

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ: СОРБЕНТЫ, МЕМБРАНЫ, ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ (обзор)

© И. И. Кулакова, Г. В. Лисичкин\*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,  
119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3

\* E-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 12 августа 2021 г.

После доработки 22 сентября 2021 г.

Принята к публикации 22 сентября 2021 г.

*В обзоре рассмотрены свойства графена и его производных, позволяющие использовать эти материалы в качестве эффективных сорбентов, мембран и чувствительных элементов газовых сенсоров. Приведены сведения о методах получения графена и его оксида. Обзор литературы свидетельствует о возможности разработки на основе графеновых наноматериалов селективных сорбентов для ряда важных промышленных процессов, включая опреснение воды и извлечение радионуклидов из технологических растворов. Мембраны, содержащие графен и его оксиды, судя по результатам лабораторных экспериментов, могут в недалекой перспективе использоваться для процессов наночистоты, водоподготовки, осушки газов. Масштабное промышленное применение графена пока сдерживается отсутствием экономически приемлемых методов получения графеновых наноматериалов больших линейных размеров. Для изготовления газовых и биосенсоров рецепторные элементы, содержащие графен и его производные, могут иметь миллиметровый размер, что достижимо в настоящее время.*

Ключевые слова: графен; оксид графена; наноматериалы; сорбенты; мембраны; сенсоры

DOI: 10.31857/S0044461821090012

### Введение

Графен — аллотропная модификация углерода, в которой атомы образуют двумерную гексагональную кристаллическую решетку толщиной в один атом. Этот первый двумерный материал получен А. К. Геймом и К. С. Новосёловым в 2004 г., несмотря на то что из классических работ Пайерлса [1] и Ландау [2] следовало, что попытки получить устойчивый материал толщиной в один атом обречены на неудачу. Графену посвящены многочисленные статьи, обзоры и монографии [3–12].

Интерес к графену обусловлен тем, что он характеризуется уникальным сочетанием механических, электрофизических, теплопроводящих, оптических

свойств [13–17]. В настоящее время учеными разных стран предпринимаются попытки использовать графеновые наноматериалы в самых различных областях науки, техники и технологии. За 16 лет, прошедших с момента открытия графена, опубликованы десятки тысяч статей и патентов, посвященных строению, свойствам и потенциальным областям практического применения графеновых наноматериалов. Следует иметь в виду, что последние весьма перспективны в таких областях, как биомедицина, фармакология, биосенсорика. Подсчитано, что биомедицинские приложения графена и его производных составляют 63% публикаций против 37% для немедицинских применений [17]. Однако обзор этих приложений — предмет отдельной статьи.

Цель обзора — сосредоточить внимание читателей на трех перспективных направлениях использования графеновых наноматериалов — сорбентах, мембранах и газовых сенсорах.

### Свойства графена

**Электрическая проводимость.** Плоская одноатомная структура графена из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, в которой электроны и дырки в зоне проводимости и валентной зоне связаны зарядовым сопряжением, обуславливает его хорошую электрическую проводимость [18]. Его удельная электропроводность до  $10^8 \text{ См} \cdot \text{М}^{-1}$  превосходит таковую у наиболее проводящих металлов (серебро, золото, медь). Посредством эффекта электрического поля тип носителей может быть изменен с электронного на дырочный. В электрических полях, ограниченных пробоем диэлектрика, можно достигать концентрации носителей до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ . При этом во всем интервале концентраций носителей проводимость незначительно зависит от температуры и сохраняется их высокая подвижность (до  $20\,000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Вследствие этого баллистический транспорт субмикрометрового масштаба реализуется даже при комнатной температуре. Подвижность носителей в графеновых пленках при комнатной температуре, обусловленная рассеянием на примесях или нановолнистостью кристалла, имеет огромный потенциал для роста и, по экспериментальным оценкам, ограничена величиной  $200\,000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , обусловленной фононным рассеянием [19].

**Теплопроводность.** Для подвешенной структурно совершенной монослойной графеновой «частицы», полученной с использованием метода механического расслоения, значение теплопроводности при комнатной температуре составило около  $5000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [20, 21], т. е. в 2.5 раза больше, чем у алмаза. Если слой графена находится на подложке из  $\text{SiO}_2$ , его теплопроводность снижается до  $600 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , но, тем не менее, остается в 1.5 раза выше, чем у меди ( $400 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ).

**Механические свойства.** У графена рекордная механическая прочность — это самый прочный материал на Земле, он в 300 раз прочнее стали. Модуль Юнга монослойных графеновых мембран равен  $340 \pm 50 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ , а модуль упругости  $E = 1 \pm 0.1 \text{ ТПа}$ . Прочность на разрыв бездефектного графена составляет  $\sim 42 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ . Несмотря на невероятную прочность, графен обладает эластичностью и может подвергаться 20%-ной деформации без нарушения кристаллической гибкости и структуры решетки [22].

**Оптическая прозрачность.** Атомная толщина однослойного графена обеспечивает ему 97%-ную оптическую прозрачность. У графена была экспериментально обнаружена постоянная оптическая прозрачность в видимом диапазоне и коэффициент пропускания, линейно уменьшающийся с количеством слоев для  $n$ -слоистого графена, так как каждый графеновый слой добавляет по 2.3% непрозрачности [23, 24].

**Удельная поверхность.** Одноатомная толщина листа графена обуславливает максимально возможное отношение поверхности к объему, удельную площадь поверхности  $\sim 2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  [16, 17, 25] и высокие сорбционные свойства. Сорбционная активность графеновых наноматериалов определяется их структурой и химией поверхности.

### Получение графена

Исторически первый метод получения графена — *микромеханическое отшелушивание слоев углерода (эксфолиация)* с поверхности высокоориентированного пиролитического графита, например, с помощью липкой ленты (метод «скотча», или метод Новосёлова). Такой подход позволил К. С. Новосёлову и А. К. Гейму [4, 7, 8] получить пленку графена, которую они стабилизировали на кремниевой подложке ( $\text{Si/SiO}_2$ ). Максимальные размеры пленки составили  $10 \text{ мкм}^2$ . Этим методом можно получить пластинки наиболее качественного однослойного графена размером до 1 мм, обладающие превосходными физическими свойствами [26, 27]. Однако производительность этого метода получения графена мала. Поэтому в дальнейшем с целью повышения выхода продукта были разработаны другие способы получения графена [3, 5–17, 28, 29], в основе которых лежат разные принципы выделения или синтеза углеродного монослоя, а также разные исходные материалы:

- разные предшественники, в структуре которых есть графеновые слои;
- различные способы расщепления предшественников и выделения монослоев графена;
- восстановление оксида графена или оксида графита;
- химическое осаждение из газовой фазы на подложках (метод CVD).

Кратко перечислим наиболее распространенные методы получения графена.

*Кристаллиты графита расщепляют* на отдельные пластинки при воздействии ультразвука в присутствии поверхностно-активных веществ как

в водном растворе, так и в неводных растворителях [30, 31]. Свойства получаемых суспензий пластин графена определяются качеством исходного материала и длительностью обработки. Это сравнительно дешевый и широко используемый метод, позволяющий получить малослойный графен (2–10 слоев) с характерным латеральным размером от 300–400 нм до нескольких микрометров с достаточно высоким выходом. Однако выход монослоев графена невелик, преимущественно получают чешуйки графита (до 200 углеродных слоев), которые относятся к ультрадисперсному графиту. Терморасширенный графит — наиболее перспективный прекурсор для получения плоских наноразмерных частиц графена [32].

*Получение графена продольным разрезанием углеродных нанотрубок* [12, 29, 33–37], в которых уже имеются свернутые графеновые слои, причем связь между слоями в многослойных трубках значительно менее прочная, чем в графите, а в однослойных трубках есть всего один монослой углерода. Для разрезания используют: окислительную обработку углеродных нанотрубок в жидкой фазе; каталитическое разрезание в присутствии наночастиц палладия, никеля или кобальта; ультразвуковую обработку в органическом растворителе трубок, окисленных в газовой фазе.

*Метод химического осаждения из газовой фазы (метод CVD)* при крекинге углеродсодержащих соединений получил наибольшее распространение для выращивания образцов графена большой площади и различной толщины на поверхности металла с возможностью дальнейшего перенесения на другие типы подложек [38–43]. Метод CVD был осуществлен [44] в плазмотроне постоянного тока. Разложение углеводородов в этом случае привело к синтезу образцов малослойных графенов с максимальным соотношением водорода и углерода 1:4. Осаждение графеновых пленок из газовой фазы на металлических подложках (Ni, Cu и металлы платиновой группы) позволяет получать образцы графена высокого качества и большой площади. Поскольку растворимость углерода в меди примерно в 1000 раз меньше, чем в никеле, при осаждении углерода на поверхности меди диффузия его в объем не происходит. Поэтому на меди невозможно образование многослойных графеновых слоев. Рост графена на больших площадях отличается от механических методов отсутствием растворителей и поверхностно-активных веществ. Газофазное эпитаксиальное осаждение углерода на медную фольгу позволяет создавать однородные поликристаллические пленки графена (CVD-графен) с линейными размерами порядка метров, при этом размер кристаллитов графена

составляет сотни микрометров [45, 46]. Метод CVD перспективен для масштабного производства графена. Однако он энергетически затратен, что делает его экономически неоправданным для многих применений, требующих значительных количеств графена.

Меньшие кристаллиты графена получают при *термическом разложении поверхностного слоя монокристаллического карбида кремния* при высокой температуре (~1000°C) [26, 27]. Это приводит к эпитаксиальному росту структурно однородной пленки графена на поверхности SiC (от однослойного графена до пакетов, содержащих несколько слоев) высокого качества размером ~100 нм (с размером кристаллитов до 50 мкм). Но высокая стоимость монокристаллического SiC и высокие температуры его разложения снижают привлекательность метода.

*Восстановление оксида графена или оксида графита* позволяет изготовить графеновые пленки размером в несколько десятков сантиметров, содержащие близкое количество углеродных слоев [28, 29, 33, 34, 36]. Восстановление осуществляют различными способами: термическим, фотохимическим и с помощью химических восстановителей. В качестве восстановителей чаще всего используют гидразин и его водные растворы [34, 37]. Восстановление оксида графита, согласно [36, 37], приводит к образованию так называемого химически восстановленного графена, т.е. графена, содержащего гидроксильные группы на плоскости листа и по его краям. Следует отметить, что при использовании гидразина карбоксильные группы на краях графеновых плоскостей не восстанавливаются [5, 35]. В [47] разработана оригинальная методика восстановления оксида графена изопропанолом в сверхкритическом диоксиде углерода, позволяющая полностью удалить кислородсодержащие функциональные группы с поверхности чешуек оксида графена и получить десятки грамм графена. Согласно [28], методы получения графена с использованием в качестве прекурсора оксида графита многостадийны, в них применяют жесткие и токсичные восстановители, а полученный материал по составу и свойствам отличается от истинного однослойного графена.

Разработка относительно простых методов получения однослойного графена сделала его одним из самых привлекательных и востребованных наноматериалов.

### Сорбенты на основе графена

Графен и оксид графена привлекают большое внимание исследователей благодаря их высокой сорбци-

онной способности. Хотя эти материалы родственны друг другу, они значительно различаются по природе и концентрации функциональных групп и ряду других свойств. Так, графен плохо смачивается водой и многими органическими растворителями и способен образовывать лишь очень разбавленные гидрозоли из-за слабого взаимодействия с водой.

Оксиды графена в отличие от графена способны образовывать устойчивые дисперсии в воде и органических растворителях, поскольку содержат на поверхности различные функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные, фенольные, эпоксидные и др.). Эти группы легко образуются при окислении графена в сильноокислой среде, а в водных растворах могут участвовать в процессах ионного обмена. Поскольку концентрация способных к ионному обмену групп на поверхности оксидов графена может быть очень высокой, по сорбционной емкости оксиды графена значительно превосходят обычные ионообменные смолы на полимерной основе [48–50].

Высокая сорбционная активность графеновых наноматериалов, определяющаяся их структурой и наличием кислородсодержащих функциональных групп [13, 15, 17, 28, 29, 33], позволяет использовать их в качестве сорбентов, свойства которых можно направленно регулировать химическим модифицированием поверхности.

Предполагается, что области применения сорбентов на основе оксидов графена могут быть весьма многочисленны, прежде всего это дезактивация зараженных природных и техногенных объектов. Выделение долгоживущих радионуклидов из водных растворов различного состава является важной проблемой, решение которой необходимо как для развития технологий замкнутого ядерного топливного цикла, так и для реабилитации территорий, загрязненных радионуклидами. Соответствующие технологии должны быть относительно дешевы, эффективны и позволять перерабатывать значительные объемы водных растворов. В поиске таких технологий изучаются различные материалы, способные эффективно сорбировать радионуклиды. Мы приведем лишь некоторые примеры использования сорбентов на основе графеновых материалов.

*Сорбция ионов тяжелых металлов и радионуклидов.* На основе оксидов графена разной степени окисленности разработаны сорбенты различных веществ, включая радиоактивные элементы, хлораты и перхлораты металлов, органические галогениды и др. По мнению авторов изобретения [51], такие сорбенты можно использовать, например, в технологии очистки жидкостей на атомных электростанциях. Основные ее

преимущества — простота и высокая эффективность. В частности, по сорбции ионов урана оксиды графена намного превосходят ближайшие аналоги. В работах [52, 53] установлено, что образцы оксида графена, полученные методами жидкофазного окисления, имеющие различный набор функциональных групп, существенно различаются по сорбционной способности и сродству к радионуклидам. Авторами показано, что взаимодействие оксида графена и радионуклидов происходит на малых отверстиях или вакантных дефектах в листах последнего. Ими проанализирован механизм взаимодействия оксида графена с радионуклидами и выявлены специфические функциональные группы, ответственные за это взаимодействие. Новая стратегия получения улучшенных материалов с высокой сорбционной способностью к радионуклидам предполагает использование перфорированных и сильнодефектных оксидов графена с большей долей карбоксильных функциональных групп. Однако такая сорбция сопровождается процессами коагуляции чешуек оксида графена.

Этого недостатка лишены губчатые графеновые материалы. В работах [54, 55] представлены достижения в области синтеза и изучения сорбционных свойств губок из графена и восстановленного оксида графена. На начальных стадиях термического восстановления оксида графена происходит переход от гидрофильного состояния базальной поверхности оксида графена к гидрофобному. Восстановление оксида графена может быть выполнено с помощью известных восстановителей — гидразина или боргидрида натрия, но они обладают высокой токсичностью. Нетоксичным мягким восстановителем оказалась аскорбиновая кислота. В качестве сшивающих агентов использовали пиррол, тиомочевину, этилендиамин. При самосборке губки из восстановленного оксида графена образуется трехмерная структура с развитой системой пор. Площадь поверхности материалов определяется условиями синтеза: в процессе с аскорбиновой кислотой она составляет  $550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , а при использовании этилендиамина —  $745 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

### Графеновые мембраны и фильтры

Уникальным свойством графена является то, что он проницаем для воды, но практически не пропускает другие жидкости и газы. Это означает, что графен можно использовать для ультрафильтрации.

Авторы [56] показали, что через нанометровые поры в однослойном изолированном графене можно отфильтровывать соль (NaCl) из воды. Эффективность опреснения такими мембранами зависит от размера

пор, набора функциональных групп и приложенного давления. Авторы предположили, что гидроксильные группы на краях пор в графене способствуют значительному увеличению потока воды. В целом полученные результаты показывают, что водопроницаемость рассмотренного материала на несколько порядков выше, чем обычных мембран обратного осмоса, и нанопористый графен в дальнейшем может играть важную роль в очистке воды.

В 2014 г. был разработан метод, позволяющий создавать в листах графена субнаноразмерные поры [57, 58]. Суть метода заключается в том, что монослойный лист графена помещают на носитель и бомбардируют ионами галлия, которые при попадании на поверхность графена создают дефекты в его структуре. Затем при травлении окислительным раствором на месте дефектов в графеновом листе образуются нанопоры. Чем дольше материал остается в окислительной ванне, тем больше становятся отверстия. Таким образом можно получать мембраны с порами контролируемого размера, создавать сверхтонкие фильтры для высокой степени очистки и опреснения воды.

Серьезным ограничением существующих нанофильтрационных и обратноосмотических опреснительных установок, в которых используются фильтры для отделения соли от морской воды, является их низкая производительность. Графеновые же фильтры, будучи гораздо тоньше традиционных, но значительно прочнее, могут выдерживать существенно более мощный поток жидкости. Проницаемость графеновых фильтров, согласно компьютерному моделированию, может быть в 50 раз больше, чем у обычных мембран.

Такие мембраны в зависимости от размера пор могут найти применение в различных областях. Процессы опреснения морской воды и нанофильтрация потребуют создания мембран большого размера, но для других целей, например для удаления низкомолекулярных примесей к ДНК, даже очень маленькие фильтры, производимые в настоящее время, могут быть полезны, так как в этом случае размер фильтра невелик, а стоимость фильтров не столь важна. Можно надеяться, что в итоге эти разработки найдут применение в фармацевтическом производстве и ультрафильтрации.

В работе [59] описана коробчатая графеновая наноструктура, которая образуется при механическом скалывании высокоориентированного пиролитического графита. Она представляет собой многослойную систему параллельных полых наноканалов с четырехугольным поперечным сечением, расположенных вдоль поверхности. Толщина стенок наноканалов равна 1 нм, поперечные размеры порядка 25 нм, а длина каналов — от 390 нм и более. Значимость этой методики заключается в том, что достаточно сложные многослойные полые 3D-наноструктуры графена существуют и могут быть изготовлены с использованием исходного графита в качестве сырья. Для практического применения обнаруженной наноструктуры важно то, что поперечное сечение формируемых каналов можно варьировать в широких пределах. В отличие от имеющихся в графене нанопор [60] наноканалы в коробчатой структуре не перпендикулярны базальной плоскости, а параллельны ей. Более того, край открытой нанопоры настолько остр, что способен разрушить химическую связь, например, оторвать одиночные нуклеотидные основания от молекулы ДНК при перемещении ее через нанопору [61]. Кроме того, такой материал может использоваться в качестве основы при создании высокоэффективных электронных устройств, он перспективен и для разработки микрофлюидных процессов (молекулярное просеивание, секвенирование ДНК и манипулирование) и даже высокоемких сорбентов для безопасного хранения водорода [62].

В 2018 г. было опубликовано информационное сообщение о том, что австралийские специалисты из Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisations (CSIRO) предложили недорогой способ массового производства листов графена для фильтров. По мнению представителей CSIRO, разработанная технология позволит отказаться от дорогостоящих и многоступенчатых методов очистки воды и способна привести к прогрессу в решении проблемы нехватки питьевой воды [63].

Известно, что в мембранном материаловедении есть две актуальные взаимосвязанные задачи: улучшение свойств существующих мембран и разработка новых мембранных материалов для создания композиционных мембран с оптимальной микроструктурой и газотранспортными характеристиками. Изначально оксид графена рассматривался в качестве удобного прекурсора для получения пленок графена путем последующего восстановления. Однако разработанная технология формирования высококачественных тонких покрытий со слоистой микроструктурой и возможностью контроля межслоевого расстояния, а также высокие адсорбционные характеристики открыли новую сферу применения оксиду графена — мембранную технологию [64]. Так, в работе [65] установлено, что мембрана из оксида графена толщиной 1 мкм обладает высокой проницаемостью для воды и проявляет барьерные свойства по отношению к постоянным газам He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, а также к полярным

и неполярным жидкостям (этанол, пропанол, ацетон, декан). При этом скорость транспорта воды через мембрану оксида графена более чем в 1000 раз превышает скорость транспорта гелия. Эти результаты инициировали изучение транспортных свойств мембран на основе оксида графена, а также применение их для нанофильтрации [66, 67].

Методика формирования мембран на основе оксида графена, предложенная в работах [64, 68, 69], позволяет получать высокоселективные покрытия толщиной 50–110 нм с контролируемой пористостью (10–70%) за счет варьирования морфологии и размера частиц исходного оксида графена. Показано, что проницаемость таких мембран уменьшается в ряду  $\text{H}_2\text{O} \gg \text{CH}_4 > \text{H}_2\text{S} > \text{O}_2 \sim \text{N}_2 > \text{CO}_2 > \text{C}_4\text{H}_{10}$  независимо от морфологии и размера частиц оксида графена. Полученные покрытия могут быть использованы для осушения газовых смесей. В работе достигнуты значения удельного потока паров воды через мембрану более  $100 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  при селективности газоразделения по паре  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ , равной 13 000, что позволяет реализовать энергоэффективное и коммерчески оправданное осушение газов за счет снижения капитальных вложений.

Композиционные мембраны на основе смеси нанолент оксида графена с добавками полимеров или на основе оксида графена, интеркалированного гидроксильными фуллеренами, проявляют высокую устойчивость к действию перепадов давления и могут быть применимы для осушения газов при повышенных давлениях в процессах химической технологии [70–72].

В работе [73] показано, что струйная печать может быть недорогим, простым, быстрым и масштабируемым методом нанесения ультратонких (7.5–60 нм) однородных нанофильтрационных мембран из оксида графена на полимерные подложки для высокоэффективной очистки воды. Большие мембраны площадью  $15 \times 15 \text{ см}^2$  были успешно напечатаны на модифицированной полиакрилонитрильной подложке. Проницаемость воды и отторжение небольших органических молекул (<1 нм, заряженных и незаряженных) такими мембранами можно регулировать, контролируя концентрацию «чернил» из оксида графена и (или) время печати. По сравнению с коммерческими эти печатные мембраны после оптимизации показали примерно на порядок более высокую проницаемость для воды и значительно более высокое отсеечение (>95%) мелких органических молекул. Также они показали отличные результаты по удалению фармацевтических загрязнений (до 95%) при снижении проницаемости воды всего на 10% в течение длитель-

ного периода испытаний. Таким образом, струйная печать может быть эффективным методом получения ультратонких мембран на основе оксида графена для эффективной очистки воды нанофильтрацией.

Селективный транспорт ионов через графеновые мембраны изучен в работах [74, 75]. Авторы сообщили, что мембраны на основе оксида графена характеризуются способностью разделять растворенные вещества в водных суспензиях с помощью эффекта молекулярного просеивания. При этом показано, что не только размеры пор, но и химические взаимодействия между ионами и функциональными группами по краям пор в мембранах могут быть ответственны за селективное проникновение ионов. На основе факта проникновения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  через гидроксильные, карбоксильные и аминоразветвленные графеновые мембраны экспериментально показано, что координация между катионами переходных металлов и карбоксильными группами, а также  $\pi$ -взаимодействия между катионами основной группы и областями  $sp^2$  ответственны за селективный транспорт малых ионов через мембраны на основе графена. Это выходит за рамки предложенного ранее эффекта молекулярного просеивания. Примечательно, что при прививке аминогрупп на базальные плоскости графена проницаемость катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  ослабляется. Эти результаты не только способствуют пониманию механизма селективного проникновения ионов через мембраны на основе графена, но и дают возможность разрабатывать мембраны для разделения целевых ионов путем прививки специфических функциональных групп.

Продемонстрированы селективные свойства мембран из оксида графена [76]. Натриевые соли проникают через мембраны быстро, тогда как соли тяжелых металлов — значительно медленнее. Интересно, что соли меди полностью блокируются мембранами, органические загрязнения также не проникают через них. Таким образом, натриевые соли могут быть эффективно отделены от солей меди и органических загрязнений.

### Газовые сенсоры на основе графена

Графеновые наноматериалы представляют интерес в качестве рецепторных элементов для исследования взаимодействия поверхности с молекулами в газовой фазе. Преимуществами использования этих материалов в качестве рецепторов являются их высокая удельная поверхность и возможность изменения зарядового состояния и проводимости графеновых слоев при взаимодействии с молекулами адсорбата.

В последние годы в связи с поиском новых областей применения графена активно разрабатываются способы химического модифицирования графена атомами, функциональными группами и фрагментами молекул. С одной стороны, такое модифицирование позволяет регулировать электронные свойства и проводимость графена в широком диапазоне, с другой — функциональные группы играют роль специфичных реакционных центров при адсорбции различных молекул. Рассматривая влияние физической адсорбции на электрические свойства углеродных наноструктур, авторы [77] выделили следующие эффекты. Это изменение работы выхода адсорбционной системы, обусловленное обменом электронами между адсорбированным атомом и подложкой (переход заряда): происходит переход электронов с адатомов-доноров в подложку или из подложки на адатом-акцептор. Второй эффект — изменение поверхностной проводимости подложки, так как изменяется поверхностная концентрация носителей: адатомы-доноры увеличивают проводимость подложки *n*-типа и, наоборот, уменьшают проводимость подложки *p*-типа (атомы-акцепторы уменьшают проводимость подложки *n*-типа и, наоборот, увеличивают проводимость подложки *p*-типа). Кроме того, адсорбированные молекулы представляют собой дополнительные центры рассеяния, что, вообще говоря, должно влиять на поверхностную подвижность носителей. Так, в случае графена, ковалентно связанного с электроноакцепторными кислородсодержащими группами, возможно появление у него полупроводниковых свойств *p*-типа. И наоборот, если графен функционализирован электронодонорными азотсодержащими группами, возможно получение полупроводника *n*-типа.

Датчики газа/пара на основе графеновых наноматериалов привлекают большое внимание из-за разнообразия их структуры, уникальных возможностей детектирования, мягких условий работы (комнатная температура) [78]. Детектирование отдельных адсорбированных молекул с помощью твердотельных устройств — крайне сложная задача. Принцип работы таких датчиков основан главным образом на изменении электрической проводимости или оптических свойств материала при адсорбции тех или иных молекул. В настоящее время главной задачей является разработка эффективных газовых сенсоров, эксплуатируемых при обычных температурах.

Первый газовый датчик на основе графена был изготовлен в 2007 г. [79]. Авторы сообщали, что микрометровые датчики, сделанные из графена, способны обнаруживать единичные молекулы NO<sub>2</sub> (при низком содержании в гелии), адсорбированные

на поверхности графена. Далее последовал лавинообразный рост публикаций по таким сенсорам, о чем свидетельствует статистика, приведенная в обзоре [78]: в 2007 г. было опубликовано 10, а в 2014 г. — уже 600 публикаций. Авторы [78] обобщили достижения в области получения различных графеновых наноматериалов, конструкции датчиков на их основе для газов (таких как NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) и паров летучих органических соединений и разработки методов повышения их чувствительности. Показано, что кроме графена широко используются оксид графена и восстановленный оксид графена, причем характеристики датчиков можно значительно улучшить, применяя химическое модифицирование этих материалов.

Среди множества исследованных материалов для изготовления датчиков графен оказался одним из наиболее привлекательных [78, 80, 81]. Механизм сенсорного отклика может сильно различаться в зависимости от выбранного материала и детектируемого газа. Для улучшения сенсорных характеристик графеновых материалов используют такие стратегии, как поверхностное модифицирование, синтез гибридных или композиционных материалов [82–96].

В работе [93] исследовано влияние различных газов (углекислого газа, аммиака и паров иода) на сенсорные свойства пленок графена и продемонстрирована высокая эффективность графена в качестве адсорбента этих газов и возможность его использования в качестве рецепторного элемента. Химическое модифицирование графена наночастицами карбоната кальция повышает чувствительность и селективность датчиков.

Авторы [86] проанализировали успехи в создании чувствительных и селективных газовых датчиков на основе графена с акцентом на использование модифицированных графеновых материалов (использование легирующих добавок и дефектов, декорирование наночастицами металла/оксида металла и функционализация полимерами и пр.).

В качестве примера приведем работу [94], в которой авторы изучили два газовых сенсора на основе восстановленного гидразином оксида графена, немодифицированного и модифицированного *n*-фенилдиамином, по отношению к парам диметилметилфосфоната до 20 ppm паров. Экспериментальные данные показали, что оба датчика обладают хорошей воспроизводимостью отклика, низким пределом обнаружения и превосходной селективностью. В табл. 1 приведены сравнительные данные по чувствительности датчика на основе восстановленного оксида графена к разным соединениям.

**Таблица 1**

Реакция датчика из восстановленного оксида графена на диметилметилфосфонат по сравнению с другими аналитами, концентрация в газовой фазе 5% (по данным [94])

Вещество	Отклик датчика	
	$\Delta R/R_0$ , %	отн. ед.
Диметилметилфосфонат	14.4	90
Метанол	3.1	50
Дихлорметан	2.4	32
Гексан	0.9	14
Хлороформ	0.7	12
Ксилол	0.4	6

Методика синтеза восстановленного оксида графена влияет на его чувствительность. Так, материал, полученный восстановлением оксида графена анилином, дает лучший отклик на аммиак [95] по сравнению с образцом, восстановленным гидразином. Восстановленный анилином оксид графена также был модифицирован полианилином [96]. Однако это не привело к повышению чувствительности датчика к аммиаку.

Авторы патента [97] предложили газовый датчик для определения аммиака. Датчик содержит непроводящую подложку из фторида графита, полученного фторированием графита. На ней расположен чувствительный слой, который образован в результате обработки поверхности фторида графита парами восстановителя. В качестве восстановителя используются гидразин-гидрат, гидразин, вода, пероксид водорода. Восстановление рабочих параметров датчика происходит при обдуве воздухом. Систематическое исследование сенсорных свойств графена, синтезированного из восстановленного фторированного графена, в зависимости от количества слоев, степени

фторирования и морфологии получаемых материалов проведено в работах [98–104]. Установлено, что концентрация и тип поверхностных функциональных, а также наличие вакансионных дефектов групп влияют на величину переноса заряда и скорости адсорбции/десорбции молекул  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  на графене. Выявлены более быстрая кинетика сенсорного отклика и низкая энергия адсорбции молекул аммиака и диоксида азота для фторированного графенового материала.

Характеристики газовых сенсоров на основе углеродных материалов, по результатам работы [105], сопоставлены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о несомненных преимуществах сенсоров на основе графена благодаря низкому пределу обнаружения, малому времени отклика и низкой рабочей температуре. Опубликованы результаты исследований, свидетельствующие о высокой чувствительности графеновых газовых сенсоров — 10 ppm [106, 107]. В работе [108] сообщается о создании сенсора, чувствительного к концентрации молекул  $\text{NO}_2$  на уровне не хуже 5 ppb.

Однако достижение предельного разрешения, т. е. обнаружение случая адсорбции отдельной молекулы, остается сложной задачей. Пока есть только единичные исследования [79, 109], в которых графен был использован для обнаружения индивидуального акта адсорбции. Авторы [109] сообщили об успешном детектировании отдельной молекулы углекислого газа при комнатной температуре на подвешенном двухслойном графене. Для эффективного повышения скорости адсорбции путем подачи напряжения образец графена был помещен в электрическое поле. Несмотря на ничтожно малый эффект переноса заряда от одной молекулы, поле сильно влияет на электронный транспорт в подвешенном графене. Авторы утверждают, что смогли увидеть каждую молекулу по дискретному изменению сопротивления датчика.

**Таблица 2**

Характеристики газовых сенсоров с чувствительным слоем на основе углеродных наноструктур при воздействии  $\text{NO}_2$ : эпитаксиальной пленки графена, углеродных нанотрубок — одностенных SWCNTs, двухстенных DWCNTs и многостенных MWCNTs (по данным [105])

Материал чувствительного слоя	Тип сенсора	Предел обнаружения, ppm	Время отклика, с	Время восстановления, с
SWCNTs	Резистор	0.044	<600	~600
DWCNTs/MWCNTs	Резистор	0.1	7200	7200
SWCNTs	Полевой транзистор	2	600 при 200°C	3600 при 200°C
Эпитаксиальная пленка графена	По проводимости	<0.01	50–100 при 22°C	—
Pt–MWCNTs	Резистор	0.003	<600 при 200°C	>600 при 200°C

Также авторы использовали моделирование с помощью теории функционала плотности, чтобы теоретически оценить возможный отклик сопротивления образца, вызванный кулоновским рассеянием одной адсорбированной молекулы CO<sub>2</sub>. Полученные результаты находились в хорошем соответствии с экспериментом.

В работе [110] относительная диэлектрическая проницаемость оксида графена была измерена при различных условиях влажности в ГГц-диапазоне. Показано, что диэлектрическая проницаемость растет с увеличением влажности за счет поглощения воды. Этот результат значительно отличается от того, что происходит на МГц или более низкой частоте, где относительная диэлектрическая проницаемость увеличивается с уменьшением влажности. Рассматриваемое свойство оксида графена было использовано для разработки беспроводного датчика влажности без батареи для радиочастотной идентификации путем покрытия печатной графеновой антенны слоем оксида графена. Резонансная частота, а также фаза обратного рассеяния такой антенны оксид графена/графен становятся чувствительными к окружающей влажности и могут быть обнаружены считывателем. Это позволяет осуществлять беспроводной мониторинг локальной влажности без батареи с цифровой идентификацией, прикрепленной к любому местоположению или предмету, и прокладывает путь для создания недорогих эффективных датчиков.

### Заключение

Приведенные в настоящем обзоре результаты лабораторных исследований, направленных на разработку сорбентов, мембран и датчиков на основе графена, ясно свидетельствуют о перспективности графеновых наноматериалов. Ограничивает прогресс в этой области отсутствие в настоящее время дешевой и производительной технологии получения достаточно «крупных» образцов графена, пригодных для использования в промышленности. В то же время для создания различных сенсоров на основе графеновых наноматериалов достаточно уже достигнутых размеров рецепторных элементов, поэтому «графеновая» сенсорика уже внедряется в производство.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Кулакова Инна Ивановна, к. х. н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1199-1666>  
Лисичкин Георгий Васильевич, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5482-0010>

### Список литературы

- [1] Peierles R. S. Bemerkungen über Umwandlungstemperaturen // *Helvetica Phys. Acta*. 1934. V. 7. P. 81–83.
- [2] Ландау Л. Д. К теории фазовых переходов. II. // *Журн. теорет. и эксперим. физики*. 1937. Т. 7. С. 627–632.
- [3] Елецкий А. В., Искандарова И. М., Книжник А. А., Красиков Д. Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // *Успехи физ. наук*. 2011. Т. 181. № 3. С. 233–268 [Eletsii A. V., Iskandarova I. M., Knizhnik A. A., Krasikov D. N. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties // *Phys.-Usp.* 2011. V. 54. N 3. P. 227–256. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201103a.0233>].
- [4] Гейм А. К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену // *Успехи физ. наук*. 2011. Т. 181. С. 1284–1298. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112e.1284>
- [5] Грайфер Е. Д., Макотченко В. Г., Назаров А. С., Ким С. Дж., Федоров В. Е. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 8. С. 784 [Grayfer E. D., Makotchenko V. G., Nazarov A. S., Kim S.-J., Fedorov V. E. Graphene: Chemical approaches to the synthesis and modification // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. N 8. P. 751–770. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2011v080n08ABEH004181>].
- [6] Katsnelson M. I. Graphene: Carbon in Two Dimensions. New York: Cambridge University Press, 2012. 366 p.
- [7] Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K. Two-dimensional atomic crystals // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2005. V. 102. N 30. P. 10451–10453. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
- [8] Новосёлов К. С. Графен: материалы Флагландии // *Успехи физ. наук*. 2011. Т. 181. С. 1299. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112f.1299>
- [9] An X., Simmons T., Shah R., Wolfe Ch., Lewis K. M., Washington M., Nayak S. K., Talapatra S., Ka S. Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications // *Nano Lett.* 2010. V. 10. N 11. P. 42954301. <https://doi.org/10.1021/nl903557p>.
- [10] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z., De S., McGovern I. T., Holland B., Byrne M.,

- Gun'Ko Y. K., Boland J. J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A. C., Coleman J. N.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. N 9. P. 563568. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
- [11] *Sun G., Li X., Qu Y., Zhang Y., Wang X., Yan H., Zhang Y.* Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. N 4–5. P. 703–706. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.035>
- [12] *Pentsak E. O., Kashin A. S., Polynski M. V., Kvashnina K. O., Glatzel P., Ananikov V. P.* Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems // *Chem. Sci.* 2015. N 6. P. 3302–3313. <https://doi.org/10.1039/C5SC00802F>
- [13] *Ferrari A. C., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K. S., Roche S., Bøggild P., Borini S., Koppens F. H., Palermo V., Pugno N., Garrido J. A., Sordan R., Bianco A., Ballerini L., Prato M., Lidorikis E., Kivioja J., Marinelli C., Ryhänen T., Morpurgo A., Coleman J. N., Nicolosi V., Colombo L., Fert A., Garcia-Hernandez M., Bachtold A., Schneider G. F., Guinea F., Dekker C., Barbone M., Sun Z., Galiotis C., Grigorenko A. N., Konstantatos G., Kis A., Katsnelson M., Vandersypen L., Loiseau A., Morandi V., Neumaier D., Treossi E., Pellegrini V., Polini M., Tredicucci A., Williams G. M., Hong B. H., Ahn J.-H., Kim J. M., Zirath H., van Wees B. J., Vander Zant H., Occhipinti L., DiMatteo A., Kinloch I. A., Seyller T., Quesnel E., Feng X., Teo K., Rupesinghe N., Hakonen P., Neil S. R. T., Tannock Q., Löfwander T., Kinaret J.* Science and technology road map for grapheme, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // *Nanoscale.* 2015. V. 7. N 15. P. 4598–4810. <https://doi.org/10.1039/C4NR01600A>
- [14] *Banerje A. N.* Prospects and challenges of graphene based nanomaterials in nanomedicine // *Glob. J. Nano.* 2016. V. 1. N 1. ID 555552. <https://doi.org/10.19080/GJN.2016.01.555552>
- [15] *Алексенко А. Г.* Графен. М.: Лаборатория знаний, 2014. 179 с.
- [16] *Лисичкин Г. В., Оленин А. Ю., Кулакова И. И.* Химия поверхности неорганических наночастиц. М.: Техносфера, 2021. 380 с.
- [17] *Mao H. Y., Laurent S., Chen W., Akhavan O., Itani M.* Graphene: Promises, facts, opportunities and challenges in nanomedicine // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. N 5. P. 3407–3424. <https://doi.org/10.1021/cr300335p>
- [18] *Novoselov K. S., Geim A. K., Morosov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.* Electric field effect atomically thin carbon films // *Science.* 2004. V. 5696. P. 666–669. <https://doi.org/10.1039/C4NR01600A>
- [19] *Hass J., de Heer W. A., Conrad E. H.* The growth and morphology of epitaxiale multilayer grapheme // *J. Phys.: Cond. Matter.* 2008. V. 20. N 32. P. 323202–323229. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/323202>
- [20] *Balandin A. A., Ghosh S., Bao W. Z., Galizo I., Tewedebrhan D., Miao F., Lao C. N.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene // *Nano Lett.* 2008. V. 8. N 3. P. 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
- [21] *Ghosh S., Calizo I., Tewedebrhan D., Pokatilov E. P., Nika D. L., Balandin A. A., Bao W., Miao F., Lau C. N.* Extremely high thermal conductivity of grapheme: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. N 15. P. 151911–151913. <https://doi.org/10.1063/1.2907977>
- [22] *Lee C., Wei X. D., Kysar J. W., Hone J.* Measurement of the Elastic properties and Intrinsic strength of Monolayer Graphene // *Science.* 2008. V. 321. P. 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- [23] *Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M. R., Geim A. K.* Fine Structure constant Defines Visual Transparency of Graphene // *Science.* 2006. V. 320. N 5881. P. 1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>
- [24] *Kumar R., Mehta B. R., Bhatnagar M., Ravi S., Mahapatra Salkalachen S., Jhavar P.* Graphene as a transparent conducting and surface field layer in planar Si solar cells // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9. ID 349. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-349>
- [25] *Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S.* Graphene based Ultracapacitors // *Nano Lett.* 2008. V. 8. N 10. P. 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>
- [26] *Hass J., Feng R., Li T., Li X., Zong Z., de Heer W. A., First P. N., Conrad E. H.* Highly ordered grapheme for two dimensional electronics // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 143106–143109. <https://doi.org/10.1063/1.2358299>
- [27] *Rollings E., Gweon G. H., Zhou S. Y., Mun B. S., McChesney J. L., Hussain B. S., Fedorov A. V., First P. N., de Heer W. A., Lanzara A.* Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrat // *J. Phys. Chem. Solids.* 2006. V. 67. P. 2172–2177. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2006.05.010>
- [28] *Губин С. П., Ткачев С. В.* Графен и материалы на его основе // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии.* 2010. Т. 2. № 1–2. С. 99–136.
- [29] *Губин С. П., Ткачев С. В.* Графен и родственные наночастицы углерода. М.: URSS, 2019. 112 с.
- [30] *Veca L. M., Meziani M. J., Wang W., Wang X., Lu F., Zhang P., Lin Y., Fee R., Connell J. W., Sun Y.-P.* Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites

- with high thermal conductivity // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2088–2092.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200802317>
- [31] *Osváth Z., Darabont Al., Nemes-Incze P., Horváth E., Horváth Z. E., Biró L. P.* Graphene layers from thermal oxidation of exfoliated graphite plates // *Carbon.* 2007. V. 5. P. 3022–3026.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.09.033>
- [32] *Пыхова Н. В., Негуторов Н. В., Жанахова А. Н., Пруцков А. Ю.* Особенности ультразвукового диспергирования терморасширенного графита // *Бутлеровские сообщ.* 2019. Т. 58. № 4. С. 102 [*Pykhova N. V., Negutorov N. V., Zhanakhova A. N., Prutskov A. Yu.* Peculiarities of ultra-sound dispersion of thermally expanded graphite // *Butlerov Commun.* 2019. V. 58. N 4. P. 102–103.  
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/19-58-4-102>].
- [33] *Раков Э. Г.* Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 374 с.
- [34] *Kim W. S., Moon S. Y., Bang S. Y., Choi B. G., Ham H., Sekino T., Shim K. B.* Fabrication of graphene layers from multiwalled carbon nanotubes using high dc pulse // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. N 8. P. 083103.  
<https://doi.org/10.1063/1.3213350>
- [35] *Kim K., Sussman A., Zettl A.* Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes // *ACS Nano.* 2010. V. 4. N 3. P. 1362–1366.  
<https://doi.org/10.1021/nn901782g>
- [36] *Terrones M.* Sharpening the chemical scissors to unzip carbon nanotubes: Crystalline graphene nanoribbons // *ASN Nano.* 2010. V. 4. N 4. P. 1775–1781.  
<https://doi.org/10.1021/nn1006607>
- [37] *Kosynkin D. V., Higginbotham F. L., Sinitskii A., Lomeda J. R., Dimiev A., Price B. K., Tour J. M.* Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // *Nature (London).* 2009. V. 458. P. 872–876.  
<https://doi.org/10.1038/nature07872>
- [38] *Sutter P. W., Flege J. I., Sutter E. A.* Epitaxial grapheme on ruthenium // *Nat. Mater.* 2008. V. 7. N 5. P. 406–411. <https://doi.org/10.1038/nmat2166>
- [39] *Robinson J., Weng X., Trumbull K., Cavalero R., Wetherington M., Frantz E., LaBella M., Hughes Z., Fanton M., Snyder D.* Nucleation of epitaxial graphene on SiC(0001) // *ACS Nano.* 2010. V. 4. N 1. P. 153–158. <https://doi.org/10.1021/nn901248j>].
- [40] *Tetlow H., Posthumade B. J., Ford I. J., Vvedensky D. D., Coraux J., Kantorovich L.* Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment // *Phys. Reports.* 2014. V. 542. N 3. P. 195–295.  
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.03.003>
- [41] *Paredes J. I., Villar-Rodi S., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D.* Graphene oxide in organic polvents // *Langmuir.* 2008. V. 24. N 19. P. 10560–10564.  
<https://doi.org/10.1021/la801744a>
- [42] *Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleihammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon.* 2007. V. 45. N 7. P. 1558–1565.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- [43] *Lomeda J. R., Doyle C. D., Kosynkin D. V., Hwang W.-F., Tour J. M.* Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. N 48. P. 16201–16206. <https://doi.org/10.1021/ja806499>
- [44] *Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J.* Facile synthesis and characterization of graphenenano-sheets // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 22. P. 8192–8195.  
<https://doi.org/10.1021/jp710931h>
- [45] *Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H. R., Song Y. I., Kim Y., Kim K. S., Özyilmaz B., Ahn J., Hong B. H., Iijima S.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes // *Nat. Nanotech.* 2010. V. 5. P. 574–578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.13/2>
- [46] *Carbon Nanomaterials Source book: Graphene, Fullerenes, Nanotubes and Nanodiamonds / Ed. K. D. Sattler.* USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. 614 p.
- [47] *Ткачев С. В., Буслаева Е. Ю., Наумкин А. В., Котова С. Л., Лауре И. В., Губин С. П.* Графен, полученный восстановлением оксида графена // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 8. С. 909–915 [*Tkachev S. V., Buslaeva E. Yu., Naumkin A. V., Kotova S. I., Laure I. V., Gubin S. P.* Reduced graphene oxide // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. N 8. P. 796–802. <https://doi.org/10.1134/S0020168512080158>].
- [48] *Раков Э. Г., Тун Н. М., Нгуен Х. В.* Сорбционные свойства графена и оксида графена // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 2013. № 8. С. 2–10.
- [49] *Раков Э. Г., Тун Н. М., Стулов В. Г.* Электро-сорбенты из углеродных наноматериалов и перспективные области их применения // *Науч. сессия НИЯУ МИФИ. Аннотации докладов.* 2014. Т. 1. С. 15.
- [50] *Льу Ш. Т., Трошкина И. Д., Раков Э. Г.* Сорбция неорганических солей из растворов на углеродных наноматериалах и магнетите // *ЖФХ.* 2016. Т. 90. № 11. С. 1724–1728.  
<https://doi.org/10.7868/S0044453716110169>  
*[Lyu Sh. T., Troshkina I. D., Rakov E. G.* Sorption of inorganic salts from solutions on carbon nanomaterials and magnetite // *J. Phys. Chem.* 2016. V. 90. N 11. P. 2275–2279.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024416110169>].
- [51] Пат. PCT/US 026766 (опубл. 2012). Sorption and separation of various materials by graphene oxides.

- [52] Boulanger N., Kuzenkova A. S., Iakunkov A., Romanchuk A. Y., Trigub A. L., Egorov A. V., Bauters S., Amidani L., Retegan M., Kvashnina K. O., Kalmykov S. N., Talyzin A. V. Enhanced sorption of radionuclides by defect-rich graphene oxide // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. N 40. P. 45122–45135. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11122>
- [53] Kuzenkova A. S., Romanchuk A. Y., Trigub A. L., Maslakov K. I., Egorov A. V., Amidani L., Kittrell C., Kvashnina K. O., Tour J. M., Talyzin A. V., Kalmykov S. N. New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction // *Carbon*. 2020. V. 158. P. 291–302. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.003>
- [54] Chabot V., Higgins D., Yu A., Xiao X., Chena Z., Zhang J. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment // *Energy Environ. Sci*. 2014. V. 7. P. 1564–1596. <https://doi.org/10.1039/c3ee43385d>
- [55] Xu X., Jiang X.-Y., Jiao F.-P., Chen X.-Q., Yu J.-G. Tunable assembly of porous three-dimensional graphene oxide-corn zein composites with strong mechanical properties for adsorption of rare earth elements // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2018. V. 85. P. 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.12.024>
- [56] Cohen-Tanugi D., Grossman J. C. Water desalination across nanoporous Graphene // *Nano Lett.* 2012. V. 12. N 7. P. 3602–3608. <https://doi.org/10.1021/nl3012853>
- [57] Zan R., Ramasse Q. M., Bangert U., Novoselov K. S. Graphene reknits its holes // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 3936–3940. <https://doi.org/10.1021/nl300985q>
- [58] Chandler D. L. How to create selective holes in graphene. MITNewsOffice (25 February 2014). <https://news.mit.edu/2014/how-to-create-selective-holes-in-graphene-0225>
- [59] Lapshin R. V. STM observation of a box-shaped graphene nanostructure appeared after mechanical cleavage of pyrolytic graphite // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 360. P. 451–460. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.222>
- [60] Schneider G. F., Kowalczyk S. W., Calado V. E., Pandraud G., Zandbergen H. W., Vandersypen L. M. K., Dekker C. DNA translocation through graphene nanopores // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 3163–3167. <https://doi.org/10.1021/nl102069z>
- [61] Reisner W., Pedersen J. N., Austin R. H. DNA confinement in nanochannels: Physics and biological applications // *Rep. Prog. Phys.* 2012. V. 75. N 10. ID 106601. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/10/106601>
- [62] Guan W., Li S. X., Reed M. A. Voltage gated ion and molecule transport in engineered nanochannels: Theory, fabrication and applications // *Nanotechnology*. 2014. V. 25. N 12. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/12/122001>
- [63] Seo D. H., Pineda S., Fang J., Gozukara Y., Yick S., Bendavid A., Lam S. K. H., Murdock A. T., Murphy A. B., Han Z. J., Ostrikov K. Single-step ambient-air synthesis of graphene from renewable precursors as electrochemical genosensor // *Nature Commun.* 2017. V. 8. N 1. ID 14217. <https://doi.org/10.1038/ncomms14217>
- [64] Чернова Е. А. Композиционные мембраны на основе высокопроницаемых полимеров для процессов газоразделения // *Материалы Четвертого междисциплинарного науч. форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»*. М.: ООО «Буди-Вуди», 2019. С. 279.
- [65] Nair R. R., Wu H. A., Jayaram P. N., Grigorieva I. V., Geim A. K. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes // *Science*. 2012. V. 335. N 6067. P. 442–444. <https://doi.org/10.1126/science.1211694>
- [66] Zhang Y., Chung T.-S. Graphene oxide membranes for nanofiltration // *Current Opinion in Chem. Eng.* 2017. V. 16. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2017.03.002>
- [67] Wang Z., Ma C., Xu C., Siquefeld S. A., Shofner M. L., Nair S. Graphene oxide nanofiltration membranes for desalination under realistic conditions // *Nature Sustainability*. 2021. V. 4. N 5. P. 402–408. <https://doi.org/10.1038/s41893-020-00674-3>
- [68] Chernova E. A., Petukhov D. I., Kapitanova O. O., Boytsova O. V., Lukashin A. V., Eliseev A. A. Nanoscale architecture of graphene oxide membranes for improving dehumidification performance // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. V. 9. N 5. P. 614–622. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-614-621>
- [69] Chernova E. A., Bermeshev M. A., Petukhov D. I., Boytsova O. V., Lukashin A. V., Eliseev A. A. The effect of geometric confinement on gas separation characteristics of additive poly[3-trimethylsilyl]tricyclononene-7] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. V. 9. N 2. P. 252–258. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-2-252-258>
- [70] Пат. РФ 2626645 (опубл. 2017). Способ извлечения компонентов из природных и технологических газовых смесей пертракцией на нанопористых мембранах.
- [71] Пат. РФ 2720247 (опубл. 2020). Композиционная мембрана для осушения газовых смесей с селективным слоем на основе оксида графена, содержащим наноленты оксида графена между нанолентами оксида графена.
- [72] Пат. РФ 2730320 (опубл. 2020). Композиционная мембрана для осушения природных и технологических газовых смесей на основе оксида графена, интеркалированного гидроксидированными производными фуллеренов.
- [73] Fathizadeh M., Tien H. N., Khivantsev K., Chen J.-T., Yu M. Printing ultrathin graphene oxide nanofiltration

- membranes for water purification // *Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. N 39. P. 20860–20866. <https://doi.org/10.1039/c7ta06307e>
- [74] Sun P., Zhu M., Wang K., Zhong M. G., Wei J., Wu D., Xu Z., Zhu H. Selective ion penetration of graphene oxide membranes // *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 1. P. 428–437. <https://doi.org/10.1021/nn304471w>
- [75] Sun P., Liu H., Wang K., Zhong M., Wu D., Zhu H. Selective Ion transport through functionalized graphene membranes based on delicate ion-graphene interactions // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. N 33. P. 19396–19401. <https://doi.org/10.1021/jp504921p>
- [76] Zunita M., Irawanti R., Koesmawati T. I., Lugito G., Wenten I. G. Graphene oxide (Go) membrane in removing heavy metals from wastewater: A Review // *Chem. Eng. Transactions*. 2020. V. 82. P. 415–420. <https://doi.org/10.3303/CET2082070>
- [77] Давыдов С. Ю., Посредник О. В. Влияние адсорбции на работу выхода и проводимость углеродных наноструктур: противоречивость экспериментальных данных // *ЖТФ*. 2017. Т. 87. Вып. 4. С. 635–638. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.04.44330.1790>
- [78] Wang T., Huang D., Yang Z., Xu S., He G., Li X., Hu N., Yin G., He D., Zhang L. A Review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications // *Nano-Micro Lett.* 2016. V. 8. N 2. P. 95–119. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0073-1>
- [79] Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. N 9. P. 652–655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- [80] Bogue R. Nanomaterials for gassensing: A review of recent research // *Sensor Rev.* 2014. V. 34. N 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1108/Sr-03-2013>
- [81] Zhang H., Fan L., Dong H., Zhang P., Nie K., Zhong J., Li Y., Guo J., Sun X. Spectroscopic investigation of plasma-fluorinated monolayer graphene and application to gas sensing // *ACS Appl. Mater. Int.* 2016. V. 8. N 13. P. 8652–8661. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11872>
- [82] Yuan W., Shi G. Graphene-based gas sensors // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. N 35. P. 10078–10091. <https://doi.org/10.1039/C3TA11774J>
- [83] Rani S., Kumar M., Garg R., Sharma S., Kumar D. Amide functionalized graphene oxide thin films for hydrogen sulfide gas sensing applications // *IEEE Sensors J.* 2016. V. 16. N 9. P. 2930–2934. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2016.2524204>
- [84] Meng F.-L., Guo Z., Huang X.-J. Graphene-base hybrids for chemiresistive gas sensors // *Trends Anal. Chem.* 2015. V. 68. P. 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.02.008>
- [85] Zhang J., Liu X., Neri G., Pinna N. Nanostructured materials for room-temperature gas sensors // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. N 5. P. 795–831. <https://doi.org/10.1002/adma.201503825>
- [86] Varghese S. S., Lonkar S., Singh K. K., Swaminathan S., Abdala A. Recent advances in graphene based gas sensors // *Sens. Actuators B: Chemical*. 2015. V. 218. P. 160–183. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.062>
- [87] Yuan W., Liu A., Huang L., Li C., Shi G. Recent advances in graphene based gas sensors // *Sens. Actuators B: Chemical*. 2015. V. 218. P. 160–183. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.062>
- [88] Yuan W., Liu A., Huang L., Li C., Shi G. High-performance NO<sub>2</sub> sensors based on chemically modified graphene // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. N 5. P. 766–771. <https://doi.org/10.1155/2014/497384>
- [89] Bandi S., Srivastava V. Graphene-based chemiresistive gas sensors // *Analytical applications of graphene for comprehensive analytical chemistry*. 1st Ed. Elsevier, 2020. V. 91. Chapter 7. P. 149–173. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.08.006>
- [90] Bannov A. G., Prášek J., Jašek O., Zajíčková L. Investigation of pristine graphite oxide as room-temperature chemiresistive ammonia gas sensing material // *Sensors*. 2017. V. 17. N 2. P. 320–325. <https://doi.org/10.3390/s17020320>
- [91] Shao G., Ovsianyt'skiy O., Bekheet M. F., Gurlo A. On-chip assembly of 3D graphene-based aerogels for chemiresistive gas sensing // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 450–453. <https://doi.org/10.1039/C9CC09092D>
- [92] Hosseingholipourasl A., Ariffin S. H. S., Al-Otaibi Y. D., Akbari E., Hamid F. K. H., Koloor S. S. R. Analytical approach to study sensing properties of graphene based gas sensor // *Sensors*. 2020. V. 20. N 5. P. 1506–1519. <https://doi.org/10.3390/s20051506>
- [93] Kondrashov I. I., Sokolov I. V., Rusakov P. S., Rybin M. G., Barmin A. A., Rizakhanov R. N., Obratsova E. D. Electrical properties of gas sensors based on graphene and single-wall carbon nanotubes // *J. Nanophotonics*. 2016. V. 10. N 1. ID 012522. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.10.012522>
- [94] Hu N., Wang Y., Chai J., Gao R., Yang Z., Kong E. S. W., Zhang Y. Gas sensor based on p-phenylenediamine reduced graphene oxide // *Sens. Actuators B: Chemical*. 2012. V. 163. P. 107–114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.01>
- [95] Huang X. L., Hu N. T., Wang Y. Y., Zhang Y. F. Ammonia gas sensor based on aniline reduced graphene oxide // *Adv. Mater. Res.* 2013. N 669. P. 79–84. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.669>
- [96] Huang X. L., Hu N. T., Zhang L. L., Wei L. M., Wei H., Zhang Y. F. The NH<sub>3</sub> sensing properties of gas sensors

- based on aniline reduced graphene oxide // *Synth. Met.* 2013. V. 185. P. 25–30.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.034>
- [97] Пат. RU 2478942 (опубл. 2013). Датчик для определения аммиака.
- [98] *Sysoev V. I., Okotrub A. V., Gusel'nikov A. V., Smirnov D. A., Bulusheva L. G.* In situ XPS observation of selective NO<sub>x</sub> adsorption on the oxygenated graphene films // *Phys. Stat. Solidi B.* 2017. V. 255. N 1. ID 1700267.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.201700267>
- [99] *Zhang S., Zhang D., Sysoev V. I., Sedelnikova O. V., Asanov I. P., Katkov M. V., Song H., Okotrub A. V., Bulusheva L. G., Chen X.* Wrinkled reduced grapheme oxide nanosheets for highly sensitive and easy recoverable NH<sub>3</sub> gas detector // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 46930–46933.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA08811E>
- [100] *Katkov M. V., Sysoev V. I., Gusel'nikov A. V., Asanov I. P., Bulusheva L. G., Okotrub A. V.* A backside fluorine-functionalized graphene layer for ammonia detection // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 444–450.  
<https://doi.org/10.1039/c4cp03552f>
- [101] *Sysoev V. I., Gusel'nikov A. V., Katkov M. V., Asanov I. P., Bulusheva L. G., Okotrub A. V.* Sensor properties of electron beam irradiated fluorinated graphite // *J. Nanophotonics.* 2016. V. 10. P. 012512–012517. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.10.012512>
- [102] *Sysoev V. I., Asanov I. P., Bulusheva L. G., Shubin Yu. V., Okotrub A. V.* Thermally exfoliated fluorinated graphite for NO<sub>2</sub> gas sensing // *Phys. Status Solidi B.* 2016. V. 12. P. 2492–2498.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.201600270>
- [103] *Sysoev V. I., Okotrub A. V., Asanov I. P., Gevko P. N., Bulusheva L. G.* Advantage of graphene fluorination instead of oxygenation for restorable adsorption of gaseous ammonia and nitrogen dioxide // *Carbon.* 2017. V. 118. P. 225–232.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.026>
- [104] *Iqbal N., Afzal A., Cioffi N., Sabbatini L., Torsi L.* NO<sub>x</sub> sensing one- and two-dimensional carbon nanostructures and nanohybrids: Progress and perspectives // *Sens. Actuators B.* 2013. V. 181. P. 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.089>
- [105] *Yoon H. J., Jun D. H., Yang J. H., Zhou Z., Yang S. S., Cheng M. M.-C.* Carbon dioxide sensor using grapheme sheet // *Sens. Actuators B: Chemical.* 2011. V. 157. P. 310–313.  
<http://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.035>
- [106] *Yavari F., Tian Z., Thomas A. V., Ren V., Cheng H.-M., Koratkar N.* High sensitivity gas detection using macroscopic three-dimensional graphene foam networks // *Sci. Rep.* 2011. V. 1. ID 116.  
<http://doi.org/10.1038/srep00166>
- [107] *Лебедев А. А., Лебедев С. П., Новиков С. Н., Давыдов В. Ю., Смирнов А. Н., Литвин Д. П., Макаров Ю. Н., Левицкий В. С.* Сверхчувствительный газовый сенсор на основе графена // *ЖТФ.* 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 15.
- [108] *Sun J., Muruganathan M., Vizuta H.* Room temperature detection of individual molecular physisorption using suspended bilayer grapheme // *Sci. Adv.* 2016. V. 2. N 4. ID E1501518.  
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1501518>
- [109] *Huang X., Leng T., Georgiou T., Abraham J., Nair R. R., Novoselov K. S., Hu Z.* Graphene oxide dielectric permittivity at GHz and its applications for wireless humidity sensing // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. N 43. P. 1–7.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-16886-1>
-