

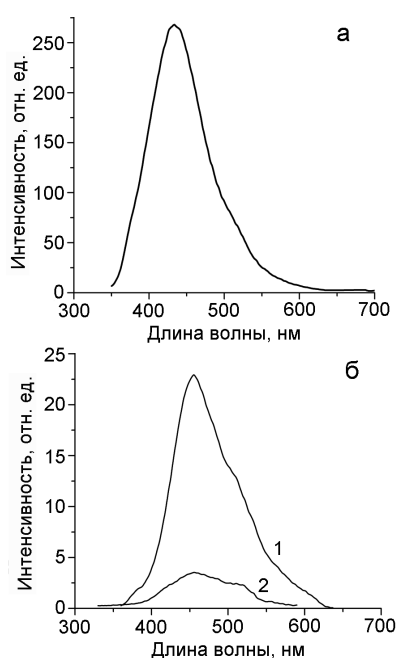


Рис. 3. Спектры ФЛ раствора «обломков» (а) и водных дисперсий (б)  $GO_{mc}$  (1) и  $bwGO_{mc}$  (2). Концентрации дисперсий  $bwGO_{mc}$  и раствора «обломков» соответствуют доле данных фракций в исходной дисперсии  $GO_{mc}$ ,  $pH \approx 5$ .

Сравнивая спектры ФЛ, представленные на рис. 3, можно сделать вывод, что значительный вклад в ФЛ в области 450 нм (синяя полоса) исходной дисперсии  $GO_{mc}$  вносит фракция «обломков», однако интенсивность люминесценции общей дисперсии при этом примерно на порядок ниже по сравнению со спектром низкомолекулярной фракции. Это можно объяснить образованием эксимеров-эксиплексов молекул низкомолекулярной фракции с более крупными листами  $GO_{mc}$  в исходной дисперсии, что приводит к тушению люминесценции «обломков», а также к смещению максимума ФЛ при переходе от раствора «обломков» к дисперсии  $GO_{mc}$  [24].

Форма спектра ФЛ фракции  $bwGO_{mc}$  (рис. 3) свидетельствует о том, что интенсивность ФЛ в области 520 нм в сравнении с полосой 450 нм существенно больше, чем в случае «обломков», где интенсивность данной полосы значительно уступает интенсивности полосы в синей области спектра. Похожую картину наблюдали авторы [24] для  $GO_{ch}$ , связывая ее также с образованием эксимеров листов  $GO$  с «обломками».

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что механохимически полученный оксид графена ( $GO_{mc}$ ) состоит из двух фракций — низкомолекулярных «обломков» и достаточно больших графеновых листов ( $bwGO_{mc}$ ). Установлено большее содержание низкомолекулярной фракции в

дисперсиях  $GO_{mc}$  в сравнении с дисперсиями  $GO_{ch}$ , что, по-видимому, обуславливает возможность получения таких дисперсий без воздействия ультразвука (как в случае  $GO_{ch}$ ).  $GO_{mc}$  проявляет фотолюминесценцию в видимой области спектра, основной вклад в которую вносит фракция «обломков», тогда как при удалении этой фракции оставшиеся листы  $GO$  — частицы  $bwGO_{mc}$  — обладают слабой люминесценцией. Методом рамановской спектроскопии показано, что в молекулах выделенных «обломков» сохраняются сопряженные углеродные связи, что отличает их от аналогов, полученных при окислении графита различными химическими методами.

Работа выполнена при поддержке целевой научно-исследовательской инициативы Украинского научно-технологического центра (УНТЦ) и НАН Украины, а также целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий».

## Литература

1. Krishnamoorthy K., Mohan R., Kim S. J. et al. // Appl. Phys. Lett. — 2011. — **98**, N 24. — P. 99—102.
2. Shao Y., Wang H., Zhang Q. et al. // NPG Asia Mater. — 2014. — **6**, N 8. — P. e119.
3. Lee B. R., Kim J. J. Y., Kang D. et al. // ACS Nano. — 2012. — **6**, N 4. — P. 2984—2991.
4. He H., Yu X., Wu Y. et al. // RSC Adv. — 2015. — **5**, N 49. — P. 39630—39634.
5. Dinda D., Gupta A., Shaw B. K. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2014. — **6**. — P. 10722—10728.
6. Eng A. Y. S., Chua C. K., Pumera M. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2016. — **18**, N 14. — P. 9673—9681.
7. Ai W., Du Z., Fan Z. et al. // Carbon. — 2014. — **76**. — P. 148—154.
8. Zhu S., Zhang J., Qiao C. et al. // Chem. Commun. (Camb). — 2011. — **47**, N 24. — P. 6858—6860.
9. Sreepasad T. S., Maliyekkal S. M., Deepti K. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2011. — **3**. — P. 2643—2654.
10. Poh H. L., Sanik F., Ambrosi A. et al. // Nanoscale. — 2012. — **4**, N 11. — P. 3515—3522.
11. Rourke J. P., Pandey P. A., Moore J. J. et al. // Angew. Chem. — 2011. — **123**, N 14. — P. 3231—3235.
12. Thomas H. R., Day S. P., Woodruff W. E. et al. // Chem. Mater. — 2013. — **25**, N 18. — P. 3580—3588.
13. Guo Z., Wang S., Wang G. et al. // Carbon. — 2014. — **76**. — P. 203—211.
14. Rodriguez-Pastor I., Ramos-Fernandez G., Varela-Rizo H. et al. // Carbon. — 2015. — **84**, N 1. — P. 299—309.
15. Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Khaziejeva O. A. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2013. — **1**, N 22. — P. 6658—6663.
16. Encyclopedia of analytical chemistry / R. A. Meyers (ed.). — Chichester (GB): John Wiley & Sons Ltd., 2000.

17. Acik M., Lee G., Mattevi C. et al. // Nat. Mater. — 2010. — 9, N 10. — P. 840—845.
18. Mei X., Ouyang J. // Carbon. — 2011. — 49, N 15. — P. 5389—5397.
19. Baes A., Bloom P. // Soil Sci. Soc. Amer. J. — 1990. — 54. — P. 1248—1254.
20. Vepete G., Pénicaud A., Drummond C., Anglaret E. // J. Phys. Chem. C. — 2016. — 120, N 49. — P. 28204—28214.
21. Kim S., Ryu S. // Carbon. — 2016. — 100. — P. 283—290.
22. Bruna M., Ott A. K., Ijäs M. et al. // ACS Nano. — 2014. — 8, N 7. — P. 7432—7441.
23. Thomas H. R., Vallés C., Young R. J. et al. // J. Mater. Chem. C. — 2013. — 1, N 2. — P. 338—342.
24. Du D., Song H., Nie Y. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2015. — 119, N 34. — P. 20085—20090.
25. Rajender G., Giri P. K. // J. Mater. Chem. C. — 2016. — 4, N 46. — P. 10852—10865.

Поступила в редакцию 31 марта 2017 г.

В окончательном варианте 4 апреля 2017 г.

## Вплив механохімічного способу одержання на фракційний склад та спектральні характеристики оксиду графену

О. Ю. Посудієвський<sup>1</sup>, О. А. Хазєєва<sup>1</sup>, О. А. Козаренко<sup>1</sup>,  
Г. І. Довбешко<sup>2</sup>, В. Г. Кошечко<sup>1</sup>, В. Д. Походенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Інститут фізики НАН України  
просп. Науки, 46, Київ 03028, Україна

*Показано, що оксид графену, одержаний механохімічним способом ( $GO|_{mc}$ ), складається з двох фракцій — низькомолекулярних «уламків» та досить великих графенових листів ( $bwGO|_{mc}$ ). Встановлено більший вміст низькомолекулярної фракції в дисперсіях  $GO|_{mc}$  у порівнянні з дисперсіями  $GO$ , синтезованого хімічним способом.  $GO|_{mc}$  проявляє фотолюмінесценцію у видимій області спектра, основний внесок в яку вносить фракція «уламків». Показано, що в «уламках» зберігаються спряжені вуглецеві зв'язки, що відрізняє їх від аналогів, одержаних при окисненні графіту хімічними методами.*

**Ключові слова:** оксид графену, фракційний склад, спектральні характеристики.

## Effect of the Mechanochemical Preparation on Fractional Composition and Spectral Characteristics of Graphene Oxide

O. Yu. Posudievsky<sup>1</sup>, J. A. Khazieieva<sup>1</sup>, O. A. Kozarenko<sup>1</sup>,  
G. I. Dovbeshko<sup>2</sup>, V. G. Koshechko<sup>1</sup>, V. D. Pokhodenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 46, Kyiv 03028, Ukraine

*It was shown that the mechanochemically prepared graphene oxide ( $GO|_{mc}$ ) consists of two fractions — low-molecular “debris” and rather large graphene sheets ( $bwGO|_{mc}$ ). A higher content of the low-molecular weight fraction in dispersions of  $GO|_{mc}$  in comparison with  $GO$  dispersions prepared by chemical methods was established.  $GO|_{mc}$  exhibited photoluminescence in the visible region of the spectrum, the main contribution to which is made by the “debris” fraction. It was shown that conjugated carbon bonds are retained in the “debris”, which distinguishes them from the analogues synthesized by chemical oxidation of graphite.*

**Key words:** graphene oxide, fractional composition, spectral characteristics.