

*Одним из интенсивно развивающихся направлений современной химии является химия графена и графеноподобных структур. В мировой литературе по нанохимии публикации по этим материалам занимают ведущее место. Их уникальные физико-химические свойства стимулируют развитие теоретических и прикладных исследований в области катализа, электрокатализа, процессов фотостимулированного переноса заряда в гетерогенных системах, а также в других областях химии и представляют значительный интерес для создания на их основе новых наноматериалов и систем, перспективных для практического использования. В статье приведены сведения о физико-химических методах получения графена, оксида графена и восстановленного оксида графена (ВОГ) и экспериментальных методах их идентификации. Основное внимание уделено синтезу оксида графена и ВОГ из углеродных нанотрубок, сопоставлена электрокаталитическая активность полученных наноматериалов при восстановлении кислорода.*

УДК 546.26-162: 541.13:549.21

**Г.Я.Колбасов, М.О.Данилов, И.А.Слободянюк, И.А.Русецкий****СИНТЕЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ИЗ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ЕГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Представлен обзор современного состояния исследований графена — двумерной гексагональной структуры, составленной из атомов углерода. Рассмотрены его структурные особенности и основные методы получения, способы идентификации, химические свойства. Большое внимание уделено химическим методам синтеза графеноподобных материалов из углеродных нанотрубок. Исследованы электрохимические характеристики восстановленного оксида графена в газодиффузионном кислородном электроде и установлена их зависимость от окислительно-восстановительной способности применяемых реагентов. Полученный восстановленный оксид графена является перспективным электродным материалом.

**ВВЕДЕНИЕ.** Углерод является наиболее распространенным и самым изученным химическим элементом. Несмотря на это, открываются новые свойства и новые возможности его применения. В 1985 году группой авторов (Крото, Хиз, Керл и Смолли) при исследовании спектров паров графита, полученных лазерным облучением его твердого образца, были открыты фуллерены ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ). В 1991 году японский исследователь Ииджима, изучая осадки на катоде при распылении графита в электрической дуге, обнаружил нанотрубки [1]. В 2006 году расщеплением графита на липкой ленте был получен монослой графита — графен (Новоселов, Гейм) [2]. Все это привело к лавинообразному развитию фундаментальных исследований свойств этих экзоти-

ческих форм углерода и к интенсивному поиску их сфер приложений. Следует отметить, что первенство Ииджимы в открытии нанотрубок оспаривается многими предшествующими работами [3].

Углерод относится к элементам с богатой аллотропией. Различают следующие структурные формы твердофазного углерода (рис. 1, *a–z*): алмаз с его тетраэдрической решеткой (*a*); графит с гексагональной структурой базовых плоскостей (графенов), упакованных в слоистую плотноупакованную решетку (*b*); лонсдейлит (*b*), также называемый гексагональным алмазом; фуллерены, включая  $C_{60}$  (*e–e*); аморфный углерод (*ж*); углеродные нанотрубки (*з*).

Помимо представленных на рис. 1 аллотропных форм углерода, имеется также карбин

— линейная цепочечная модификация углерода, либо с полииновым ( $-C\equiv C-$ ), либо с поликумуленовым ( $=C=C=$ ) строением.

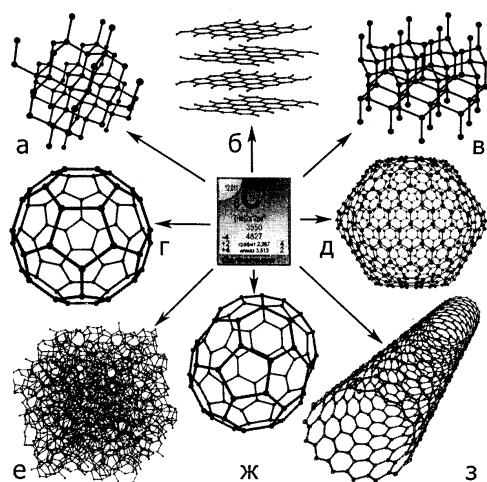


Рис. 1. Аллотропные формы углерода: алмаз (а), графит (б), лонсдейлит (в), фуллерены (г, д, ж), включая  $C_{60}$  (з), аморфный углерод (е), углеродные нанотрубки (з).

Графен — это плоская полиядерная ароматическая макромолекула с двумерной упорядоченностью атомов углерода, соответствующей упорядоченности атомов на базисной грани кристалла графита, то есть он состоит из углеродных гексагонов  $C_6$ , образованных атомами углерода, находящимися в  $sp^2$ -гибризованном состоянии. Толщина графена, исходя из ван-дер-ваальсового радиуса атома углерода, равна 0.34 нм.

Более 70 лет назад Ландау и Пайерлс с помощью термодинамического анализа, основанного на суммировании флуктуации положений атомов [4, 5], указали на неустойчивость как одномерных, так и двумерных кристаллических структур. На данный момент существование стабильных листов графена объяснено тем, что в равновесном состоянии поверхность графена является не плоской, а волнообразной [6], с латеральными размерами пространственных неоднородностей около 5–10 нм и высотой 1 нм [7].

Международная организация IUPAC в 1995 году постановила, что “предыдущие описания, такие как “графитовые слои”, “углеродные слои” или “углеродные листы”, отныне могут быть заменены на термин “графен”. Применение по отношению к одиночным слоям термина “графит” решено считать некорректным. “Графит” относится

исключительно к трехмерной структуре. Термин “графен” может быть использован, если речь идет о реакциях, структурных или других свойствах, присущих только индивидуальным слоям [8].

Анализируя массив накопленной базы публикаций по графену, можно констатировать, что основная доля работ проводится с малослойными графитоподобными материалами турбостратной структуры, исследования имеют феноменологический характер.

При получении графена наиболее трудоемкой задачей является не столько синтез образцов, сколько идентификация и установление их основных параметров (размеры, число слоев, функциональные поверхностные группы).

С целью идентификации графена используют спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) [9, 10], позволяющую определять не только число слоев, но и взаимное их расположение в графеновой структуре. Число слоев в образцах графена может быть определено и методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Природу функциональных групп выявляют методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) совместно с инфракрасной спектроскопией (ИК). Используют также поглощение золь в ультрафиолете, методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-силовой (АСМ) [11] и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), позволяющие увидеть дефектность структуры полученного графена. Размеры частиц графенов в суспензиях устанавливают с помощью метода динамического рассеяния света. В качестве макроскопических параметров измеряют удельную электропроводимость и поверхность. Современное состояние этих методов в применении к графену описано в обзоре [12].

Спектроскопия КР является неdestructивным и быстрым методом идентификации графенов, позволяет надежно отличить его от дисперсного графита, а также от двух-, трехслойного графита [9]. В работе [10] показано, что для графита и графена в спектрах КР присутствуют два главных пика:  $G$ -линия, соответствующая дважды вырожденным деформационным колебаниям шестичленного кольца в электронной конфигурации  $E_{2g}$  кристаллической симметрии  $D_{6h}^4$  (колебания системы  $sp^2$ -углеродных связей, графитоподобная зона,  $\sim 1580\text{ см}^{-1}$ ), и  $2D$ -линия ( $\sim 2700\text{ см}^{-1}$ ), являющаяся обертоном  $D$ -линии,

отвечающая вибрационным состояниям разрушенной гексагональной решетки вблизи границы кристалла (не полностью упорядоченные переходные формы углерода — измельченный графит, пирографит, уголь, сажа; дефектная зона ( $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ ). На рис. 2 приведены типичные КР-спектры для графита и графена.

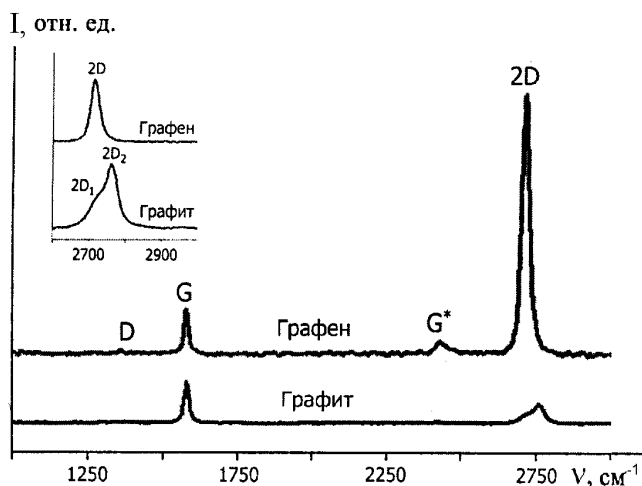


Рис. 2. Типичные КР-спектры графита и графена.

Для графена наблюдается симметричный острый пик 2D-линии, в то время как для графита — неразрешенный уширенный пик, смещенный в длинноволновую область по отношению к графену. Данный метод не позволяет определять точное количество слоев, когда их число возрастает до 5–10. В то же время прецизионное исследование КР-спектров графена дает возможность установить степень дефектности структуры за счет рассеяния на дефектах  $\pi$ -электронов, возбужденных лазерным излучением. Отношение интенсивностей полос ( $I_D/I_G$ ) характеризует степень кристалличности (разупорядочения графеновых слоев) или усредненный диаметр микрокристалла, аналогичный тому, что рассчитывается из данных по дифракции рентгеновских лучей.

Латеральный размер листов графенов, находящихся в виде дисперсии в растворителе, надежно определяется методом динамического рассеяния света, который дает верхний предел размеров листов графенов, ничего не говоря об их толщине. Методом, пригодным для определения толщины листов графенов, а следовательно, и числа слоев, является АСМ, однако качество ре-

зультатов его использования в значительной степени зависит от подготовки образца и нанесения его на подложку, а также от выбора подложки [11].

Согласно методу ДМЭ, отношение интенсивностей дифракционных пиков (1100) и (2110),  $I_{1100}/I_{2110}$ , несет информацию о числе слоев. Бимодальный характер распределения с пиками  $I_{1100}/I_{2110} \sim 0.35$  и  $\sim 1.5$  указывает на наличие двухслойных и однослойных образцов графена [6]. В работе [6] идентификация однослойных листов графена подтверждается совпадением измеренных значений отношений интенсивностей с результатами ранних измерений  $I_{1100}/I_{2110} \sim 0.4$  для двухслойных листов графена и  $I_{1100}/I_{2110} \sim 1.4$  для однослойных, а также с результатами измерений методом КР.

В методе РФЭС основной пик при 284.6 эВ относится к  $C^{1s}$  атомов углерода в графите. Плечо основного пика при 286.3 эВ появляется при наличии гидроксильных групп  $\equiv C-OH$ , плечо при 287.6 эВ — карбонильных групп  $>C=O$ , а при 288.8 эВ — карбоксильных групп  $-C(O)OH$ . В спектре  $O^{1s}$  проявляются три компоненты — при 531.6, 533.3 и 534.7 эВ, соответствующие связям  $O=C$ ,  $O-C$  и  $H-O-H$ .

В ИК-спектроскопии о присутствии группы  $-C(O)OH$  можно судить по наличию характеристических полос  $\nu_{C=O} = 1614-1620$  ( $-COO^-$ ) и  $\nu_{C=O} = 1710-1735 \text{ см}^{-1}$  ( $-COOH$ ), а также полос при  $1585-1590$ ,  $1200-1205$  и  $1080 \text{ см}^{-1}$ . Колебаниям эфирных групп  $C-O-C$  соответствуют полосы  $1207 \text{ см}^{-1}$  (асимметричные) и  $1040 \text{ см}^{-1}$  (симметричные), колебаниям эпоксидных групп — полосы  $1267$  и  $822 \text{ см}^{-1}$ , колебаниям групп  $-OH$  — полосы  $3350-3500 \text{ см}^{-1}$ . При наличии  $CN$ -групп проявляются полосы  $2820-2950$  ( $2850$  и  $2922$ )  $\text{см}^{-1}$ , а также  $1450-1470 \text{ см}^{-1}$ .

Ультрафиолетовые спектры поглощения определяются возбуждением электронных уровней атомов и молекул и обладают максимумами, положение которых характерно для определенных атомных группировок, сопряженных двойных связей и др. Для графенов и тонкослойных графитов в водной среде характерны пики поглощения в диапазоне  $230-310 \text{ нм}$ , соответствующие  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходам электрона.

При измерении удельной поверхности, вследствие ограничений адсорбционных методов (БЭТ,  $t$ -метод,  $\alpha$ -метод и др.), включающих в качестве

допущений модель полислоистой адсорбции [13], исследование текстуры полидисперсных углеродных материалов может быть достигнуто только путем применения целого комплекса экспериментальных методов — БЭТ [13], капиллярной конденсации [13, 14], адсорбции из растворов [14], снятия кривых заряжения [15], малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, электронной микроскопии, ртутной [14] и эталонной [16] порометрии.

Графен синтезируют физико-химическим воздействием на углеродсодержащие материалы. Методы его получения следующие:

- физико-механические способы расщепления графитовых материалов [2];
- высокотемпературный синтез (выращивание на подложке [17], химическое осаждение из газовой фазы (CVD) разложением углеводородов [18]; термическое разложение карбидов металлов [19] и SiC [20], электродуговой нагрев графитовых электродов в атмосфере водорода [21]);
- органический синтез [22];
- физико-химическое жидкофазное расщепление углеродных материалов со стабилизацией золя [23];
- электрохимический синтез [24].

Перечисленные методы были рассмотрены в обзорах [2, 12, 17, 22, 25], каждый из них имеет свои достоинства и недостатки.

Опыт мировых производителей свидетельствует, что CVD и физико-химические методы синтеза углеродных наноструктур наиболее адаптированы к промышленному применению. Главное преимущество физико-химических жидкофазных подходов к получению графена заключается в их перспективности для крупномасштабного производства и в относительно несложном модифицировании его свойств в зависимости от области применения. Кроме того, перевод графена в коллоидные дисперсии необходим для самых разных технологических операций — смешения, нанесения, пропитки, функционализации и т.д.

Методом CVD достигнут прогресс в получении графена большой площади [26]. Графен выращивался на ме-

дной фольге при температуре 1000 °С в потоке смеси CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> в отношении 3:1 при давлении 460 мТорр со скоростью 32 см<sup>3</sup>/мин. По окончании этой процедуры образец быстро (со скоростью 10 °С/с) охлаждался в потоке водорода при давлении 90 мТорр до комнатной температуры. Далее графеновый лист с медной фольги присоединялся к полимерной пленке прокатыванием между двумя валками (усилие ~ 2 кг/см<sup>2</sup>), а фольга подвергалась электрохимическому травлению.

Химическим методом синтеза графенов посвящено несколько обзорных статей [23], а более подробно проблема получения жидкофазными методами высокомонодисперсных графенов рассмотрена авторами работы [25]. Схематически получение графена физико-химическими методами представлено на рис. 3.

Используя опыт в области диспергирования углеродных нанотрубок [27], авторы работы [28] показали, что наиболее эффективные органические растворители, ПАВ, характеризуются значением поверхностной энергии, близким к величине поверхностной энергии графенов. Найдено,

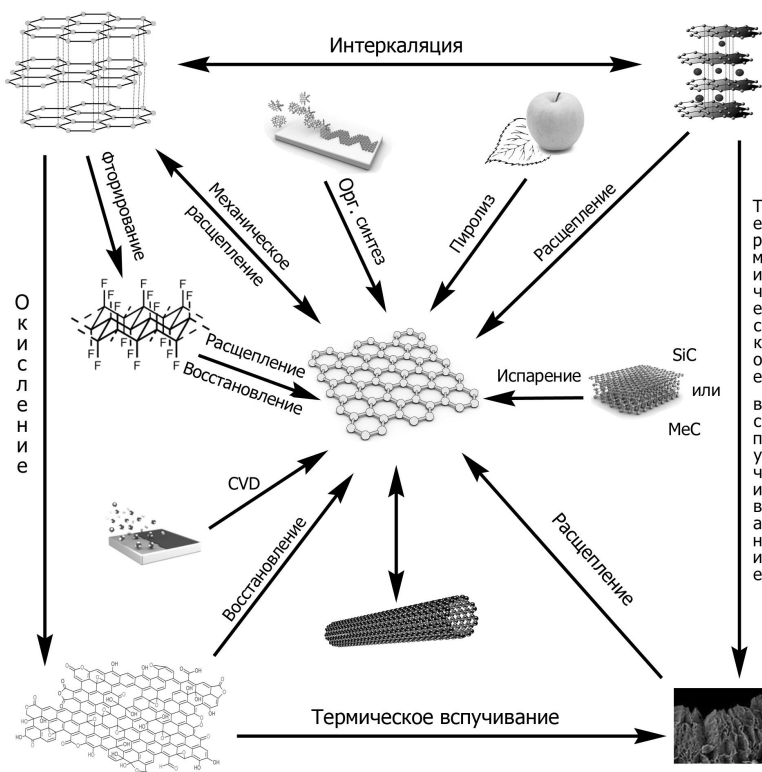


Рис. 3. Методы получения графена из различных углеродных материалов.

что оптимальное поверхностное натяжение (поверхностная энергия Гельмгольца) растворителя для графита (графена) составляет  $\sim 40\text{--}50$  мДж/м<sup>2</sup>, что подтверждает ван-дер-ваальсову природу взаимодействия растворитель—графит [27, 29]. Согласно работе [29], для успешного диспергирования графита (графена) параметр растворимости Гильдебранда ( $\delta_d$ ) должен составлять  $\sim 23$  МПа<sup>1/2</sup>, а параметры растворимости Хансена —  $\delta_d \sim 18$ ,  $\delta_p \sim 9.3$  и  $\delta_h \sim 7.7$  МПа<sup>1/2</sup>.

Другой подход заключается в диспергировании графита в воде ультразвуком с тетранатриевой солью пирен-1,3,6,8-тетрасульфоновой кислоты [30]. Метод дает высокий выход (до 90 %) однослойных графенов с модифицированной электронной структурой.

Химические свойства графена аналогичны свойствам графита с поправкой на квантовые и большие поверхностно-краевые эффекты. Поэтому обширный фактический материал по химическим свойствам графита можно приложить и к графену. Реакционная способность графена определяется наличием в нем протяженной полиароматической  $\pi$ -системы и концевыми координационно ненасыщенными атомами С, связанными кислородсодержащими группами (рис. 4). Легко поляризуемая  $\pi$ -система в равной степени активна как по отношению к электрофильным, так и нуклеофильным реагентам, а легкий диеновый таутомерный переход  $2(6\pi) \rightarrow 3(4\pi)$ , для внутренних циклов, делает систему восприимчивой также к радикальным реагентам [31].

В работе [32] приведен краткий обзор химических методов идентификации кислородсодержащих поверхностных групп. Участок на графене, образовавший ковалентную связь, увеличивает реакционную способность соседнего участка. Повышенной реакционной способностью обладают также места геометрической деформации (напряженности). Края графена — “зигзаг” или “кресло” — также имеют различную реакционную способность, поскольку структура типа “зигзаг” термодинамически нестабильна и более активна, однако контроль за строением краев графена затруднителен [23].

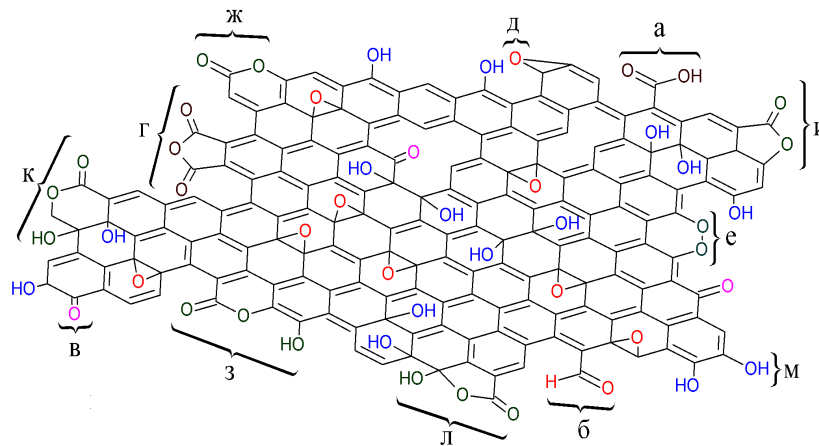


Рис. 4. Кислородсодержащие поверхностные группы: карбоксильная (а); альдегидная (б); карбонильная хинонного типа (в); кислая карбоксильная (г); эпоксидная (д); циклическая пероксидная (е); лактонная (ж,и); лактонная флуоресцентного типа (з); лактольная (к, л); фенольная (м).

Химические методы синтеза графенов включают стадии получения окисленного графена (графита) и его последующего восстановления. Синтез, структура и химические свойства окисленного графена (графита) были систематизированы и подробно описаны в обзорах [33].

Изучение окисления графита началось в XIX веке. Впервые реакция образования бисульфата графита, сопровождающаяся слабым электрохимическим окислением, в 1840 году была описана Шауфхейтлем [34] и довольно подробно исследована Броди [35], который окислял графит хлоратом калия в дымящей азотной кислоте. Метод был усовершенствован Штауденмайером [36], а в 1958 году Хаммерс и Оффеман [37] предложили окислять графит действием  $\text{KMnO}_4$  в концентрированной серной кислоте, что впоследствии было модифицировано Ковтюховой с соавторами [38].

Полученные таким образом вещества состоят из гидрофильных слоев оксида графена (межплоскостные расстояния от 6 до 12 Å) и интеркалированных молекул воды [33, 39, 40].

В силу наличия адсорбированной воды и нестехиометрического состава оксида графена (графита), который зависит как от типа исходного углеродсодержащего материала, так и от продолжительности процессов окисления и восстановления, структура и эмпирическая формула оксида графена (графита) точно не установлены. Многие авторы пытались по-разному представить

эмпирическую формулу оксида графита: Тиле [41] изобразил ее в виде  $[C_6(OH)_3]_n$ , Франклин [42] предложил формулу  $[C_8O_4H_2]_n$ , Бур —  $[C_7H_2O_4]_n$  [43]. Предельная форма окисления графена (графита) — меллитовая кислота  $[C_6(COOH)_6]$ , а состав восстановленного оксида графита можно записать как  $[C_7OH]_n$  [44]. Оксид графена (графита) идеального состава  $[C_8O_2(OH)_2]_n$  почти бесцветен и является диэлектриком [44].

С течением времени уточняется и структура оксида графена (графита) (рис. 5), предложено несколько моделей [33]: Хоффман [45], Руесс [46], Шольц-Боем [47], Накадзима-Мацуо [48], Лерф-Клиновски [39], Декани [40], Гао [49].

Окисленный графит легко образует в воде устойчивые коллоидные растворы с концентрацией до 14 г/л, что наблюдалось еще в работах 60-х годов XX века [50] и было более подробно изучено позднее в связи с возросшим интересом к данному материалу как к предшественнику графена [33, 51].

Предложена расчетная модель на основании DFT (теории функционала электронной плотности) [52], хорошо описывающая известные экспериментальные результаты. Показано, что энергетически выгоднее 75 %-е покрытие графенового листа кислородными функциональными группами. Также, в случае 25 %-го покрытия, функционализация одновременно атомами кислорода и гидроксильными группами энергетически более выгодна, чем одними гидроксильными. Согласно расчетам, восстановление покрытия графенового листа с 75 до 6.25 % (отношение C:O равно 16:1) происходит сравнительно легко, но в дальнейшем оно значительно затруднено. При степени покрытия графена кислородными функциональными группами свыше 25 % такой материал является изолятором, в то время как при меньших покрытиях он проводит электричество.

Для получения проводящей структуры окис-

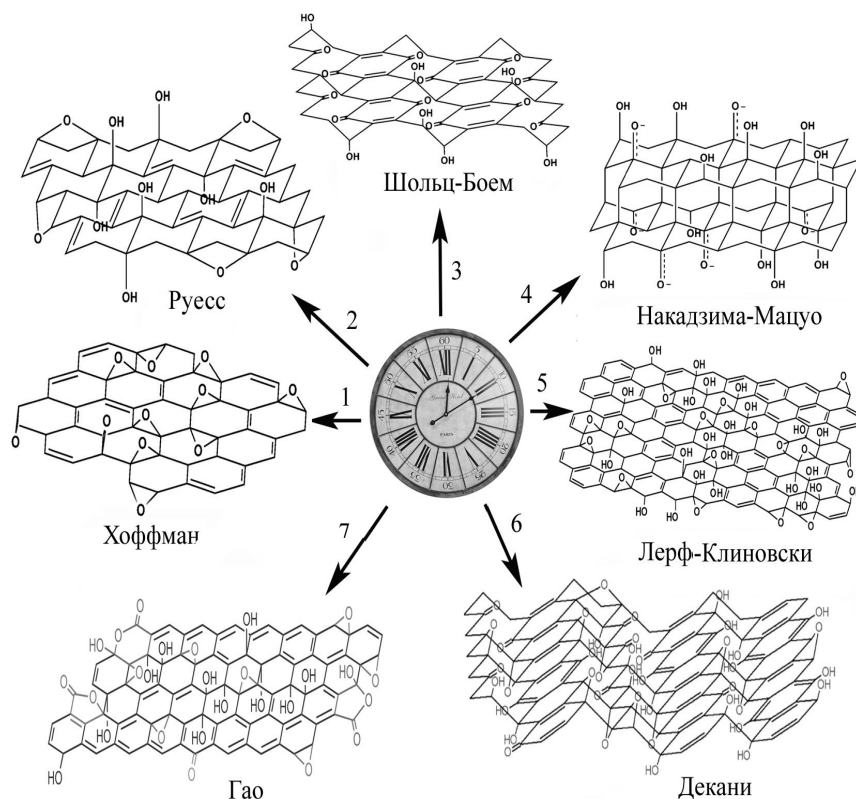


Рис. 5. Генеалогия структуры оксида графена.

ленный графен восстанавливают различными реагентами, в результате образуется так называемый восстановленный оксид графена (ВОГ). В качестве восстановителей чаще всего используют водные растворы гидразина [51, 53, 54, 55, 56] или безводный гидразин [57, 58], предложены также процессы с применением диметилгидразина [59], гидрохинона [60], тетрагидридобората натрия [61], системы  $NaBH_4$ —концентрированная серная кислота [49], *n*-фенилендиамина [62], гидрида натрия [63], гипофосфита натрия [64], HI [65], соединений серы [66], алюминия [67] и цинка [68]. Детальное обсуждение процесса восстановления окисленного графена и образования ВОГ можно найти в обзоре [33]. Согласно данным работы [56], гидразин не восстанавливает карбоксильные группировки на краях графеновых плоскостей.

По мере восстановления гидрофильность окисленного графена постепенно уменьшается и происходит осаждение восстановленных графеновых листов. Осадок невозможно редуцировать даже действием ультразвука или ПАВ

[54]. Для предотвращения необратимой агрегации часто в реакционную среду добавляют полимеры [51, 59], ПАВ [56], биомолекулы [53] либо большие ароматические донорные или акцепторные молекулы, способные стабилизировать графены за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий [57]. Другие подходы к стабилизации коллоидов восстановленного графена состоят в использовании реагентов, одновременно выполняющих функции восстановителя и стабилизатора или растворителя [58, 62, 63], в тщательном контроле условий восстановления [55, 69, 70] и в химическом ковалентном модифицировании графенов. Тонкие графеноподобные слои можно также получить из окисленного графена, если проводить восстановление нанесенных на подложку его листов в паре гидразина [71] или водородом [72].

В работе [57] окисленный графен восстанавливали гидразином в присутствии пирен-1,3,6,8-тетрасульфоновой кислоты (это же соединение использовалось при диспергировании графита ультразвуком) [30]. Графеновые листы имели большую площадь ( $30 \times 50$  мкм), а выход однослойных графенов превышал 80 %.

Применение таких восстановителей, как гидрид натрия и *n*-фенилендиамин, представляет интерес в силу возможности одновременного восстановления и стабилизации коллоида графенов. Восстановленный *n*-фенилендиамином графен электростатически стабилизируется адсорбцией продуктов его окисления и образует стабильные коллоиды положительно заряженных графеновых листов в этиловом спирте [62]. Гидрид натрия очень быстро ( $< 1$  мин) восстанавливает коллоид оксида графена в метаноле с формированием метилат-ионов, стабилизирующих восстановленный ВОГ [63]. Безводный гидразин также позволял получать коллоид ВОГ, выступая одновременно как восстановитель, растворитель и стабилизатор благодаря ионам  $N_2H_4^+$  [58]. Латеральный размер полученных таким путем графенов составлял до  $20 \times 40$  мкм.

Часто присутствие стабилизаторов в образце графена нежелательно, поэтому был предложен метод получения коллоидных дисперсий ВОГ, стабилизированных электростатическим взаимодействием краевых карбоксильных групп [55]. Очищенный от примесей оксид графена (графита) восстанавливали гидразином в тщательно контролируемых условиях (рН 10), что поз-

воляло сохранять отрицательный заряд на карбоксильных группах. При этом удалялось большинство кислородсодержащих групп, кроме карбоксильных, и получался стабильный коллоид ВОГ (проводимость пленок — 7200 См/м). В работе [70] перед восстановлением гидразином проводили реакцию поверхностных групп окисленного графена (карбоксильных, гидроксильных, эпоксидных) с КОН, в результате чего его поверхность приобретала отрицательный заряд и окружение из ионов  $K^+$ . Проводимость пленок такого материала равна 690 См/м.

Органические дисперсии ВОГ без стабилизаторов и ПАВ получены в работе [69]. Предварительно диспергированный в водно-органической смеси (вода : ДМФА=1:9) окисленный графен восстанавливали гидразином. Толщина графенов, по данным АСМ, — 0.7–0.8 нм. Проводимость материала, высушенного при комнатной температуре, составила 1690, а после отжига при  $150^\circ C$  — 16400 См/м. Отношение С:О равнялось 11.

Сообщалось [73], что нагревание ( $50$ – $90^\circ C$ ) окисленного графена в концентрированной щелочи приводит к удалению кислородсодержащих групп. Полученные дисперсии стабильны в течение нескольких суток. Механизм восстановления остается неясным, хотя предполагается, что он должен быть “обратным” по отношению к процессам окисления графита в сильных кислотах. Скорость реакции восстановления растет с увеличением рН среды.

С технологической точки зрения наиболее перспективен электрохимический метод восстановления оксида графена (графита), позволяющий реализовать практически любой необходимый восстановительный потенциал, но работ в этом направлении пока мало [74].

Наноленты графена могут применяться в различных технологических приложениях. У них с уменьшением ширины ленты плавно растут полупроводниковые свойства, вплоть до изолятора [75]. Также наноленты обладают большим отношением своего периметра к площади, соответственно и большим количеством активных краевых атомов углерода. Поскольку структура края графеновой поверхности типа “зигзаг” термодинамически нестабильна и более активна, то, изменяя структуру края вдоль наноленты на “зигзаг” или “кресло”, можно получать материал различной химической активности.

Наиболее простым и очевидным способом получения нанолент графена является раскрытие углеродных нанотрубок. В результате использования данного прекурсора образуются наноленты определенной ширины вдоль всей их длины. Это направление описывается в ряде обзорных работ [76].

В настоящее время самыми распространенными методами производства углеродных нанотрубок являются лазерная абляция, HiPco (High pressure carbon monoxide process), дуговой метод (arcdischarge) и метод CVD.

Идеальная нанотрубка — это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов. Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет хиральность нанотрубки. Для получения нанотрубки  $(n, m)$  графитовую плоскость надо разрезать по направлениям пунктирных линий и свернуть вдоль направления вектора (рис. 6).

Хиральность — это стереохимическое свойство, означающее несовместимость объекта со своим зеркальным отображением. Хиральность характеризуется двумя целыми числами  $(m, n)$ , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом  $\alpha$ , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором у соседних шестиугольников общая сторона. Имеется очень много вариантов свертывания нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы  $\alpha 0^\circ$  и  $30^\circ$ , что соответствует хиральности  $(m, 0)$  и  $(2n, n)$ . Индексы хиральности однослойной нанотрубки опреде-

ляют ее диаметр:  $d = (d_0/\pi) \cdot (3(n^2 + m^2 + nm))^{1/2}$ , где  $d_0 = 0.142$  нм — расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита. Приведенное выше выражение позволяет по диаметру нанотрубки определить ее хиральность.

**Классификация нанотрубок.** Основная классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости, который определяется двумя числами  $n$  и  $m$ , задающими направление сворачивания на векторы трансляции графитовой решетки (рис. 6). По значению параметров  $(n, m)$  различают: прямые (ахиральные) нанотрубки «кресло» или «зубчатые» ( $n=m$ ); зигзагообразные ( $m=0$  или  $n=0$ ); спиральные (хиральные) нанотрубки. По числу графеновых слоев выделяют: однослойные; многослойные (русская матрешка); спиральные (свернутый свиток). Нетрудно догадаться, что при зеркальном отражении  $(n, m)$ -нанотрубка переходит в  $(m, n)$ -нанотрубку, поэтому трубка общего вида зеркально не симметрична.

Различают также «металлические» и «полу-

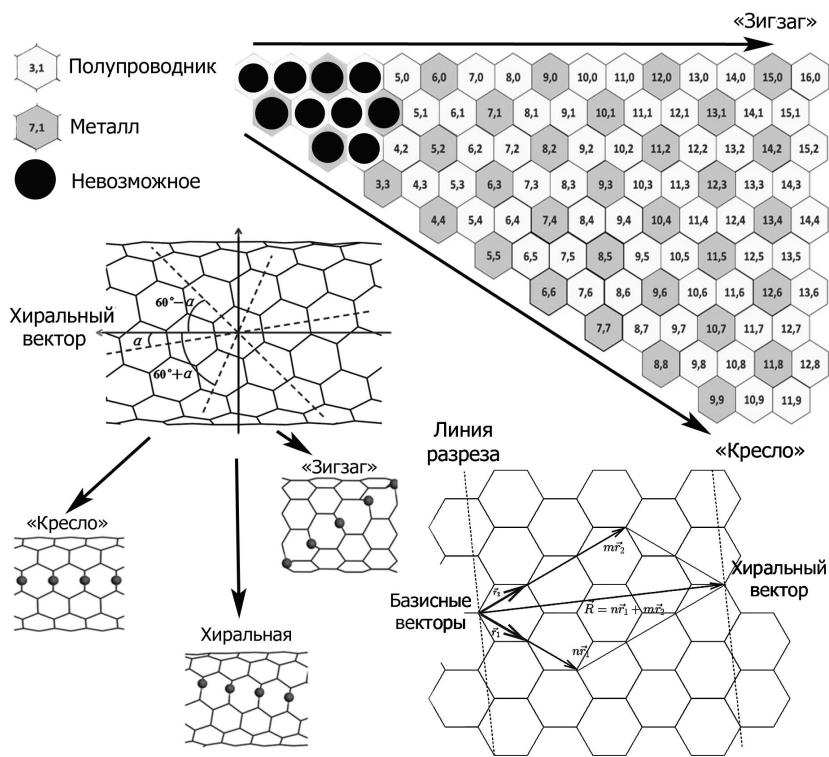


Рис. 6. Схема образования и проводимости нанотрубок разной хиральности  $(m, n)$  при сворачивании графенового листа в направлении хирального вектора.



Т а б л и ц а 1

## Сводный обзор экспериментальных методов получения графеновых нанолент

Методы	Условия	Выход, %	Ширина, нм	Литература
Химические	~330–373 К, раствор с окислителем $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (модифицированный метод Хаммера)	~100	100–500	[79], [83]
Интеркаляция	~196 К, раствор $\text{Li}/\text{NH}_3$ интеркалят, отжиг ~1300 К;	~60	100–250	[84]
	~520 К, пары К, деинтеркаляция в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;	100	100–250	[85]
	~77 К, жидкость $\text{N}_2$ , резкий нагрев до 373 К, отжиг Ag ~1300 К	36	~162	[86]
Ультразвуковые	Нагрев при 773 К на воздухе, обработка ультразвуком в 1,2-дихлорэтаноле (с добавкой полимера)	2	10–30	[87], [88]
Плазменное травление	Обработка МУНТ в аргоновой плазме (10 Вт, 40 мТор); Si-подложка, $\text{CF}_4$ плазма;	~20	10–20	[90]
	Si-подложка, повторная стадия, пассивации в $\text{SF}_6$ плазме и отжиг в $\text{H}_2$ плазме	—	6–7	[91]
	Si-подложка, повторная стадия, пассивации в $\text{SF}_6$ плазме и отжиг в $\text{H}_2$ плазме	—	~100	[92]
Каталитическое раскрытие наночастицами металлов	Si-подложка, Co- или Ni-наночастицы, гидрогенизация в Ag/ $\text{H}_2$ при ~1120 К;	~5	15–40	[93]
	Si-подложка, Ni-наночастицы, гидрогенизация в Ag/ $\text{H}_2$ при ~1100–1200 К	—	20–22	[94]
Микроволновое вскрытие	Водная среда, Pd-наночастицы (10 %), микроволновая обработка при ~473 К;	~4–8	1000–3000	[96]
	Ионная жидкость EMID- $\text{BF}_4$ , микроволновая обработка при ~573 К	>80	~100	[97]
Вскрытие лазерным излучением	Кварцевая подложка, мощность лазера ~200–350 мДж	60	60–160	[98]
Вскрытие нанотрубок сканирующим туннельным микроскопом	Подложка, МУНТ с привитой $\alpha$ -аминокислотой, глубокий вакуум	—	—	[99]
Электрическое разворачивание нанотрубок	Подложка, глубокий вакуум при ~3000 К	—	~45	[100]
Электрохимическое разворачивание нанотрубок	Раствор 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ , анодная (0.7 В)/катодная (–0.7 В) поляризация в течение 6 ч	—	60–110	[24]

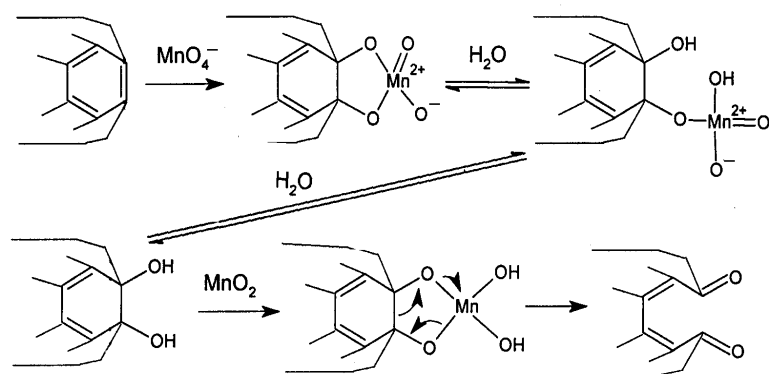
проводниковые” нанотрубки. С металлическим типом проводимости нанотрубки электропроводны даже при абсолютном нуле температур, в то время как проводимость нанотрубок полупроводникового типа равна нулю при абсолютном нуле и возрастает с повышением температуры. Трубка оказывается “металлической”, если  $(n-m)/3 = 1, 2, 3, \dots, n$ , в частности, такими являются все трубки типа “кресло”.

На данный момент в научной литературе приведено немногим более 10 эксперименталь-

ных методов получения графеновых нанолент из углеродных нанотрубок (табл. 1). Рассмотрим эти методы более подробно.

**Химическое воздействие.** В 1995 году Хван [77] сообщил о вскрытии концов углеродных нанотрубок (выход 85–91 %) нагреванием их в разбавленных растворах  $\text{KMnO}_4$  (0.2 моль/л),  $\text{OsO}_4$  и  $\text{RuO}_4$  (75 ммоль/л) (нанотрубки, полученные дуговым методом и лазерной абляцией, на концах, как правило, закрыты углеродными конструкциями, имеющими пентагональное и геп-

тагональное строение). Был предложен механизм окисления связи C=C подобно окислению олефинов [78] до диола посредством образования сложного марганцевого эфира (см. схему). Далее диол окислялся  $MnO_2$  с образованием кетогрупп и полным разрывом связи C=C. Воздействие реагентов с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом ( $K_2Cr_2O_7 - H^+$  и  $H_2O_2 - H^+$ ) не приводило к раскрытию концов нанотрубок, что свидетельствует о кинетической природе окисления связи C=C перманганатом.



Тур и соавторы [79], действуя на МУНТ ( $d = 40-80$  нм, 15–20 слоев), диспергированные в концентрированной серной кислоте, перманганатом калия ( $KMnO_4 : C = 5:1$  по массе) 1 ч при комнатной температуре и 1 ч при 55–70 °С, продольно развернули их с образованием окисленных графеновых нанолент с выходом почти 100 %. Наноленты длиной до 4 мкм имели ширину порядка сотен нанометров с различной толщиной до 30 графеновых слоев.

Описан механизм окисления [79], предложенный ранее Хваном, термодинамические предпосылки реакции перманганата калия с углеродными нанотрубками даны в работе [80]. Реакция с перманганатом калия протекает последовательно на соседних атомах, при этом происходит продольное разрезание нанотрубок, сопровождающееся их “распаковкой”, напоминающее растягивание молнии. В случае реакции с концентрированной азотной кислотой атака иона нитрония осуществляется по случайным участкам и нанотрубки рвутся хаотически.

Образующиеся окисленные графеновые наноленты отличаются высокой растворимостью в воде (12 г/л), спирте и других полярных растворителях. После такого “вскрытия” МУНТ на

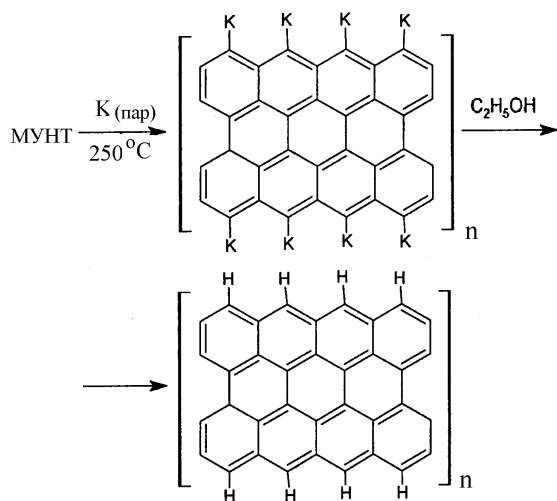
краях образовавшихся плоскостей графена находятся окисленные группы, присутствие которых может негативно сказаться на проводимости графеновых лент.

Реакция с гидразингидратом в присутствии додецилсульфата натрия обеспечивает восстановление нанолент и улучшение электрической проводимости [79]. В работе [81] авторы продемонстрировали использование описанной методики для создания графеновых полевых транзисторов, а также возможности ковалентного модифицирования нанолент [82]. Авторы статьи [83] указывают на синергетический эффект окислительной деструкции и интеркалирования при раскрытии тонкостенных углеродных нанотрубок по модифицированному методу Хаммерса.

**Интеркалирование.** Для продольного “разрыва” углеродных нанотрубок Кано-Маркес и соавторы [84] предлагают подход, основанный на одновременной интеркаляции Li и жидкого  $NH_3$  в многослойные нанотрубки с последующим расщеплением под действием HCl, а затем термической обработкой при 1000 °С. Они использовали CVD-выращенные МУНТ, диспергированные в сухом тетрагидрофуране (ТГФ) с последующим добавлением жидкого  $NH_3$  (99.95 %), поддерживая в ванне сухим льдом температуру –77 °С. Литий добавляли в соотношении 10:1 (Li:C) и в течение нескольких часов проводили интеркаляцию МУНТ. Предварительно проводилась “обрезка” и раскрытие концов нанотрубок в смеси  $H_2SO_4 - HNO_3$ . Процесс начинался на дефектах, где проще происходит внедрение комплекса  $Li(NH_3)_n$  и отщепление графеновых слоев. Конечными продуктами являются как графеновые наноленты, так и сложенные листы графена, выход достигает 60 %.

Авторы работы [85] предположили, что тепловое движение углеродного каркаса МУНТ в боковых стенках при повышенной температуре может создать достаточно большие отверстия для проникновения атомов щелочных металлов. Графен синтезировали в огнеупорной ампуле в вакууме (0.05 Торр) путем плавления калия над МУНТ. Процесс проходил в течение 14 ч при температуре 250 °С с последующей деинтеркаляцией калия этанолом и получением про-

должно разрезанных МУНТ с выходом 100 % :



Группа Теронеса [86] продемонстрировала вскрытие допированных азотом МУНТ посредством интеркаляции жидкого азота и последующего термического удара. Чистые, допированные азотом МУНТ ( $d \sim 54\text{--}74$  нм) синтезировали CVD-методом в инертной аргоновой атмосфере, несущей аэрозоль раствора, состоящего из 5 % мас. ферроцена в 95 % мас. бензиламина, с расходом 2.5 л/мин при 825 °С. Кислотную обработку проводили, добавляя 200 мг нанотрубок в 30 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (3:1) и воздействуя ультразвуком 6 ч. Полученный раствор фильтровали, промывали деионизированной водой и сушили. Затем нанотрубки опускали в сосуд с жидким азотом на 5 мин. Резкая распаковка заключалась в добавлении кипящей воды к смеси нанотрубок и жидкого азота, температура изменялась от  $-200$  до 45 °С за 5–10 с после добавления кипятка. Дисперсию выдерживали под ультразвуком при 80 °С 30 мин. Термическую обработку расслоившихся нанотрубок выполняли при 1000 °С в атмосфере аргона 1 ч.

Выход нанолент составил 46 %, из них 10 % — частично раскрытые нанотрубки и 36 % с атомно совершенными ровными краями, средняя ширина — 162 нм. Полученные наноленты слабо окислены, преимущественно одно-, двухслойные, площадь поверхности — 45.7 м<sup>2</sup>/г (БЭТ), исходных нанотрубок — 32.9 м<sup>2</sup>/г (БЭТ). Метод экономичен и прост.

Механизм распаковки многослойных нанотрубок аргументирован моделированием с использо-

ванием молекулярной динамики и теории функционала плотности.

**Ультразвуковое раскрытие углеродных нанотрубок.** Согласно методу Цзяо и соавторов [87] предлагается двустадийное разворачивание многослойных нанотрубок: сначала трубки нагревают при 500 °С на воздухе, что приводит к окислению стеночных дефектов и концов нанотрубок, а затем проводится диспергирование ультразвуком в 1,2-дихлорэтаноле в присутствии поли(*m*-фениленвинилена-со-2.5-диоктилокси-*n*-фениленвинилена), во время которого прокаленные нанотрубки эффективно разворачиваются, начиная с дефектных мест, с образованием нанолент (выход — 2 %). Одно-, двух- и трехслойные наноленты имели ширину 10–30 нм. По данным Хе [88] этот метод позволяет получать большое количество графеновых нанолент с прямыми кромками, при неровности краев менее 1 нм.

Авторы [89] продемонстрировали обратное превращение окисленных графеновых листов в растворимые нанотрубки действием ультразвука на оксид графена в 70 %-й азотной кислоте.

**Плазменное травление.** В работе Цзяо и соавторов [90] предлагается наносить суспензию чистых МУНТ (диаметр  $\sim 4\text{--}18$  нм) на кремниевую подложку, предварительно обработанную в 3-аминопропилтриэтоксисилане. Затем на субстрат с МУНТ наносили раствор полиметилметакрилата (ПММА, 5 % в анизоле) методом плакирования вращением (*spin-coated*) (3000 об/мин) 1 мин с последующей сушкой при 170 °С в течение 2 ч. Далее пленку ПММА/МУНТ отслаивали от подложки в растворе 1 М КОН при 80 °С, травили в аргоновой плазме (10 Вт, 40 мТорр), при этом часть “незащищенных” полимером атомов углерода уходила и получались наноленты (шириной 10–20 нанометров). Матрицу ПММА удаляли в парах ацетона (рис. 7). Авторы [90] утверждают, что, варьируя толщину полимерного покрытия и время воздействия аргона, можно добиться получения лент (в том числе и многослойных) определенной ширины и с очень ровными краями (выход до 40 %).

Валентини [91] также продемонстрировал раскрытие нанотрубок под действием плазмы  $\text{CF}_4$ . Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) диспергировали ультразвуком 1 ч в ацетонитриле (10 г/л). Дисперсию наносили на кремниевую подложку и сушили 2 ч при 70 °С. Поверхност-

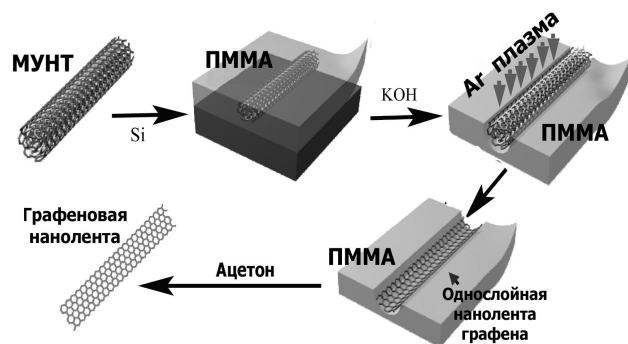


Рис. 7. Схема получения графеновых нанолент из углеродных нанотрубок методом плазменного травления.

ную плазменную обработку ОУНТ проводили при комнатной температуре 8 мин при входящей ВЧ-мощности 4 Вт и 1 мин при 15 Вт разложенным  $\text{CF}_4$ , используя разработанный высокочастотный (13.56 МГц) плазменный генератор. Расход  $\text{CF}_4$  составлял  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Таким образом получали фторированные монослойные нанополосы графена (11 % ат. F) шириной 6–7 нм.

В работе [92] авторы показали раскрытие МУНТ, используя двухстадийную плазменную обработку: пассивацию  $\text{SF}_6$  и травление  $\text{H}_2$ . Выращенные на кремниевой подложке CVD методом МУНТ ( $d=30\text{--}60 \text{ нм}$ ) приводили в горизонтальное положение, затем пассивировали газами  $\text{O}_2/\text{H}_2/\text{SF}_6$  (расход  $230/13/620 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) в течение 30 с при мощности плазменного потока 100 Вт. Последующее травление вели плазмой водорода ( $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) мощностью 100 Вт длительностью 1 мин. Описанные действия повторяли многократно для полного раскрытия МУНТ. Были получены наноленты графена шириной около 100 нм, высотой — 3–7 нм.

**Каталитическое раскрытие УНТ наночастицами металлов.** Элиас и соавторы [93] продемонстрировали раскрытие углеродных нанотрубок каталитической гидрогенизацией наночастицами переходных металлов (Co и Ni) (рис. 8). Для формирования наночастиц Co МУНТ 1 мин диспергировали ультразвуком в 3 % мас. метанольном растворе  $\text{CoCl}_2$ . Далее дисперсией покрывали кремниевую подложку, сушили ее при комнатной температуре и отжигали при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  1 ч. Наночастицы Ni наносили магнетронным

распылением импульсным током в течение 5 с в плазме Ar ( $10^{-7}$  Торр) на вертикально ориентированные МУНТ на кремниевой подложке. Каталитическую гидрогенизацию углерода вели при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  30 мин с использованием газовой смеси Ag/ $\text{H}_2$  (90:10 по объему). Наноленты имели ширину 15–40 нм и длину 100–500 нм, выход полностью раскрытых нанотрубок — 5 %. Наночастицы Ni проявили лучшую эффективность в раскрытии нанотрубок.

Авторы работы [94] вскрывали МУНТ ( $d \sim 50 \text{ нм}$ , длиной несколько микрон) каталитической гидрогенизацией наночастицами Ni. Нанотрубки 90 мин диспергировали ультразвуком (0.8 г/л) в метанольном растворе  $\text{NiCl}_2$  (2 моль/л). Дисперсию наносили на кремниевую подложку и сушили при комнатной температуре, далее 1 ч отжигали при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в атмосфере Ag/ $\text{H}_2$  (95:5 по объему) при расходе газа 1.3 л/мин. Затем, с такими же параметрами, разогревали и отжигали при  $750\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  20 мин. Были получены 1–2-слойные наноленты графена шириной 20–22 нм и длиной 0.7–1 мкм. Указано, что при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  начинается процесс раскрытия нанотрубок, а длина продольного разреза трубки имеет параболическую зависимость от размера наночастиц Ni.

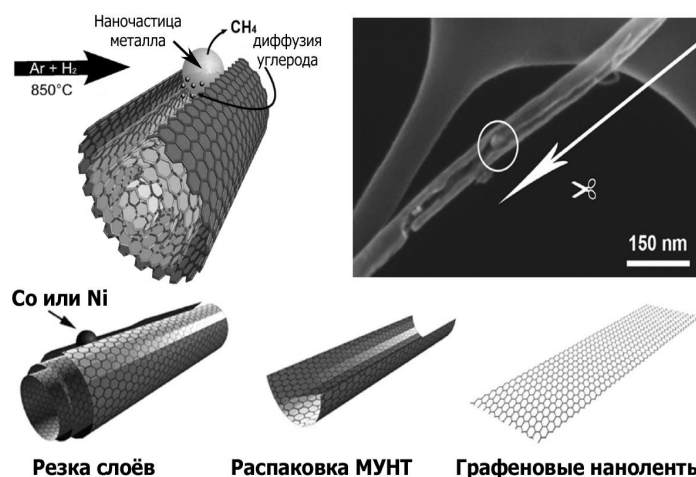


Рис. 8. СЭМ-микротография и схема разрезания МУНТ вдоль их оси металлическими наночастицами.

Ван и соавторы [95] провели расчетное моделирование процесса раскрытия ОУНТ переходными металлами путем гидрирования в во-

дородной атмосфере при низких температурах (200–300 °С). Исходя из энергетического барьера обрыва связи С–С переходным металлом, можно построить ряд металлов по эффективности раскрытия углеродных нанотрубок в порядке убывания: Ni > Co > Fe > Pt > Pd > Mn.

**Микроволновое вскрытие нанотрубок.** В работе [96] одно-, двух- и многослойные нанотрубки покрывали наночастицами палладия (10 % Pd) и подвергали микроволновой обработке в водной среде (мощность излучения 300 Вт, при 200 °С) 1–2 ч. Суспензию графена отделяли от катализатора и непрореагировавших нанотрубок декантацией либо экстракцией толуолом. Продукты состояли из графеновых слоев в 3–20 листов шириной 1–3 мкм. Такие размеры, вероятно, являются результатом “самосшивания” небольших листов и нанолент с минимизацией поверхностной энергии системы. Выход графеновых нанолент составил 4–8 % мас. Методом ПЭМ подтверждено отсутствие частиц катализатора (Pd) в графеновых листах; это дает повод предположить, что наночастицы палладия закрепляются на дефектных участках неразвернутых нанотрубок. Высушенный графеновый материал редиспергировали в системе вода–толуол и восстанавливали NaBH<sub>4</sub> при 80 °С.

Отмечена важность кислородсодержащей жидкой среды. Метод перспективен для получения допированных графенов из допированных нанотрубок и указывает на возможность синтеза композитов нанотрубки–графен.

Авторы статьи [97] продемонстрировали получение нанолент воздействием микроволнового излучения на МУНТ в ионной жидкости, содержащей фтор-ионы. Высокочистые МУНТ (99 %, диаметром 10–15 нм, средней длиной 200 мкм, CVD-метод) гомогенизировали 30 мин ультразвуком в 1-этил-3-метил имидазол тетрафторборате (0.17 % мас.) и опускали в микроволновый реактор (мощность излучения 700 Вт, длительность 4 мин). Реагирующая смесь разогревалась микроволнами до 300 °С. Остывшую смесь диспергировали 30 мин ультразвуком в ацетонитриле, затем фильтровали на ААО (алюминиевой анодно оксидированной) мембране, промывали метиловым спиртом и сушили. Таким путем были получены фторсодержащие наноленты средней шириной 100 нм с выходом более 80 %.

**Вскрытие нанотрубок лазерным излучением.** Рао и соавторы [98] продемонстрировали расщепление МУНТ, нанесенных на кварцевое стекло, воздействием излучения эксимерного лазера (Lambda Physik KrF excimer laser, 248 нм, 30 нс). Суммарная мощность облучения варьировалась количеством импульсов и составляла 200–350 мДж. Такое воздействие обеспечивало 60 %-й выход нанолент графена шириной 60–160 нм.

**Вскрытие нанотрубок сканирующим туннельным микроскопом.** Павия с соавторами [99] произвел вскрытие углеродных нанотрубок, модифицированных α-аминокислотой в параформальдегиде, воздействуя зондом высоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа. Предложена модель процесса, основанная на возмущении π-сопряженных связей атомов углерода вдоль нанотрубки.

**Электрическое разворачивание нанотрубок.** Авторы работы [100] предлагают разворачивать углеродные нанотрубки до графена, пропускаемая электрический ток через них. Предварительно МУНТ ( $d \approx 30$  нм) нанесли на алюминий. В исследовании используется подвижный вольфрамовый зонд туннельного электронного микроскопа, который контактирует с МУНТ. Разворачивание наружных стенок индуцируется с помощью приложенного электрического тока через контакт электрода с нанотрубкой. Скорость разворачивания составляла 1–10 нм/с. Получены наноленты шириной приблизительно 45 нм и длиной около 300 нм.

**Электрохимическое разворачивание нанотрубок.** Группа Пиллай [24] показала возможность электрохимического разворачивания МУНТ ( $d \approx 40$ –60 нм) путем последовательной анодной (0.7 В) и катодной (–0.75 В) поляризации, относительно ртутно-сульфатного электрода сравнения. Использовались электроды, приготовленные из МУНТ в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Длительность анодной/ катодной поляризации — 6 ч. Были синтезированы наноленты графена с хорошим выходом шириной 60–110 нм, длиной несколько микрон.

**Разворачивание нанотрубок высокотемпературным гидрированием.** Еще один метод расщепления УНТ до графеновых нанолент предложили авторы работы [101]. Длительным (78 ч) гидрированием УНТ в водородной атмосфере при 50 Бар, в температурном интервале 400–550 °С,

происходит разворачивание нанотрубок. ОУНТ были синтезированы CVD-методом разложением CO на аэрозоле частиц железа, полученных пиролизом паров ферроцена. Наночастицы катализатора чаще всего прикрепляются в конце нанотрубки и, вероятно, выступают в качестве отправных точек для распада нанотрубок.

**Химический синтез ВОГ из МУНТ и его электрокаталитические характеристики.** Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов углерода [102] (табл. 2), для его окисления в кислой среде необходимо использовать

Т а б л и ц а 2

**Стандартные электродные потенциалы углерода в воде при 298 К [102]**

Кислая среда, рН 0	$E^0$ , В	Щелочная среда, рН 14	$E^0$ , В
$C_{(s)}, H^+/CH_3OH$	-320	$C_{(s)}/CH_3OH, OH^-$	-1.148
$C_{(s)}, H^+/CH_4$	0.089	$C_{(s)}/CH_{4(g)}, OH^-$	-0.6965
$H_2CO_3, H^+/C_{(s)}$	0.27	$CO_3^{2-}/C_{(s)}, OH^-$	-0.766
$HCHO_2, H^+/C_{(s)}$	0.528	$CHO_2^-/C_{(s)}, OH^-$	-0.603
$CO_{(g)}, H^+/C_{(s)}$	0.5184		
$CO_2, H^+/C_{(s)}$	0.229		
$CO_{2(g)}, H^+/C_{(s)}$	0.2073		

окислители с потенциалами более электроположительными, чем +0.528 В. Можно предположить, что в щелочной среде для окисления углерода необходим потенциал электроположительнее -0.603 В. Наиболее известные сильные окислители (рН<7/рН>7) —  $KMnO_4$  (+1.69/+0.588 В); озон (+2.075/+1.247 В);  $Cr_2O_7^{2-}$  (+1.36 В/—);  $OsO_4$  (+1.02/+0.17 В);  $FeO_4^{2-}$  (+2.07/+0.8 В), а также ряд других [102]. Однако если процесс разрыва углеродных связей в нанотрубках обусловлен кинетическими ограничениями, то использование термодинамической редокс-шкалы для данного процесса не применимо.

Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов реакций [102], для максимального восстановления окисленного графена в щелочной среде необходимо использовать восстановители с потенциалами меньшими, чем -1.148 В, а в кислой среде — с потенциалами меньшими, чем -0.320 В. Такими восстанови-

телями также могут быть атомарный водород, цинк, магний и другие.

Типичным восстановителем для оксида графена является гидразин [79], имеющий стандартный окислительно-восстановительный потенциал в щелочной среде  $E = -1.16$  В [102]. Нами [64] было показано, что в щелочной среде для получения восстановленного оксида графена может применяться гипохлорит натрия ( $E = -1.51$  В) [102], а также сульфит натрия ( $E = -0.936$  В) [102]. Данные восстановители нетоксичны, что является их преимуществом.

Для синтеза окисленного графена применяли модифицированный метод Хаммерса [37, 79]. В качестве прекурсора использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), средний диаметр которых составлял ~10–30 нм, удельная поверхность — 230 м<sup>2</sup>/г (по методу БЭТ). 1 г МУНТ диспергировали 1 ч перемешиванием в 300 мл концентрированной серной кислоты, добавляя 5 г  $KMnO_4$  при температуре, не превышающей 17 °С. Смесь нагревали на водяной бане до 55 °С за 30 мин и выдерживали 1 ч. Затем температуру раствора доводили до 65 °С и оставляли остывать до комнатной температуры. Для предотвращения образования диоксида марганца полученную смесь разбавляли в 400 мл бидистиллированной воды со льдом, которая содержала 5 мл 30 %-й  $H_2O_2$ . Затем смесь фильтровали на узкопористом бумажном фильтре, осадок диспергировали в бидистиллированной воде.

Для восстановления отбирали две пробы. Одну пробу окисленного продукта восстанавливали щелочным раствором гипохлорита натрия (рН 11, 0.14 моль), другую — щелочным раствором сульфита натрия (рН 11, 0.14 моль). Восстановленное вещество отфильтровывали на узкопористом бумажном фильтре, после чего отделяли от фильтра и высушивали в сушильном шкафу при температуре 140 °С в течение 3 ч.

Твердый фильтрат исследовали с помощью электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, жидкий — методами спектральной фотометрии. На рис. 9 приведены рентгенограммы восстановленных продуктов. Как следует из анализа рентгенограмм ВОГ, он сначала расслаивается на отдельные пластинки, а затем агрегируется, основной пик наблюдается при  $2\theta \approx 23-24^\circ$  [2]. Анализ литературных данных

дает возможность оценить расстояние между слоями как 3.7–3.8 Å [2].

На рис. 10 приведены микрофотографии ВОГ с использованием различных восстановителей. На рис. 11 показан спектр поглощения щелочной дисперсии (рН 11) ВОГ в диапазоне 200–800 нм. Как видно, пик поглощения дисперсии ВОГ находится в диапазоне от 231 до 270 нм [55]. Основной пик при ~250 нм связан с  $\pi$ - $\pi^*$ -пере-

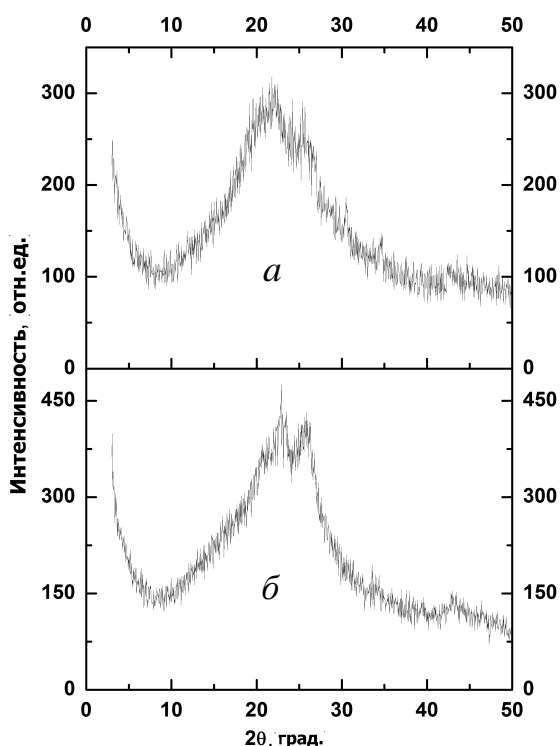


Рис. 9. Рентгенограмма образцов оксида графена, восстановленного гипохлоритом (а) и сульфитом натрия (б).

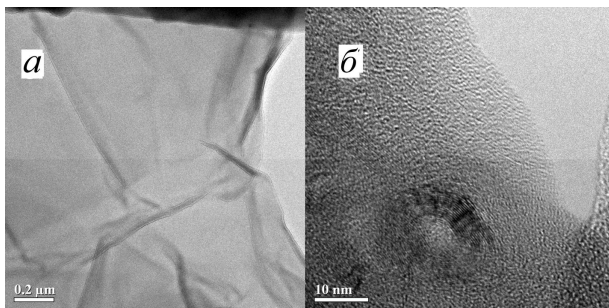


Рис. 10. Микрофотографии образцов оксида графена, восстановленного сульфитом натрия (а) и гипохлоритом натрия (б).

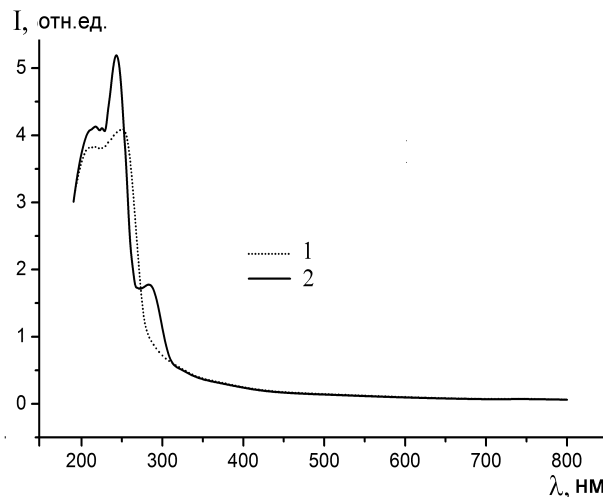


Рис. 11. Спектры поглощения оксида графена, восстановленного гипохлоритом (1) и сульфитом натрия (2). Здесь и на рис. 12 толщина кюветы — 1 см.

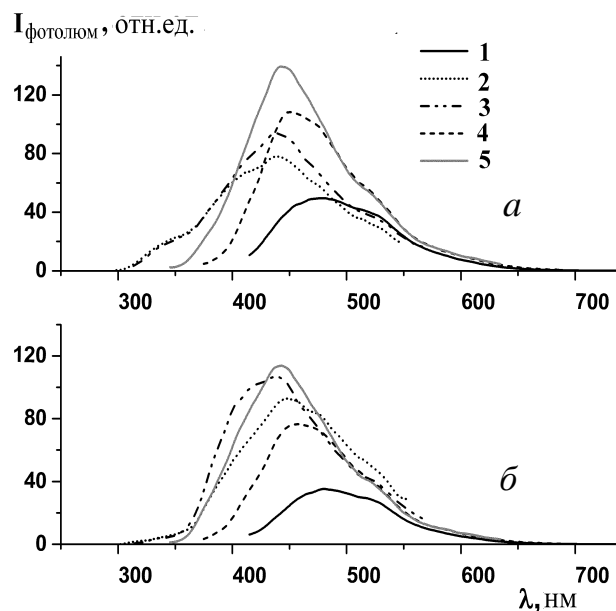


Рис. 12. Спектры фотолюминесценции оксида графена, восстановленного сульфитом натрия (а) и гипохлоритом натрия (б).  $\lambda = 400$  (1), 285 (2), 300 (3), 360 (4), 330 (5).

ходом связей C–C и C=C в области  $sp^2$ -гибридизации, а перегиб при ~300 нм — с переходом в область  $sp^3$ -гибридизации связи C=O [103].

На рис. 12 представлены эмиссионные спектры флуоресценции дисперсии ВОГ в щелочной среде (рН 11) с длиной волны возбуждения  $\lambda = 285$ –400 нм. Пики фотолюминесценции распо-

ложены в области коротких длин волн ( $\lambda = 430\text{--}450\text{ нм}$ ), что соответствует водной дисперсии восстановленного оксида графена [103].

Таким образом, при изучении спектров поглощения и спектров фотолюминесценции дисперсии ВОГ, а также анализа электронных микрофотографий и сравнения пиков на рентгенограммах с литературными данными можно сделать вывод, что по приведенной выше методике получают нанолиты восстановленного оксида графена.

**Электрокаталитические характеристики ВОГ.** Восстановленный оксид графена был изучен в качестве электродного материала кислородного электрода топливного элемента. Прессованием изготовили двухслойные кислородные электроды, где ВОГ применялся в качестве активного слоя. Исследования проводили на макете топливного элемента с щелочным электролитом [104]. Для сравнения изготовили электроды с активным слоем из исходных МУНТ.

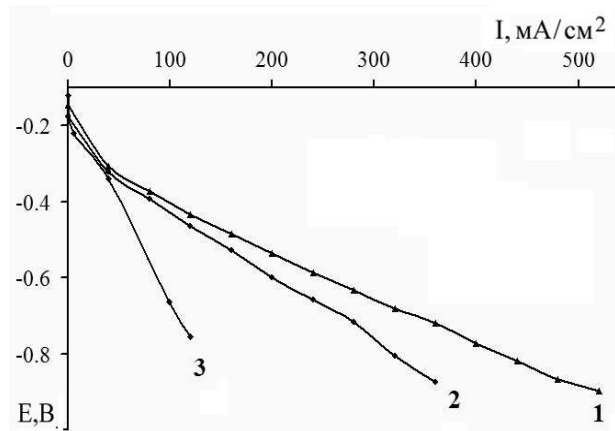


Рис. 13. Вольт-амперные характеристики кислородных электродов с активным слоем ( $0.02\text{ г/см}^2$ ) на основе оксида графена, восстановленного: 1 — гипофосфитом натрия; 2 — сульфитом натрия. Кривая 3 — исходные многостенные углеродные нанотрубки.

На изготовленных кислородных электродах измерялись вольт-амперные характеристики. На рис. 13 представлены зависимости потенциала от плотности тока для кислородных электродов на основе оксида графена, восстановленного гипофосфитом (Г-ВОГ) и сульфитом натрия (С-ВОГ). Для сравнения на этом рисунке (кривая 3) приведены характеристики электродов с исходными МУНТ. Лучшими являются кислородные

электроды на основе Г-ВОГ. Полученные результаты можно объяснить тем, что окислительно-восстановительный потенциал сульфита натрия более электроположительный, чем у гипофосфита натрия.

Установлено, что вольт-амперные характеристики в реакции восстановления кислорода для электрода из ВОГ-ГН в 3–4 раза превосходят характеристики электрода из исходных МУНТ. Также электроды на основе ВОГ имеют лучшие характеристики, чем у нанокompозита МУНТ— $\text{MnO}_2$ , что следует из сравнения с данными, приведенными в работе [104]. Характеристики кислородных электродов на основе восстановленного оксида графена были стабильны в процессе полугодичных испытаний.

**Оценка электрокаталитических характеристик нанокompозитов для кислородных электродов.** Не существует единой теории, позволяющей описать электрокаталитические процессы. Поэтому, основываясь на описанных в литературе подходах [105], можно предложить следующее: в основе всех электрокаталитических процессов лежит компромиссный потенциал электрохимических реакций на электроде, состоящем из катализатора и носителя. Величина этого компромиссного потенциала зависит от потенциалов и токов обмена электрохимических реакций, происходящих параллельно на этом электроде. Если предположить, что адсорбция реагента и присоединение электронов локализуются и протекают либо на катализаторе, либо на носителе, а реагенты диффундируют через границу раздела катализатор—носитель, то, подбирая соответствующую пару катализатор—носитель, можно влиять на электрокаталитические свойства такого электрода. Для проверки этого предположения в качестве модельного материала были выбраны многостенные углеродные нанотрубки, которые, как и графен, обладают относительно небольшой энергией адсорбции молекулярного кислорода.

В качестве катализатора использовали металлы — Pt, Ni, Pb и оксиды — марганца, молибдена, хрома, кобальта и ниобия. Катализаторы были нанесены согласно разработанным нами электрохимическим и химическим методам [104], средний размер частиц  $\sim 10\text{--}15\text{ нм}$ .

На рис. 14 приведены зависимости потенциала от плотности тока для кислородных электродов с активной массой на основе композитов



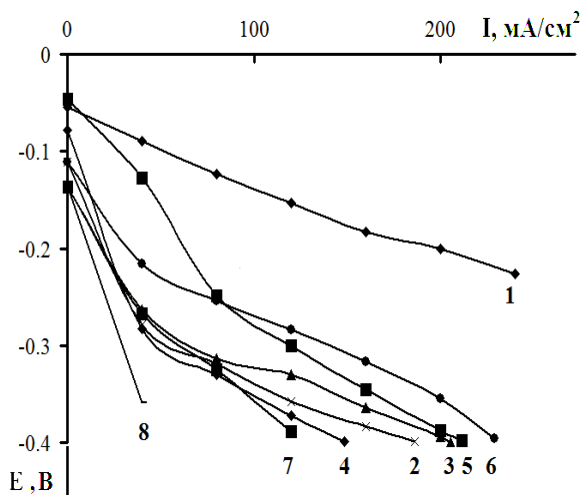


Рис. 14. Зависимость потенциала от плотности тока для кислородных электродов с активным слоем ( $0.02 \text{ г/см}^2$ ) на основе композитов из МУНТ с нанесенным катализатором, 10 % мас.: 1 — платины; 2 — оксида молибдена; 3 — оксида ниобия; 4 — оксида кобальта; 5 — диоксида марганца; 6 — свинца; 7 — оксида хрома; 8 — никеля.

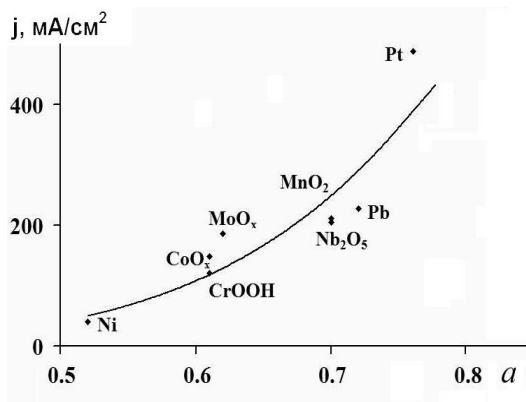


Рис. 15. Зависимость каталитической активности кислородных электродов на основе композитов из МУНТ с нанесенным катализатором от величины коэффициента  $a$ .  $R^2 = 0.8845$ ,  $y = 1722.3x^{5.4176}$ .

из углеродных нанотрубок с нанесенными катализаторами. Получены поляризационные кривые выделения кислорода на этих катализаторах и рассчитаны коэффициенты  $a$  для уравнения Тафеля (при малых значениях плотностей тока и поляризации). На рис. 15 показана зависимость плотности тока от коэффициента  $a$ , согласно экспериментальным данным. Как видно из рисунка, наблюдается корреляция между величи-

ной коэффициента  $a$  и плотностью тока на нанокompозитах на основе МУНТ в реакции восстановления кислорода: чем больше  $a$ , тем лучше электрохимические характеристики электрода.

Если предположить различную локализацию стадий электрохимического процесса на поверхности гетерогенной системы катализатор—носитель с разными энергетическими барьерами, то, подбирая соответствующую пару катализатор—носитель, можно изменять каталитическую активность этой композиции. Нами найдено, что для реакции восстановления кислорода в щелочном электролите на углеродном носителе, например, графене или углеродных нанотрубках, обладающих в данной среде малым перенапряжением выделения кислорода, в качестве катализатора необходимо использовать материал с высоким перенапряжением выделения кислорода. На основании этого можно проводить целенаправленный синтез или подбор каталитических материалов для химических источников тока, а также для других электрохимических систем и реакций.

Благодаря своим уникальным свойствам в настоящее время графен [12] начал применяться в фотоэлектрохимических преобразователях [106], суперконденсаторах [107], литий-ионных аккумуляторах и источниках тока [108], в качестве носителя катализатора для электродов топливных элементов [109].

**ВЫВОДЫ.** Дан обзор методов синтеза восстановленного оксида графена из многостенных углеродных нанотрубок. Приведены методы получения графена, исследования свойств и применение его как электродного материала для кислородных электродов химических источников тока. Рассмотрены методы получения из углеродных нанотрубок нанолент оксида графена и его восстановления. Даны рекомендации по подбору окислителей и восстановителей на основе электрохимического подхода. В качестве восстановителей предложены гипофосфит и сульфит натрия. Установлено, что вольт-амперные характеристики в реакции восстановления кислорода для электрода из оксида графена, восстановленного гипофосфитом натрия, превосходят характеристики электрода из исходных многостенных углеродных нанотрубок. Разработан метод выбора катализаторов, которые можно наносить

на графен и получают эффективные нанокompозитные материалы для кислородных электродов химических источников тока.

**РЕЗЮМЕ.** Представлено огляд сучасного стану досліджень в області графену — двовимірної гексагональної структури, складеної з атомів вуглецю. Розглянуто структурні особливості графена і основні методи його одержання, способи ідентифікації, хімічні властивості. Приділено особливу увагу хімічним методам синтезу графеноподібних матеріалів з вуглецевих нанотрубок. Досліджено електрохімічні характеристики відновленого оксиду графену в газодифузійному кисневому електроді. Встановлено, що електрохімічні характеристики електродів з відновленого оксиду графену залежать від окислювально-відновної здатності застосовуваних реагентів. Отриманий відновлений оксид графена є перспективним електродним матеріалом.

**SUMMARY.** The current status of research in the field of graphene — a two-dimensional hexagonal structure composed of carbon atoms was presented. The structural features of graphene and basic methods of its preparation, methods of identification, and chemical properties were considered. Much attention is paid to chemical methods of synthesis of graphene materials from carbon nanotubes. The electrochemical characteristics of reduced graphene oxide in the gas-diffusion oxygen electrode were investigated. It is found that the electrochemical characteristics of the electrodes from the reduced graphene oxide depended of the redox ability used reagents. It is shown that the obtained reduced graphene oxide is a promising electrode material.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Iijima S.* // Nature. -1991. -**354**. -P. 56—58.
2. *Geim A.K., Novoselov K.S.* // Nat. Materials. -2007. -**6**. -P. 183—191.
3. *Chan R.W., Harris B.* // Nature. -1969. -**221**. -P. 132—141.
4. *Peierls R.E.* // Ann. I. H. Poincare. -1935. -**5**. -P. 177—222.
5. *Landau L.D.* // Phys. Z. Sowjet union. -1937. -**11**. -P. 26.
6. *Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I. et al.* // Solid State Commun. -2007. -**143**. -P. 101—109.
7. *Bunch J.S., Zande A.M., Verbridge S.S. et al.* // Science. -2007. -**26**. -P. 490—493.
8. *Fitzer E., Kochling K.-H., Boehm H.P., Marsh H.* // Pure Appl. Chem. -1995. -**67**. -P. 473—506.
9. *Ferrari A.C.* // Solid State Commun. -2007. -**143**. -P. 47—57.
10. *Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardasi V. et al.* // Phys. Rev. Lett. -2006. -**97**. -P. 187401—187405.
11. *Obraztsova E.A., Osadchy A.V., Obraztsova E.D. et al.* // Phys. Status Solidi. B. -2008. -**245**. -P. 2055—2059.
12. *Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B.* // Chem. Rev. -2010. -**110**. -P. 132—145.
13. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, surface area, & porosity. -London: Academ. Press, 1982.
14. *Dubin M.M.* // Russ. Chem. Rev. -1982. -**51**, № 7. -P. 605—611.
15. *Khrushcheva E.I., Tarasevich M.R.* // Ibid. -1978. -**47**, № 5. -P. 416—424.
16. *Volkovich Yu.M., Sosonkin V.E., Shkolnikov E.I., Bagotzky V.S.* // Dokl. Akad. Nauk SSR. -1977. -**232**, № 3. -P. 603—606.
17. *Soldano C., Mahmood A., Dujardin E.* // Carbon. -2010. -**48**. -P. 2127—2150.
18. *Eizenberg M., Blakely J.M.* // Surf. Sci. -1979. -**82**. -P. 228—236.
19. *Oshima C., Nagashima A.* // J. Phys.: Condens. Materials. -1997. -**9**. -P. 1—20.
20. *Berger C., Song Z., Li X. et al.* // Science. -2006. -**312**. -P. 1191—1196.
21. *Subrahmanyam K.S., Panchakarla L.S., Govindara A., Rao C.N.R.* // J. Phys. Chem. -2009. -**113**. -P. 4257—4259.
22. *Zhi L., Mullen K.* // J. Materials Chem. -2008. -**18**. -P. 1472—1484.
23. *Loh K.P., Bao Q., Ang P.K., Yang J.* // Ibid. -2010. -**20**. -P. 2277—2289.
24. *Shinde D.B., Debgupta J., Kushwaha A. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. -2011. -**133**. -P. 4168—4171.
25. *Green A.A., Hersam M.C.* // J. Phys. Chem. Lett. -2010. -**1**. -P. 544—549.
26. *Bae S., Kim H., Lee Y. et al.* // Nat. Nanotech. -2010. -**5**. -P. 574—578.
27. *Coleman J.N.* // Adv. Funct. Materials. -2009. -**19**. -P. 3680—3695.
28. *Lotya M., Hernandez Y., King P.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. -2009. -**131**. -P. 3611—3620.
29. *Hernandez Y., Lotya M., Rickard D. et al.* // Langmuir. -2010. -**26**. -P. 3208—3213.
30. *Dong X., Shi Y., Zhao Y. et al.* // Phys. Rev. Lett. -2009. -**102**. -P. 135501—135505.
31. *Margine E.R., Bocquet M.L., Blase X.* // Nano Lett. -2008. -**8**. -P. 3315—3319.
32. *Donnet J.B.* // Carbon. -1968. -**6**. -P. 161—165.
33. *Dreyer D.R., Park S., Bielawski W., Ruoff R.S.* // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**. -P. 228—240.
34. *Schafheutl C.* // J. Prakt. Chem. -1840. -**21**, № 1. -P. 129—157.
35. *Brodie B.C.* // Phil. Trans. R. Soc. Lond. -1859. -**149**. -P. 249—259.
36. *Staudenmaier L.* // Ber. Dtsch. Chem. Ges. -1898. -**31**, № 2. -P. 1481—1487.
37. *Hummers W.S.Jr., Offeman R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**80**, № 6. -P. 1339.
38. *Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R. et al.* // Chem. Materials. -1999. -**11**. -P. 771—778.
39. *Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J.* // J. Phys.

- Chem. B. -1998. -**102**. -P. 4477—4482.
40. Szabo T., Berkesi O., Forgo P. et al. // Chem. Materials. -2006. -**18**. -P. 2740—2749.
  41. Thiele H. // Z. anorg. Chem. -1930. -**190**. -P. 145—160.
  42. Franklin R.E. // J. Chim. Phys. -1953. -**50**. -P. 26.
  43. Boer J.H., Doom A.B.C. // Proc. K. Ned. Akad. Wet. B. -1958. -**61**. -P. 302—308.
  44. Ubbelohde A.R., Lewis F.A. Graphite and its crystal compounds. -Oxford: Clarendon Press, 1960.
  45. Hofmann U. // Erg. d. exakt. Naturwiss. -1939. -**18**. -P. 229—256.
  46. Ruess G. // Monatshefte für Chemie. Bd. -1946. -**76**, № 3—5. -P. 381—417.
  47. Scholz W., Boehm H.P. // Z. anorg. allg. Chem. -1969. -**369**. -P. 327—340.
  48. Nakajima T., Matsuo Y. // Carbon. -1994. -**32**, № 3. -P. 469—475.
  49. Gao W., Alemany L.B., Ci L., Ajayan P.M. // Nat. Chem. -2009. -**1**. -P. 403—408.
  50. Boehm H.P., Clauss A., Fischer G.O., Hofmann U. // Carbon. -1962. -**5**. -P. 73—80.
  51. Stankovich S., Piner R.D., Chen X. Q. et al. // J. Materials Chem. -2006. -**16**. -P. 155—158.
  52. Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -**130**. -P. 10697—10701.
  53. Patil A.J., Vickery J.L., Scott T.B., Mann S. // Adv. Materials. -2009. -**21**. -P. 3159—3164.
  54. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D. et al. // Carbon. -2007. -**45**. -P. 1558—1565.
  55. Li D., Muller M.B., Gilje S. et al. // Nat. Nanotechnol. -2008. -**3**. -P. 101—105.
  56. Lomeda J.R., Doyle C.D., Kosynkin D.V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -**130**. -P. 16201—16206.
  57. Dong X., Su C.Y., Zhang W. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2010. -**12**. -P. 2164—2169.
  58. Tung V.C., Allen M.J., Yang Y., Kaner R.B. // Nat. Nanotechnol. -2009. -**4**. -P. 25—29.
  59. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B. et al. // Nature. -2006. -**442**. -P. 282—286.
  60. Wang G., Yang J., Park J. et al. // J. Phys. Chem. C. -2008. -**112**. -P. 8192—8195.
  61. Shin H.-J., Kim K.K., Benayad A. et al. // Adv. Funct. Materials. -2009. -**19**. -P. 1987—1992.
  62. Chen Y., Zhang X., Yu P., Ma Y. // Chem. Commun. -2009. -**30**. -P. 4527—4529.
  63. Mohanty N., Nagaraja A., Armesto J., Berry V. // Small. -2010. -**6**. -P. 226—231.
  64. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetzkii I.A., Slobodyanyuk I.A. // ABAF. -2012. -**13**. -P. 17—22.
  65. Pei S., Zhao J., Du J. et al. // Carbon. -2010. -**48**, № 15. -P. 4466—4474.
  66. Chen W.F., Yan L.F., Bangal P.R. // J. Phys. Chem. C. -2010. -**114**. -P. 19885—19890.
  67. Fan Z., Wang K., Wei T. et al. // Carbon. -2010. -**48**. -P. 1686—1689.
  68. Liu P., Huang Y., Wang L. // Materials Lett. -2013. -**91**. -P. 125—128.
  69. Park S., An J., Jung I. et al. // Nano Lett. -2009. -**9**. -P. 1593—1597.
  70. Park S., An J., Piner R.D. et al. // Chem. Materials. -2008. -**20**. -P. 6592—6594.
  71. Gilje S., Han S., Wang M. et al. // Nano Lett. -2007. -**7**. -P. 3394—3398.
  72. Wang X., Zhi L., Mullen K. // Ibid. -2008. -**8**. -P. 323—327.
  73. Fan X., Peng W., Li Y. et al. // Adv. Materials. -2008. -**20**, № 23. -P. 4490—4493.
  74. Guo Y., Wu B., Liu H. et al. // Ibid. -2011. -**23**, № 40. -P. 4626—4630.
  75. Chen Z.H., Lin Y.M., Rooks M. J., Avouris P. // Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures. -2007. -**40**, № 2. -P. 228—232.
  76. Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S. et al. // Russ. Chem. Rev. -2011. -**80**, № 8. -P. 751—770.
  77. Hwang K.C. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. -1995. -**2**. -P. 173—174.
  78. Ohloff G., Giersch W. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. -1973. -**12**, № 5. -P. 401—402.
  79. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitzkii A. et al. // Nature. -2009. -**458**. -P. 872—876.
  80. Yumura T., Kanemitsu T. // J. Nanomaterials. -2012. -March. <http://downloads.hindawi.com/journals/jnm/2012/612672.pdf>.
  81. Zhang Z., Sun Z., Yao J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2009. -**131**, № 37. -P. 13460—13463.
  82. Zhu Y., Higginbotham A.L., Tour J.M. // Chem. Materials. -2009. -**21**, № 21. -P. 5284—5291.
  83. Zhang S., Zhu L., Song H. et al. // J. Materials Chem. -2012. -**22**. -P. 22150—22154.
  84. Cano-Marquez A.G., Rodriguez-Macias F.J., Campos-Delgado J. et al. // Nano Lett. -2009. -**9**, № 4. -P. 1527—1533.
  85. Kosynkin D.V., Lu W., Sinitzkii A. et al. // ACS Nano. -2011. -**5**, № 2. -P. 968—974.
  86. Morelos-Gomez A., Vega-Diaz S.M., Gonzalez V.J. et al. // Ibid. -2012. -**6**, № 3. -P. 2261—2272.
  87. Jiao L., Wang X., Diankov G. et al. // Nat. Nanotechnol. -2010. -№ 5. -P. 321—325.
  88. Xie L., Wang H., Jin C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2011. -**133**, № 27. -P. 10394—10397.
  89. Wang S., Tang L.A.I., Bao Q. et al. // Ibid. -2009. -**131**, № 46. -P. 16832—16837.
  90. Jiao L., Zhang L., Wang X. et al. // Nature. -2009. -**458**. -P. 877—880.
  91. Valentini L. // Diamond & Related Materials. -2011. -**20**. -P. 445—448.
  92. Mohammadi S., Kolahdouz Z., Darbari S. et al. // Carbon. -2013. -**52**. -P. 451—463.
  93. Elias A.L., Botello-Mendez A.s.R., Meneses-Rodriguez D. et al. // Nano Lett. -2009. -**10**, № 2. -P. 366—372.
  94. Parashar U. K., Bhandari S., Srivastava R. K. et al. // Nanoscale. -2011. -**3**. -P. 3876—3882.

95. Wang J., Ma L., Yuan Q. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2011. -**50**. -P. 8041—8045.
96. Janowska I., Ersen O., Jacob T. et al. // *Appl. Catal. A.* -2009. -**371**. -P. 22—30.
97. Vadahanambi S., Jung J-H., Kumar R. et al. // *Carbon.* -2013. -**53**. -P. 391—398.
98. Kumar P., Panchakarla L.S., Ra, C.N.R. // *Nanoscale.* -2011. -**3**. -P. 2127—2129.
99. Pavia M.C., Xu W., Proenca M.F. et al. // *Nano Lett.* -2010. -**10**. -P. 1764—1768.
100. Kim K., Sussman A., Zettl A. // *ACS Nano.* -2010. -**4**. -P. 1362—1366.
101. Talyzin A.V., Luzan S., Anoshkin I.V. et al. // *Ibid.* -2011. -**5**. -P. 5132—5140.
102. Bratsch S.G. // *J. Phys. Chem.* -1989. -**18**. -P. 1—21.
103. Shang J., Ma L., Li J. et al. // *Sci. Reports.* -2012. -**2**, № 792. -P. 1—8.
104. Danilov M.O., Melezhyk A.V. // *J. Power. Sourc.* -2006. -**163**, № 1. -P. 376—381.
105. Pletcher D. // *J. Appl. Electrochem.* -1984. -**14**. -P. 403—418.
106. Singh V., Joung D., Zhai L. et al. // *Progr. Materials Sci.* -2011. -**56**. -P. 1178—1271.
107. Jeong H.M., Lee J.W., Shin W.H. et al. // *Nano Lett.* -2011. -**11**, № 6. -P. 2472—2477.
108. Ma C.C., Shao X.H., Cao D.P. // *J. Materials Chem.* -2012. -**22**, № 18. -P. 8911—8915.
109. Lin Z., Waller G.H., Liu Y. et al. // *Carbon.* -2013. -**53**. -P. 130—136.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 07.05.2014