

А.М. ЗИАТДИНОВ, Н.С. САЕНКО

Наноструктуризация углеродного остова оксида графена при его термическом восстановлении в инертной среде

В пленках оксида графена и его термически восстановленных производных методом рентгеновской дифракции выявлены пространственно протяженные структуры наноразмерных π -сопряженных участков и/или фрагментов углеродного каркаса, в том числе их двумерные электрически связанные перколяционные сетки. Изучены зависимости структурных характеристик указанных образований от температуры отжига оксида графена. Сделан вывод о потенциальной пригодности некоторых из обнаруженных наноструктурированных фаз оксида графена для формирования в них перколяционных сетей нанографенов с преимущественно зигзагообразными краями, проявляющих нетривиальные квантовые качества элементов сетки.

Ключевые слова: графен, оксид графена, нанографен, перколяционная сетка, зигзагообразные края.

Nanostructuring of graphene oxide carbon skeleton at its thermal reduction in an inert atmosphere.
A.M. ZIATDINOV, N.S. SAENKO (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

In films of graphene oxide and its thermally reduced derivatives by X-ray diffraction spatially extended structures of nanoscale π -conjugated sections and/or fragments of a carbon skeleton, including their two-dimensional electrically coupled percolation networks, were revealed. The dependences of the main structural characteristics of these formations on the annealing temperature of graphene oxide were studied. The conclusion is drawn about the potential suitability of some of the found nanostructured graphene oxide phases for the formation of percolation networks of nanographenes with predominantly zigzag edges exhibiting non-trivial quantum properties of network elements.

Key words: graphene, graphene oxide, nanographene, percolation network, zigzag edges.

Экспериментальное обнаружение принципиально новых квантовых свойств электронов π -состояний, локализованных на зигзагообразных краях сотовидных углеродных структур [10, 13, 14, 17, 18, 21, 23, 25, 26, 28], ориентировало исследователей на поиск способов их переноса на макроуровень с целью последующего использования в функциональных материалах. Одним из очевидных путей решения этой задачи является формирование в различных матрицах или на различных поверхностях пространственно протяженных, в том числе перколяционных структур нанографенов с зигзагообразными краями. Однако в настоящее время такие работы неосуществимы из-за отсутствия способов получения нужного для них количества нанографенов с зигзагообразными краями. Другой возможный путь решения рассматриваемой задачи – придание преимущественно зигзагообразной формы краям нанографенов, уже являющихся элементами пространственно

*ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией, САЕНКО Никита Сергеевич – младший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 0265-2019-0001).

протяженной структуры, например элементами перколяционной сетки в наноструктурированном углеродном материале. Очевидно, что работам в указанном направлении должны предшествовать поиск и изучение свойств углеродных материалов, содержащих такие структуры.

В данной работе мы сообщаем об обнаружении различных пространственно протяженных структур наноразмерных π -сопряженных областей и фрагментов углеродного каркаса, в том числе двумерных перколяционных сеток электрически связанных нанографенов, в пленках оксида графена (ОГ) и его термически восстановленных производных (ТВОГ), а также о некоторых результатах их исследований.

Объекты и методы

В научной литературе под термином «оксид графена» понимают частицы графена с присоединенными по краям или внутри сотовидной углеродной сетки кислородсодержащими функциональными группами [6, 7]. Спектр применения ОГ необычайно широк, он используется в биомедицине, фармакологии, для химической сепарации, экстракции металлов, очистки от радионуклидов, в суперконденсаторах и т.д. [6, 7]. В подавляющем большинстве способов получения ОГ используют окисление кусочков графита в водной среде сильных кислот в присутствии высокоактивных окислителей [6, 7]. В данной работе использовался ОГ, приготовленный по модифицированной методике Хаммерса [8, 9], с учетом нашего опыта по синтезу кислородсодержащих соединений графита [1, 2, 27]. Восстановление пленок ОГ осуществлялось путем их отжига в атмосфере аргона при некоторой фиксированной температуре ($T_{\text{отж}}$, °C); в дальнейшем из соображений удобства и краткости изложения в ряде случаев $T_{\text{отж}}$ будет приводиться в нижнем индексе аббревиатуры ТВОГ, например: ТВОГ₂₅₀. Скорость нагрева ОГ от комнатной температуры до $T_{\text{отж}}$ была $\sim 5^\circ\text{C} \times \text{мин}^{-1}$. После достижения желаемой $T_{\text{отж}}$ образец выдерживали при ней в течение ~ 40 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Шаг изменения $T_{\text{отж}}$ выбирали исходя из требований решаемой задачи.

Рентгеновские дифрактограммы пленок ОГ и ТВОГ были записаны на приборе D8 («Bruker», ФРГ) в установке Брэгга–Брентано с источником CuK_α -излучения ($\lambda = 0,15417$ нм) в угловом диапазоне $2\theta = 5\text{--}90^\circ$ с шагом $0,1^\circ$.

Морфологию пленок изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) марки JSM-6700F FE-SEM («JEOL», Япония) при ускоряющем напряжении в 5 кВ.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление пленок было измерено четырехконтактным методом на лабораторной установке, а за ее значение при данной температуре принимали среднее значение сопротивления по данным четырех измерений от различных участков образца.

Экспериментальная часть

Интерференционную функцию рентгеновского рассеяния пленки ОГ (профиль рентгеновского рассеяния после коррекции на поглощение, поляризацию, лоренц-фактор и атомный форм-фактор) можно аппроксимировать суммой четырех лоренцианов, с максимумами при 2θ , равными $12, 21,1, 32,4$ и $42,4^\circ$ (рис. 1, спектр 1). Первый и последний пики типичны для дифрактограмм ОГ [4, 6, 22] и относятся соответственно к отражениям (002) и (10). Присутствующие между ними широкие малоинтенсивные пики в литературе обычно относят к отражениям от разупорядоченных метастабильных структур, образующихся в ходе химической обработки графита для получения ОГ [4]. Наличие в дифрактограмме пленки ОГ отражения (002) и его значительная ширина свидетельствуют о том, что она состоит из множества тонких пачек (стопок) окисленных углеродных слоев, т.е. имеет ламинарное строение. Присутствие в дифрактограмме двумерного отражения (10) указывает

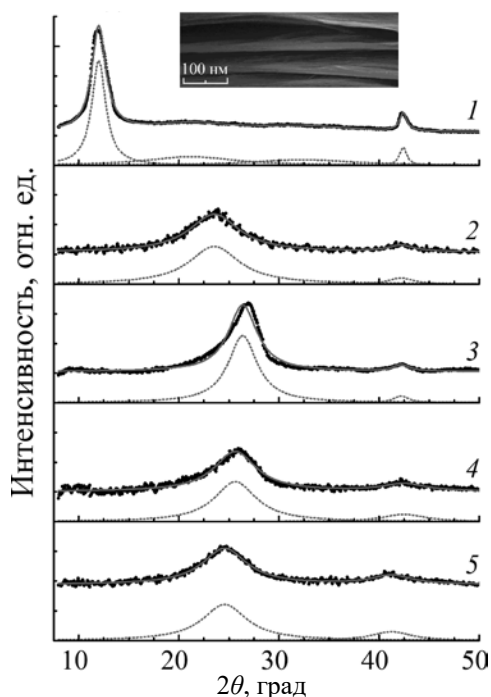


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции пленок ОГ (1), ТВОГ₂₅₀ (2), ТВОГ₇₅₀ (3), ТВОГ₉₀₀ (4) и ТВОГ₁₀₀₀ (5) и их разложения на лоренцианы (штриховые линии). Сплошная линия – сумма всех лоренцианов. Для наглядности экспериментальные спектры и результаты их разложений на компоненты сдвинуты вдоль оси ординат. Во врезке представлено СЭМ-изображение поперечного среза пленки ОГ

на наличие в этих слоях упорядоченных областей. Ламинарное строение пленки ОГ подтверждает и СЭМ-изображение ее поперечного среза (рис. 1, врезка). Здесь уместно отметить, что в научной литературе терминами «графен» и «оксид графена» называют не только отдельные (изолированные) слои этих веществ, но и их пачки (стопки), содержащие до 8 слоев, поскольку им также присущи свойства монослоев [6, 15].

По характерным особенностям зависимостей координаты $2\theta_{002}$ и ширины ΔW_{002} отражения (002) от $T_{отж}$ (см. таблицу, рис. 1) можно выделить три температурных интервала восстановления пленки ОГ. До ТВОГ₂₅₀ отражение (002), уширяясь, смещается в сторону больших значений 2θ (рис. 1, спектр 2). От ТВОГ₂₅₀ до ТВОГ₇₅₀ оно продолжает смещаться в сторону больших углов, но при этом заметно сужается (рис. 1, спектр 3). От ТВОГ₇₅₀ до ТВОГ₁₀₀₀ отражение (002), уширяясь, смещается несколько в сторону меньших значений 2θ (рис. 1, спектры 4, 5).

Координата $2\theta_{10}$ двумерного пика (10) слабо зависит от температуры восстановления ОГ (см. таблицу, рис. 1). При этом зависимость его ширины ΔW_{10} от $T_{отж}$ является заметной и немонокотонной (см. таблицу, рис. 1). Слабоинтенсивные отражения,

Значения параметров рентгеновских отражений, структур оксида графена и его термически восстановленных производных

Образец	Параметр			
	$2\theta_{002}$ ($2\theta_{10}$), град	ΔW_{002} (ΔW_{10}), град	d_c (r_{c-c}), нм	L_c (L_a), нм
ОГ	12,00 (42,42)	1,70 (0,88)	0,737 (0,1419)	4,65 (17,20)
ТВОГ ₂₅₀	23,53 (42,18)	6,09 (2,98)	0,378 (0,1427)	1,28 (5,08)
ТВОГ ₇₅₀	26,58 (42,21)	3,51 (1,90)	0,339 (0,1426)	2,20 (7,97)
ТВОГ ₉₀₀	25,63 (42,49)	5,10 (5,19)	0,347 (0,1417)	1,52 (2,92)
ТВОГ ₁₀₀₀	24,56 (41,24)	5,40 (4,75)	0,362 (0,1458)	1,44 (3,20)

наблюдаемые в ОГ между отражениями (002) и (10), исчезают при его отжиге, что подтверждает предположение о метастабильной их природе.

Присутствие широкого отражения (002) в дифрактограммах всех изученных ТВОГ означает, что они состоят из множества тонких пачек (стопок) восстановленных или частично восстановленных углеродных слоев, т.е. они, как и пленки ОГ, имеют ламинарное строение. Присутствие в этих дифрактограммах двумерного отражения (10) указывает на наличие в ТВОГ упорядоченных участков/фрагментов углеродного каркаса. Немонокотонные изменения параметров пика (002) и ширины пика (10) от $T_{отж}$ (см. таблицу, рис. 1) свидетельствуют о наличии нескольких механизмов восстановления пленок ОГ, каждый из которых доминирует в определенном температурном интервале.

Пленка ОГ при комнатной температуре имеет большое поверхностное электрическое сопротивление $\sim 2,2 \times 10^6$ Ом/□, которое значительно уменьшается при ее восстановлении. В пленках ТВОГ₂₅₀, ТВОГ₇₅₀, ТВОГ₉₀₀ и ТВОГ₁₀₀₀ оно равно $\sim 6,5 \times 10^5$, $\sim 1,5 \times 10^3$, $\sim 7 \times 10^2$ и $\sim 4,5 \times 10^2$ Ом/□ соответственно.

Результаты и их обсуждение

Основные структурные параметры пленок ОГ и ТВОГ определены из их спектров рентгеновской дифракции. Средняя толщина (L_c) тонких пачек ОГ и ТВОГ оценена путем подстановки параметров отражения (002) в уравнение Шеррера [19] с коэффициентом K , равным 0,9 (см. таблицу). Средние латеральные размеры (L_a) малых упорядоченных областей в слоях ОГ и фрагментов углеродного каркаса в ТВОГ были оценены путем подстановки параметров двумерного отражения (10) в уравнение Шеррера [19] с константой Уоррена, равной 1,84 [24] (см. таблицу). Средние межслоевые расстояния (d_c) в тонких пачках ОГ и ТВОГ и средние межатомные расстояния (r_{c-c}) в упорядоченных областях углеродного каркаса определили с помощью выражения Брэгга [5], используя соответственно значения углов θ_{002} и θ_{10} (см. таблицу). Среднее число слоев n в пачках (стопках) ОГ и ТВОГ определено с помощью очевидного выражения $n = L_c/d_c + 1$.

Расчеты, выполненные с использованием указанных выше подходов и выражений, показывают, что пленки ОГ состоят из множества тонких пачек, содержащих в среднем 7–8 окисленных углеродных слоев, удаленных друг от друга на $d_c = 0,737$ нм (см. таблицу). В ОГ межслоевые расстояния, близкие к найденному значению d_c , характерны для соединений, у которых между окисленными слоями углерода присутствует в среднем один слой молекул воды [12]. При нормальных условиях молекулы воды в них фиксированы (трансляционные движения «заморожены») и примыкают к окисленным гидрофильным слоям углерода с обеих сторон [16].

Оксид графена относится к соединениям переменного состава (бертоллидам) и характеризуется неоднородным строением, в том числе вариацией химического состава вдоль углеродных слоев [6, 7]. С учетом этого небольшие упорядоченные области в слоях ОГ, на наличие которых указывает двумерное отражение (10) в его дифрактограмме (рис. 1, спектр 1), можно интерпретировать как неокисленные участки sp^2 -гибридизованного углерода (далее sp^2 -«островки»; рис. 2, а). Высокое поверхностное сопротивление пленки ОГ свидетельствует о плохом электрическом контакте между рассматриваемыми «островками». Очевидной причиной электрической изолированности sp^2 -«островков» является присутствие между ними непроводящих участков (прослоек) с высоким содержанием матричного sp^3 -гибридизованного углерода. Следует также отметить, что при выбранной геометрии эксперимента само присутствие отражения (10) в дифрактограмме пленки ОГ свидетельствует о непараллельности плоскостей sp^2 -«островков» и поверхности подложки, что можно объяснить волнистой морфологией пленок (рис. 1, врезка).

Значение d_c в ТВОГ₂₅₀ примерно в 2 раза меньше, чем в ОГ (см. таблицу). Такое аномальное уменьшение межслоевого расстояния можно объяснить лишь уходом (испарением) из межслоевых пространств ОГ интеркалированных молекул воды. Обращает на себя внимание тот факт, что наблюдаемое при этом уменьшение средней толщины пачек ОГ заметно превосходит ее ожидаемое уменьшение вследствие выявленного изменения межслоевого расстояния (см. таблицу). Указанное расхождение свидетельствует о частичном расслоении пачек ОГ при 250 °С. По всей видимости, причиной этого является переход молекул воды в межслоевых пространствах в газоподобное состояние, что существенно увеличивает их давление на углеродные слои.

По данным РФЭС, при 250 °С ОГ покидает и некоторая часть кислородсодержащих групп – в основном это гидроксильные и карбоксильные группы [29]. Известно [3, 16], что уход последних из ОГ происходит без разрыва ароматических связей в слоях углерода. По

этой причине обеднение внутренних областей пленок указанными группами должно приводить как к увеличению размеров существующих sp^2 -«островков», так и к зарождению там новых подобных образований [20]. Очевидно, одновременно между sp^2 -«островками» могут появиться и тонкие проводящие каналы, состоящие, например, из цепочек восстановленных sp^2 -углеродов и/или их ароматических колец (рис. 2, б). Поверхностное электрическое сопротивление в ТВОГ₂₅₀ в несколько раз меньше, чем в ОГ, что согласуется с наличием в нем перколяционной сетки электрически связанных sp^2 -«островков».

Средний латеральный размер упорядоченных областей углеродного остова в ТВОГ₂₅₀ заметно меньше, чем в ОГ (см. таблицу). Указанный факт можно объяснить тем, что в рассматриваемом образце латеральные размеры большинства новых sp^2 -«островков», сформировавшихся при уходе из ОГ кислородсодержащих функциональных групп, существенно меньше, чем у аналогичных образований в исходной пленке ОГ (рис. 2, б).

При увеличении $T_{отж}$ от 250 до 750 °С углеродные слои сближаются еще на 0,039 нм (см. таблицу). Частично указанное изменение d_c может быть вызвано уходом из пленок молекул воды из областей между кислородсодержащими функциональными группами. Другой его причиной может быть доминирующий в этом температурном интервале уход из пленок гидроксильных групп [29]. Происходящее при этом увеличение L_a (см. таблицу) логично связать с увеличением средних латеральных размеров всех (как старых, так и новых) sp^2 -«островков». Обращает на себя внимание то, что в ТВОГ₇₅₀ несмотря на меньшее, чем в ТВОГ₂₅₀, межслоевое расстояние, сами пачки частично восстановленного ОГ толще (см. таблицу). Следовательно, некоторые углеродные слои, отщипавшиеся от указанных пачек при 250 °С вследствие «закипания» интеркалированных слоев воды, при более высоких температурах восстановления вновь воссоединяются с ними.

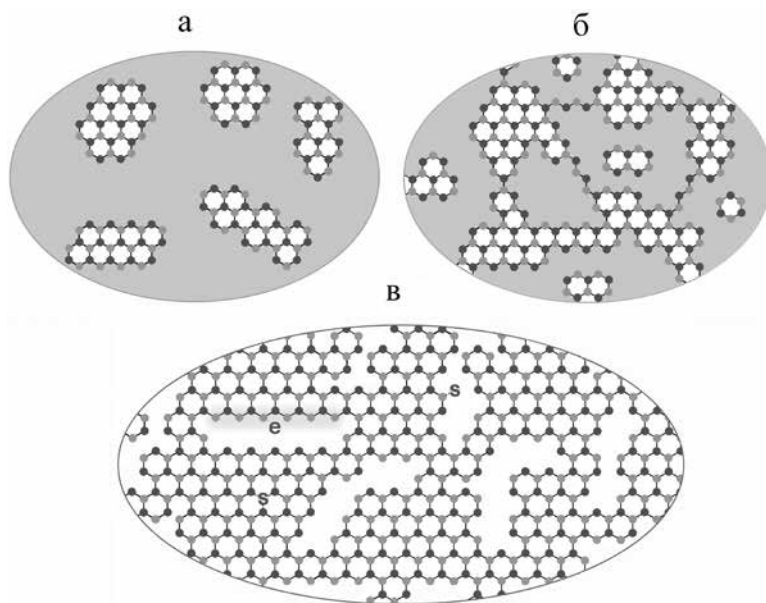


Рис. 2. Схематические изображения «островков» sp^2 -углерода в исходной пленке оксида графена (а), их электрически связанных перколяционных кластеров в частично восстановленном оксиде графена (б) и нанофрагментированном оксиде графена (в). Точки и серый фон отвечают атомам углерода в состоянии sp^2 -гибридизации и областям матричного (окисленного) sp^3 -углерода соответственно. Буквами «s» и «e» обозначены локализованные электроны (спины) и подвижные электроны π -состояний, стабилизированных на одном из зигзагообразных краев многоатомной вакансии углеродной сетки (на краю нанографена) соответственно. Атомы углерода разных подрешеток окрашены в различные оттенки серого цвета

С увеличением $T_{\text{отж}}$ нарастает уход из ОГ эпоксидных групп [29]. Уход этих групп сопровождается разрывом ароматических связей в областях между sp^2 -«островками», поскольку при этом часть из них конвертируется в газ CO_2 и/или CO , используя для этого матричный углерод [3, 11, 16]. По-видимому, уменьшение L_a более чем в два раза при увеличении $T_{\text{отж}}$ от 750 до 1000 °С (см. таблицу) связано именно с указанным механизмом восстановления пленок ОГ. В ТВОГ₁₀₀₀ значения d_c и L_c соответственно больше и меньше, чем в ТВОГ₇₅₀ (см. таблицу). Эти данные в полном согласии с изложенной выше моделью дефектообразования в ТВОГ_{>750} можно объяснить соответственно появлением (и движением) в межслоевых пространствах ТВОГ₁₀₀₀ газообразных продуктов восстановления ОГ и повторным расщеплением его частично восстановленных пачек из-за давления указанных продуктов на углеродные слои.

Таким образом, из данных рентгеновской дифракции следует, что в ряду изученных пленок ТВОГ углеродный остов наиболее фрагментирован в пленках, восстановленных около 1000 °С. В этих пленках из-за большого числа дефектов углеродные слои только условно можно считать графенами. По-видимому, правильней рассматривать их как двумерные сетки нанографенов, электрически связанных друг с другом посредством небольшого числа общих атомов углерода (рис. 2, в).

От ТВОГ₇₅₀ до ТВОГ₁₀₀₀ поверхностное электрическое сопротивление пленок уменьшается, несмотря на их растущую дефектность. Однако это кажущееся противоречие, поскольку пленки ТВОГ не являются химически однородными проводниками. Из-за этого в пленках, подвергнутых термообработке при более высоких температурах, будет больше не только дефектов, но и восстановленных π -сопряженных фрагментов углеродного остова (элементов перколяционной сетки), окаймленных частью этих дефектов.

Заключение

Строение и свойства углеродного каркаса ОГ при его термическом восстановлении в инертной среде изменяются под воздействием различных физико-химических факторов, максимум эффективности каждого из которых приходится на определенный температурный интервал восстановления. Данные о природе этих факторов и о характере их влияний на углеродный остов ОГ позволяют путем выбора температурного режима восстановления ОГ получать его производные, содержащие определенные пространственно протяженные структуры наноразмерных π -сопряженных участков и/или фрагментов углеродного каркаса, в том числе двумерные перколяционные сетки электрически связанных нанографенов. Все вышесказанное позволяет рассматривать наноструктурированные производные ОГ в качестве объектов, перспективных для формирования в них перколяционных сеток нанографенов с преимущественно зигзагообразными краями и нетривиальными квантовыми свойствами.

Авторы признательны к.х.н. А.В. Герасименко (Институт химии ДВО РАН) за предоставленные спектры рентгеновской дифракции, а также сотрудникам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН за консультации по синтетической части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиятдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А., Ипполитов Е.Г. Синтез и исследование интеркалированных кислородсодержащих соединений графита // ЖНХ. 1985. Т. 30, № 7. С. 1658–1664.
2. Николенко Ю.М., Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Зиятдинов А.М. Исследования кислород- и кислород-фторсодержащих соединений, синтезированных на основе графита, методом рентгеноэлектронной спектроскопии // ЖНХ. 1996. Т. 41, № 5. С. 727–747.
3. Bagri A., Mattevi C., Acik M., Chabal J., Chhowalla M., Shenoy C.B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide // Nat. Chem. 2011. Vol. 2, N 7. P. 581–587. DOI: 10.1038/nchem.686.

4. Blanton T.N., Majumdar D. Characterization of X-ray irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy // *Powder Diffraction*. 2013. Vol. 28, N 2. P. 68–71. DOI: 10.1017/S0885715613000109.
5. Bragg W.L. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal // *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1914. Vol. 17. P. 43–57.
6. Dimeev A.M., Eigler S. Graphene oxide: fundamentals and applications // U.K.: J. Wiley and Sons, 2017. 464 p. DOI: 10.1002/9781119069447.
7. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 228–240. DOI: 10.1039/b917103g.
8. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M., Ohba M. Thin-Film Particles of Graphite Oxide 1: High Yield Synthesis and Flexibility of the Particles // *Carbon*. 2004. Vol. 42. P. 2929–2937. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.07.003.
9. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 1339. DOI: 10.1021/ja01539a017.
10. Kinikar A., Sai T.P., Bhattacharyya S., Agarwala A., Biswas T., Sarker S.K., Krishnamurthy H.R., Jain M., Shenoy V.B., Ghosh A. Quantized edge modes in atomic-scale point contacts in graphene // *Nat. Nanotechnol.* 2017. Vol. 12. P. 564–568. DOI: 10.1038/nnano.2017.24.
11. Li L.-C., Grossman J.C. Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. Article number: 8335. DOI: 10.1038/ncomms9335.
12. Liu R., Gong T., Zhang K., Lee C. Graphene oxide papers with high water adsorption capacity for air dehumidification // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. Article number: 9761. DOI: 10.1038/s41598-017-09777-y.
13. Magda G., Jin X., Hagymasi I., Vancso P., Osvath Z., Nemes-Incze P., Hwang C., Biro L.P., Tapasztó L. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons // *Nature*. 2014. Vol. 514, N 7524. P. 608–611. DOI: 10.1038/nature13831.
14. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 17954–17961. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.17954.
15. Orlita M., Faugeras C., Plochocka P., Neugebauer P., Martinez G., Maude D.K., Barra A.-L., Sprinkle M., Berger C., de Heer W.A., Potemski M. Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. Article number: 267601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.267601.
16. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide // *Carbon*. 2012. Vol. 50, N 9. P. 3210–3228. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
17. Pisani L., Chan J.A., Montanari B., Harrison N.M. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75. Article number: 064418. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.064418.
18. Sasaki K., Jiang J., Saito R., Onari S., Tanaka Y. Theory of Superconductivity of Carbon Nanotubes and Graphene // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. Vol. 76, N 3. Article number: 033702. DOI: 10.1143/JPSJ.77.054703.
19. Scherrer P. Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse.* 1918. Vol. 2. P. 98–100. DOI: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.
20. Shi H., Wang C., Sun Z., Zhou Y., Jin K., Redfern S.A.T., Yang G. Tuning the nonlinear optical absorption of reduced graphene oxide by chemical reduction // *Optics Express*. 2014. Vol. 22, N 16. P. 19375–19385. DOI: 10.1364/OE.22.019375.
21. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.J. Energy gaps in graphene nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. Article number: 216803. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.216803.
22. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2014. Vol. 195. P. 145–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
23. Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. Article number: 8271. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8271.
24. Warren B.E. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices // *Phys. Rev.* 1941. Vol. 59, N 9. P. 693–698. DOI: 10.1103/PhysRev.59.693.
25. Yu R., Cox J.D., de Abajo F.J.G. Nonlinear Plasmonic Sensing with Nanographene // *Phys. Rev. Lett.* 2016. Vol. 117. Article number: 123904. DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.123904.
26. Ziatdinov M., Lim H., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T., Kim Y. Chemically induced topological zero mode at graphene armchair edges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 5145–5154. DOI: 10.1039/C6CP08352H.
27. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. Phase transitions and incommensurate states in GIC C_{5n}HNO₃ // *Synth. Met.* 1993. Vol. 59, N 2. P. 253–258. DOI: 10.1016/0379-6779(93)91034-Y.
28. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S. The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 26957–26968. DOI: 10.1039/c7cp03423g.
29. Ziatdinov A.M. The Structure and Properties of Graphene Oxide Films and their Changes under High-Temperature Reduction in Inert Atmosphere // *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5, N 12, pt 3. P. 26183–26189. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.051.