ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С, 2022, том 64, № 1, с. 45–68

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:546.26=162

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ГРАФЕНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ БУДУЩЕГО

© 2022 г. М. В. Гудков[a], Д. Ю. Столярова[b], К. А. Шиянова[a], В. П. Мельников[a,*]

[a] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

[b] Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1г, Россия

*e-mail: mvpchph@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2021 г.
После доработки 06.09.2021 г.
Принята к публикации 22.10.2021 г.

Рассмотрены подходы к получению полимерных композиционных материалов, наполненных графеном и его производными, методы введения графена и его функционализированных форм в полимерные матрицы, а также влияние наполнителей на электрофизические, механические и электрореологические свойства и структуру материалов. Указаны направления развития исследований, которые могут привести к ускорению процесса внедрения полимерных композитов с графеном и производными графена в инновационные продукты мирового уровня и в повседневную жизнь.

DOI: 10.31857/S2308114722010022

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиты с графеном и функционализированными графенами привлекают особое внимание ученых в последнее десятилетие. Для создания композитов чаще всего используют графен, полученный путем восстановления оксида графена. Это связано с тем, что синтез оксида графена достаточно прост и представляет собой окисление графита сильными окислителями в среде концентрированных кислот [1–6]. Оксид графена образует стабильные суспензии в различных полярных растворителях. Такие суспензии устойчивы вследствие оптимального соотношения двух факторов: образования водородных связей между кислородсодержащими группами на поверхности оксида графена и кулоновского отталкивания, обусловленного наличием на графеновой плоскости отрицательного заряда, препятствующего слипанию листов оксида графена в стопки. Использование дисперсий оксида графена делает возможным введение графенового наполнителя в полимерные матрицы через жидкофазные процессы полимеризации, смешения, диспергирования и нанесения на поверхность готового полимера. Восстановление оксида графена в подавляющем большинстве случаев проводят либо термическим, либо химическим способом, воздействуя сильными восстановителями [7–14]. Восстановленный оксид графена является графеном, содержащим структурные дефекты и остаточные кислородсодержащие группы [15]. По этой причине характеристики восстановленного оксида графена значительно хуже, чем у "идеального" графена, который можно получить, например, с помощью химического осаждения из паровой фазы [16, 17] или эпитаксиального роста на различных поверхностях [18–21], однако во многих случаях простота и масштабируемость синтеза являются определяющим фактором. Остаточные кислородсодержащие группы восстановленного оксида графена способствуют образованию ковалентных связей с молекулами полимерной матрицы, обеспечивают протекание обратимых окислительно-восстановительных реакций, обусловливают специфические виды взаимодействия с компонентами композита [22].

Обилие кислородсодержащих групп в структуре оксида графена (гидроксилы, эпоксиды, карбоксилы, карбонилы и т.д.) [23] дает возможность путем различных химических и физических воздействий модифицировать графеновые частицы и контролируемо менять состав их функциональных групп. На сегодняшний день семейство функционализированных графенов включает в себя аминированные, карбонилированные, карбоксилированные, бромированные, фторированные и другие химические производные графена [24, 25]. Такое разнообразие форм позволяет разрабатывать на их основе композиционные ма-

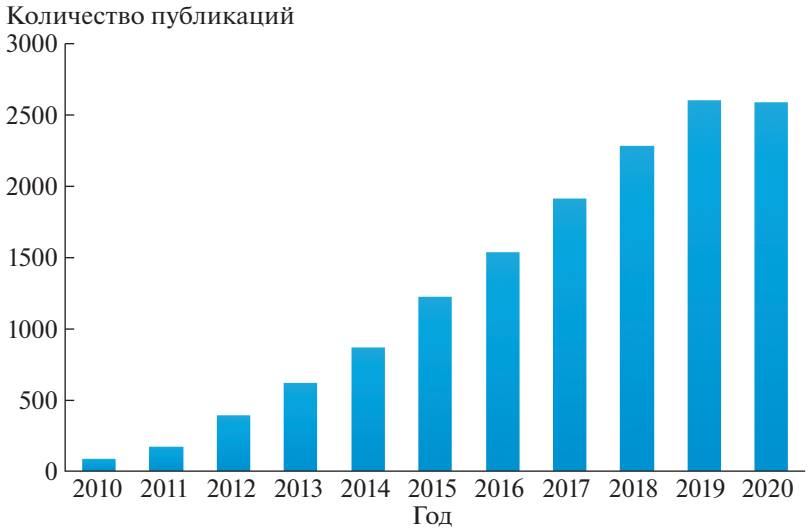

Рис. 1. Ежегодное количество публикаций с 2010 по 2020 год по запросу “Graphene polymer composite” по данным Web of Science. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

териалы с заданным набором электронных, теплофизических, химических и механических свойств.

Количество исследований, посвященных композитам на основе графена, постоянно растет. Так, в последнее время ежегодно публикуют более 2500 работ по данной тематике (рис. 1). Очевидно, что Нобелевская премия по физике, полученная А.К. Геймом и К.С. Новоселовым за передовые опыты с графеном [26, 27], привлекла широкий интерес научного сообщества как к самому графену, так и к материалам на его основе. За последние несколько лет наметился новый виток развития графеновой тематики, связанный с появлением большого количества публикаций о функционализированных графенах [24, 25]. Наполнение полимеров модифицированными графенами позволяет добиться впечатляющих функциональных свойств конечных композитов. Многими исследователями продемонстрировано, что введение даже небольшой добавки графенового компонента в полимерную матрицу может значительно улучшить механические и барьерные свойства материала, существенно повысить электро- и теплопроводность, а также устойчивость к воздействию факторов окружающей среды. Графен и его различные химические производные демонстрируют высокий потенциал для кардинального улучшения свойств полимерных материалов, актуальных для широкого круга инновационных приложений [28–33].

В обзоре описаны основные подходы к получению полимерных композитов с графеном и его производными, приведены примеры взаимосвязи строения композита с его свойствами, очерчены наиболее перспективные на наш взгляд области применения таких материалов, а также обозначены потенциальные возможности развития каждого из направлений. В частности, рассмотрены основные методы улучшения взаимодействия производных графена с полимерной матрицей на молекулярном уровне. Охарактеризовано влияние такого рода взаимодействий на стойкость к механическим воздействиям, структурные особенности и электрофизические свойства полимерных композитов.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ГРАФЕНОМ И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ГРАФЕНОМ

Электропроводность полимерных композитов с графеном и функционализированным графеном

Благодаря своим уникальным электрическим, механическим и тепловым характеристикам графен все чаще используют в различных областях [34], среди которых необходимо выделить сенсоры [35], упрочнение материалов [36], накопление и транспорт электрической энергии [37–39], а также материалы для различных микроэлектронных устройств [40–43]. Одной из важных характеристик использования в этих областях служит электропроводность. Графен – один из наиболее перспективных наполнителей для полимерных композитов, поскольку он имеет высокую электропроводность, большое аспектное соотношение, 2D-размерность и высокую прочность.

При изготовлении композитов обычно стремятся обеспечить равномерное распределение

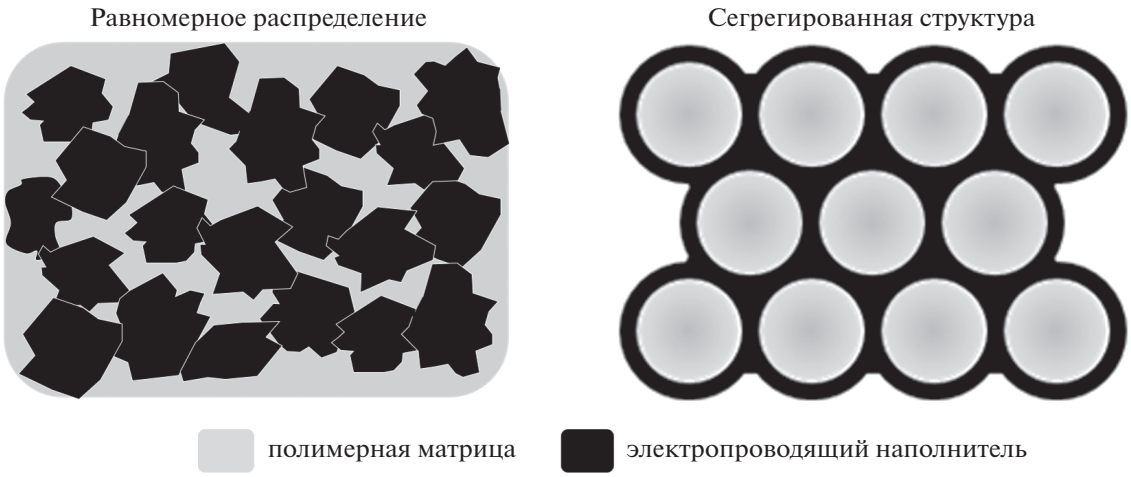

Рис. 2. Схема структуры композитов с равномерным распределением наполнителя и неравномерным распределением, возникающим при формировании сегрегированной структуры.

наполнителя в полимерной матрице. Альтернативой этому является формирование в объеме композита так называемой сегрегированной структуры, в которой наполнитель заведомо неравномерно распределяется в полимерной матрице (рис. 2). При создании сегрегированной структуры электропроводность материала начинает увеличиваться при очень низком (менее 0.1 об. %) содержании наполнителя, что существенно меньше перколяционного порога для композитов с равномерным распределением частиц. Оба подхода встречаются в научной литературе в настоящее время.

Авторы статьи [44] представили простой и эффективный процесс изготовления композита с высокими электрофизическими характеристиками. Наночастицы ПММА были синтезированы полимеризацией на листах восстановленного оксида графена с целью предотвращения агрегации и стекинга графеновых пластин. Полученный продукт был диспергирован в этаноле с порошком сополимера стирол–акрилонитрил. Изготовленный композит представлял собой смесь ПММА и сополимера стирол–акрилонитрил, в которой листы восстановленного оксида графена были локализованы в фазе ПММА. Наличие в фазе ПММА листов графена привело к единой непрерывной структуре, которая способствовала формированию эффективной проводящей сети. Композит (ПММА–восстановленный оксид графена)–сополимер стирол–акрилонитрил продемонстрировал удельную электропроводность до 2.38×10^{-3} См/м.

Композиты графен–полимер с сегрегированной структурой упомянуты в работах [44–51]. В качестве прекурсора графена в рамках описанного подхода практически всегда используют оксид графена, который переводят в графеноподобную форму путем химического (при реакции с восстановителями) или термического воздействия. В работе [52] композиты с сегрегированной структурой получали непосредственно в процессе горячего прессования полимерных частиц с графеновым покрытием. Поскольку существенное изменение промышленного процесса синтеза ПВХ не представляется возможным, был разработан простой и осуществимый в промышленности одностадийный метод получения ПВХ с покрытием из восстановленного оксида графена. При этом восстановленный оксид графена был равномерно распределен на поверхности частиц ПВХ, синтезированных суспензионной полимеризацией. Исходный оксид графена был восстановлен непосредственно в реакторе после полимеризации ПВХ с помощью витамина С. Изготовленный композит с сегрегированной структурой графен–ПВХ имел электропроводность на 13 порядков больше, чем чистый ПВХ, а также существенно более высокие характеристики теплопроводности, термостойкости и огнестойкости. Порог перколяции для композита графен–ПВХ составил всего 0.012 об. %, а предельное значение удельной электропроводности – 1 См/м при содержании восстановленного оксида графена 2 мас. %.

Недостатком описанного подхода является то, что в процессе восстановления оксида графена непосредственно при горячем прессовании высвобождается большое количество газообразных продуктов [53], в том числе CO, что ограничивает применение данного подхода к получению электропроводящих композитов. Кроме того, минимальная температура эффективного восстановления оксид графена (180–250°C [11]) выше температуры начала термоокислительной деструкции большинства полимеров.

В работах [54, 55] порошок сополимера винилиденфторид–тетрафторэтилен (Ф-42) выдерживали в водно-спиртовой дисперсии оксида графена, удаляли из системы жидкую фазу и обрабатывали порошок парами гидразина при комнатной температуре. Это позволяло иммобилизовать частицы оксида графена на поверхности частиц полимерного порошка, переводить последние в электропроводящую форму с помощью восстановления гидразином, а затем прессовать порошок с покрытием в образец требуемой формы и размера при оптимальной для данного полимера температуре. Отсутствие необходимости термообработки при высокой температуре позволяет значительно расширить круг полимеров, которые могут быть использованы в рамках предложенного подхода. Кроме того, было показано, что восстановление оксида графена парами гидразина при комнатной или умеренно высокой температуре (до 100°C) приводит к существенно более высоким значениям электропроводности полимерных композиционных материалов, чем термическое восстановление оксида графена непосредственно в процессе горячего прессования.

В работе [56] предложен эффективный метод синтеза композитов (сополимер акрилонитрил–бутадиен–стирол)–восстановленный оксид графена с использованием латексной технологии. В таких композитах сочетаются высокая проводимость графеновых листов и многочисленные достоинства сополимера акрилонитрил–бутадиен–стирол, включающие термостойкость, химическую стойкость, простоту обработки и вторичной переработки. Было показано, что листы восстановленного оксида графена равномерно покрывают поверхность микросфер сополимера акрилонитрил–бутадиен–стирол и плотно заполняют зазор между соседними микросферами в композите. Сегрегированная проводящая структура была реализована за счет неравномерного распределения восстановленного оксида графена в объеме композита, обеспеченного наличием микросфер сополимера акрилонитрил–бутадиен–стирол, внутренний объем которых недоступен для восстановленного оксида графена. Полученные композиты (сополимер акрилонитрил–бутадиен–стирол)–восстановленный оксид графена продемонстрировали высокую электропроводность (0.09 См/м) с довольно низким порогом перколяции (всего 0.062 об. %).

Полимерные композиты на основе графена были исследованы на предмет возможности их применения в качестве средства для защиты от электромагнитных помех и защиты от обледенения. Так, в работе [49] были изготовлены композиты графен–ПДМС, в которых наполнитель был равномерно распределен в объеме полимерной матрицы. Электрическая проводимость графенового композита составила 10^2 См/м при содержании графена 3.6 об. %. Была измерена скорость нагревания композита графен–ПДМС и показано, что нагревания от комнатной температуры до 200°C происходит за 50 с. Обнаруженная способность композита к быстрому нагреванию была использована для быстрого размораживания наледи на экспериментальной поверхности. Высокая электропроводность и способность к быстрому нагреванию позволяют рассматривать данный композит как материал, пригодный для применения в устройствах защиты от электромагнитных помех и в качестве антиобледенителя.

Очень интересное и важное исследование посвящено созданию высокоэластичного, электропроводящего, иммуномодулирующего криогеля на основе коллагена, сшитого графеном. В его рамках был разработан искусственный нервный канал на основе графена, функционализированного аминогруппами и ковалентно связанного с коллагеном, который применяли для трансплантации стволовых клеток и регенерации нервной ткани [57]. Материал имел удельную электропроводность 0.38 ± 0.02 См/м, модуль упругости до 347 кПа и высокую пористость. Анализ методом спектроскопии комбинационного рассеяния показал увеличение упорядоченности криогеля и сшивку молекул коллагена за счет связей с аминированным графеном. Полученный криогель обладает высоким потенциалом для подавления нейровоспаления, стимулирования миграции и пролиферации нейронных клеток, что критически важно для процесса регенерации спинного мозга.

Была изучена роль оксида графена и восстановленного оксида графена в композитах на основе микро- и нановолоконного каркаса в регулировании поведения нейронных клеток in vitro [58]. В сухом состоянии композит имел электропроводность до 4×10^{-3} См/м, которая возрастала до 3×10^{-2} См/м после гидратации. Такие электроактивные композитные волокнистые каркасы обладают высоким потенциалом для ускорения отклика нервных клеток и могут выступать в качестве универсального поддерживающего субстрата для инженерии нервной ткани.

В настоящее время продолжается разработка новых методов формирования электропроводящих композиционных материалов с различными наполнителями и полимерными матрицами. Основная цель таких работ – создание композита с минимальным содержанием наполнителя, максимальным значением проводимости, высокими физико-механическими характеристиками и устойчивостью к воздействию факторов внешней среды. Часть заслуживающих внимания результатов работ последнего времени приведена в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные значения удельной электропроводности полимерных композитов на основе графена и функционализированного графена

Матрица	Наполнитель	Электропроводность, См/м	Литература
Сверхвысокомолекулярный ПЭ	Графеновые нанопластины, 0.6 об. %	$\sim 10^{-1}$	[46]
Полиэтилен высокой плотности	Графеновые нанопластины, 0.03 об. %	$\sim 10^{-3}$	[47]
Поливинилиденфторид	Термически восстановленный оксид графена, 0.8 об. %	$\sim 10^{-1}$	[48]
Полиметилметакрилат–сополимер стирола и акрилонитрила	Восстановленный оксид графена, 7 мас. %	$\sim 10^{-3}$	[44]
Полидиметилсилоксан	Порошок графена N006-P, 3 об. %	$\sim 10^{2}$	[49]
Полиакриловая кислота	Восстановленный оксид графена, 1.25 об. %	$\sim 10^{-4}$	[50]
Сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена	Восстановленный оксид графена, 0.63 мас. %	0.5	[54]
Поливинилхлорид	Восстановленный оксид графена, 0.48 об. %	0.7	[55]
Коллаген	Амино-функционализированный графен, 0.5 об. %	0.39	[57]
Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола	Восстановленный оксид графена, 1.43 об. %	0.09	[56]
Поливинилхлорид	Восстановленный оксид графена, 2 мас. %	10	[52]
Нановолокна полианилина	Химически модифицированный графен	10^{2}	[59]
Полиэтилентерефталат	Восстановленный оксид графена, 3 об. %	2.11	[60]
Эпоксидная смола	Эпоксифункционализированный графен, 5 об. %	$\sim 10^{-2}$	[61]

Физико-механические свойства полимерных композитов с графеном и функционализированным графеном

Сегодня графен считается самым прочным материалом, в 200 раз превосходящим по прочности сталь. Бездефектный графен имеет модуль Юнга 1000 ГПа и предел прочности на разрыв 130 ГПа [62]. Благодаря своим физико-механическим свойствам графен является многообещающим нанонаполнителем для получения высокоэффективных полимерных композитов. В последние годы все больше исследований посвящено улучшению комплекса механических свойств различных полимерных матриц, наполненных графеном и производными графена [63]. Преимущества использования полимеров во многих областях человеческой деятельности очевидны – это низкая плотность, химическая стойкость, высокие физико-механические характеристики и небольшая стоимость [64–67].

Механические свойства композитов оксид графена–полимер рассмотрены в работе [68]. Для формирования композитов дисперсию оксида графена смешивали с водной эмульсией анионного алифатического ПУ и получали гомогенную водную двухкомпонентную дисперсию. Для восстановления оксида графена к смеси в процессе перемешивания при 80°C в течение 24 ч добавляли раствор гидразина в массовом соотношении 3 : 1. Смесь разливали в плоские формы и сушили до постоянной массы при 50°C в течение 6 ч. При этом получали нанокомпозитные пленки с содержанием графена до 5 мас. %. Нанокомпозиты графен–ПУ показали улучшенные по сравнению с чистым ПУ механические свойства: при содержании восстановленного оксида графена 3 мас. % модуль упругости и прочность у композита оказались выше, чем у ПУ, в 21 и 9 раз соответственно.

В литературе также описаны исследования трибологических свойств композитов графен–полимер. Например, имеются сведения о том, что коэффициент трения композитов на основе сополимера тетрафторэтилена с перфторвинилпропиловым эфиром (фторопласт-50) увеличивается при добавлении графена [69]. Введение частиц графена в полимерную матрицу уменьшает износ композитов и повышает сопротивление к истиранию.

В работе [50] изучено влияние графена на механические свойства гидрогелей на основе полиакриловой кислоты. При введении в гель 1 об. % графена модуль Юнга и прочность на сжатие геля увеличивались с 1.64 до 19.03 МПа и с 0.37 до 6.90 МПа соответственно. Такое значительное изменение характеристик авторы объяснили взаимодействием графеновых листов с полимером и молекулами воды.

В работе [70] синтезировали нанокомпозиты из полипропилена и графена с разной концентрацией наполнителя. Механические свойства композитов оценивали с помощью динамического механического анализа и испытаний на растяже-

ние. Добавление графеновых слоев привело к значительному увеличению модуля Юнга в сочетании с уменьшением предела текучести и удлинения при разрушении. Было обнаружено, что эффективный модуль Юнга графена в нанокомпозитах составляет около 100 ГПа, что соответствует ожидаемому значению.

Авторы работы [71] исследовали влияния добавки углеродных нанотрубок (**УНТ**) и оксида графена на механические свойства полимерных композитов. Для анализа механической прочности композитов, наполненных УНТ и оксидом графена, были разработаны молекулярные модели полимерной матрицы, содержащей одинаковое количество УНТ и листов оксида графена. Результаты расчетов показали, что у композита, наполненного листами графена, модуль Юнга, предел прочности и поверхностная энергия растрескивания выше на 18, 8.7 и 5% соответственно, чем у композита, наполненного УНТ.

Гибкие высоконаполненные токопроводящие полимерные композиты с хорошими механическими свойствами являются перспективными материалами для защиты от электромагнитных помех. В работе [72] были получены гибкие механически прочные композиты полиакрилат–(графен–полидофамин). Графен был модифицирован полидофамином посредством полимеризации in situ. Регулируя pH в процессе формирования пленки, осуществляли переход от электростатического отталкивания к образованию водородных связей между графеном и полидофамином, графеном и полиакрилатом, что позволило улучшить механические свойства материала. При оптимальном значении pH максимальная прочность композита на растяжение оказалась на 137% выше, чем прочность полимерной матрицы. У композита с содержанием наполнителя 20 мас. % эффективность экранирования от электромагнитных помех составляла 58 дБ при толщине композита 0.6 мм, а теплопроводность – 1.68 Вт/м К. Полученная композитная пленка обладает высокой гибкостью и хорошей способностью к рассеиванию тепла, что определяет перспективу применения данного композита для носимых устройств и телекоммуникационных систем.

В работе [73] предложен простой и эффективный подход к приготовлению пленок из полибензоксазола, наполненных фторированным графеном, которые характеризуются низкой диэлектрической проницаемостью и водопоглощением, а также высокой механической прочностью и термической стабильностью. Благодаря добавлению фторированного графена предел прочности композитных пленок (103.5 МПа) на 25% выше, чем у исходного полимера. Композитные пленки имели сверхнизкую диэлектрическую проницаемость, равную 2.02, на частоте 1 МГц. Температура потери 5% массы для данного композита составила 525°С. Сильная гидрофобность фторированного графена привела к снижению водопоглощения пленок с 1 до 0.5%.

В 2017 г. опубликован обширный обзор [74] механических свойств графена и нанокомпозитов на его основе. В нем подробно описаны современные достижения в стратегиях приготовления композитов на основе семейства графеновых материалов, а также тщательно проанализированы возможность применения таких композитов на практике и эффективность армирования графеном.

В обзоре [75] показано, что механическая и термическая устойчивость композитов графен–полимер повышается при добавлении функциональных групп на поверхность графена. Авторы работы [76] сообщают о методе улучшения механических свойств полимера путем введения в него функционализированного восстановленного оксида графена. Функционализированный восстановленный оксид графена синтезировали посредством химической обработки восстановленного оксида графена гидроксидом калия и додецилсульфатом натрия. Композитные пленки функционализированный восстановленный оксид графена–ПВДФ с содержанием функционализированного восстановленного оксида графена 5.66 мас. % были получены из совместной дисперсии функционализированного восстановленного оксида графена и полимера в N-метилпирролидоне. Химическая обработка увеличила количество кислородсодержащих функциональных групп, однако детальный анализ функционального состава в статье, к сожалению, не приведен. Эти функциональные группы, по мнению авторов, помогают обеспечить прочную связь функционализированного восстановленного оксида графена с молекулами ПВДФ, что обусловливает улучшение механических свойств. Эксперименты показали, что модуль упругости у чистого ПВДФ составил около 800 МПа, а у композитной пленки функционализированный восстановленный оксид графена–ПВДФ он равен 2150 МПа, что на 42% выше, чем у пленки восстановленный оксид графена–ПВДФ (1510 МПа).

Несмотря на то, что упрочнение наполненных графеном и функционализированным графеном систем исследовали во множестве работ с различными полимерными матрицами, все еще существует ряд проблем и задач, которые необходимо решить в будущем для крупномасштабного внедрения таких материалов [63]. Следует провести еще достаточно большое количество экспериментальных исследований, чтобы лучше понять, в какой мере применение графена и, особенно, функционализированного графена может способствовать решению задачи упрочнения поли-

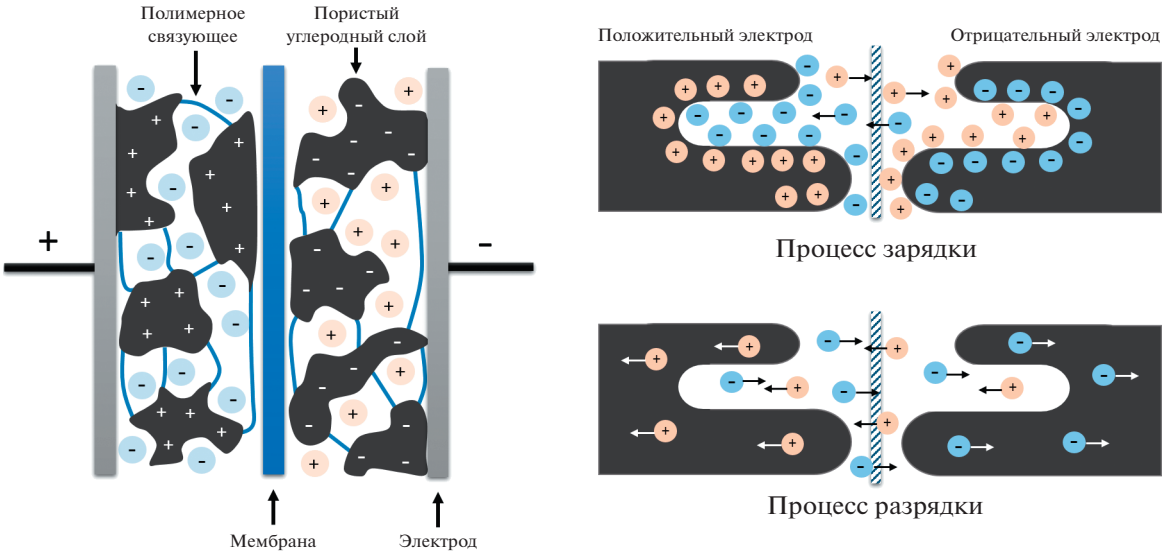

Рис. 3. Схема устройства суперконденсатора и процессов, приводящих к образованию двойного электрического слоя на поверхности электродного материала.

мерных матриц. Также необходимо активное развитие теоретических работ, направленных на выявление механизма разрушения композитов, наполненных графеном и его производными. В частности, нужно изучить распределение напряжений в процессе разрушения, межфазное взаимодействие графен–полимер и совместимость компонентов композита, их роль в повышении прочности полимерной матрицы, влияние графена и производных графена на характер кристаллизации полимерной матрицы и на изменение степени кристалличности под действием нагрузки и во время разрушения. Также нужно оценить роль графена и функционализированного графена в передаче напряжений и предотвращении распространения трещин.

Поскольку графен сам по себе обладает превосходными механическими свойствами [77], а также высокой электропроводностью на уровне 10^4 См/м и большой удельной поверхностью (~2600 м^2/г), он имеет хорошие перспективы использования в качестве электродного материала для суперконденсаторов [78–80].

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ГРАФЕНОМ И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ГРАФЕНОМ

Полимерные композиты с графеном и функционализированным графеном для суперконденсаторов

Полимерные композиты с графеном и его функционализированными формами привлекли особое внимание исследователей как материалы для активных электродных слоев суперконденсаторов, принцип работы которых приведен на рис. 3. Емкость двойного электрического слоя графена составляет около 21 мкФ/см^2 [81], а теоретическая максимальная удельная емкость – ~550 Ф/г. Довольно близкое к этому предсказанию значение было получено авторами работы [82], в которой на поверхности вспененной меди была сформирована трехмерная сетка из восстановленного оксида графена. Удельная емкость суперконденсатора на основе полученного таким способом материала составила 513 Ф/г. Дополнительный прирост емкости может быть обеспечен посредством допирования графена гетероатомами, такими как N, B или S, что связано с изменением распределения заряда на поверхности графеновых плоскостей [83–85].

Наиболее перспективными полимерными матрицами (связующими) для приложений, связанных с транспортом и хранением заряда, являются токопроводящие полимеры, такие как полипиррол, полианилин (**ПАНИ**) и политиофен и их производные. Высокие электропроводность [86] и собственная емкость (до 620 Ф/г для полипиррола [87], 2000 Ф/г для ПАНИ [88] и 485 Ф/г для политиофена [89]) этих полимеров обеспечиваются, так называемой, псевдоемкостью, обусловленной фарадеевскими процессами – обратимыми окислительно-восстановительными реакциями, протекающими при циклах заряд–разряд конденсаторной ячейки на границах раздела электрод–электролит. Наряду с достоинствами проводящие полимеры обладают и рядом недостатков, среди которых низкая стабильность при многократном повторении процессов заряд–разряд, что ограничивает широкое применение

таких полимеров [89]. Высокий уровень деградации полимера при многократном повторении процессов заряд–разряд связан с необратимыми структурными изменениями, вызванными набуханием и усадкой полимера. Имеются исследования, которые показывают, что графен может влиять на конформацию и ориентацию цепей электропроводящих полимеров, в результате чего повышается общая электропроводность и обеспечивается лучшая стабильность при работе суперконденсатора [90]. При создании композитов графен–электропроводящий полимер, удается достичь широкого разнообразия материалов с различной морфологией и с высокой структурной однородностью [91]. Кроме того, использование полимеров вместе с графеном позволяет избежать агрегации и стекинга графеновых слоев, а значит, сокращения удельной поверхности графеновых частиц и снижения необратимых потерь емкости. В результате возрастает эффективность накопления заряда на поверхности электродного материала.

Одним из наиболее распространенных методов создания композитов графен–полимер является введение графена в матрицу без образования химических связей между графеном и полимером. Таким методом удается максимально равномерно распределить графен в полимерной матрице, однако возникающие в композите нековалентные связи графена с молекулами полимера слабые и не могут обеспечить высокую стабильность структуры композита при многократном повторении процессов заряд–разряд. Это в свою очередь приводит к критической потере емкости с течением времени. В последние годы внимание исследователей сосредоточилось на ковалентном связывании полимерных цепей с поверхностью графеновых листов, позволяющем достичь устойчивых характеристик электродного материала. Например, было осуществлено ковалентное связывание длинного алкоксизамещенного политиофена с оксидом графена посредством реакции этерефикации [92]. Электроды на основе такого композита имели хорошие электрохимические свойства. При использовании трехэлектродной ячейки максимальная удельная емкость суперконденсатора составила 971 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Полученные характеристики оказались намного выше таковых для каждого компонента в отдельности и их физической смеси. Исследование стабильности материала при многократном повторении процессов заряд–разряд показало, что суперконденсатор на его основе может сохранять 98% своей начальной емкости после 10000 последовательных циклов заряд–разряд, что свидетельствует о высокой структурной стабильности полученных композитных электродов.

Новый электродный материал был синтезирован путем in situ обработки оксида графена и нановолокон ПАНИ тиолом с небольшой добавкой 3-меркаптопропилтриметоксисилана как прекурсора тиола во время полимеризации в сильнокислой среде [93]. Обработка привела к усилению связывания нановолокон ПАНИ с оксидом графена без нарушения их полисопряжения, а также к восстановлению оксида графена. Тиолированная система имела хорошую редиспергируемость, высокопористую структуру и вдвое большую удельную поверхность, чем нетиолированная. Полученный нанокомпозит обладал существенно более низким сопротивлением переносу заряда и отличными емкостными характеристиками.

Диспергирование оксида графена в кислой среде, содержащей персульфат аммония, с последующим добавлением анилина и его in situ полимеризацией приводит к композиту ПАНИ–(оксид графена–H_2SO_4), имеющему высокую пористость и удельную поверхность [94]. Такой электродный материал демонстрирует большую плотность тока, а также высокую удельную емкость (727 Ф/г) и стабильность при циклах заряд–разряд (потеря составляет всего 4.3% после 5000 циклов). Суперконденсатор симметричной конфигурации на основе композита ПАНИ–(оксид графена–H_2SO_4) обладал высокой производительностью с максимальной плотностью энергии 40 Вт ч/кг и удельной мощностью до 15.3 кВт/кг.

Интересным является подход к получению свободно стоящих волоконных электродов повышенной механической прочности из УНТ и восстановленного оксида графена с помощью осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition) [95]. Волокна были дополнительно покрыты наностержнями ПАНИ, чтобы увеличить их прочность и избежать использования металлических добавок и связующего. В разработанных суперконденсаторах использовали гелевый электролит, который имел рабочий диапазон напряжений 3.2 В, что позволило значительно увеличить плотность энергии. Гравиметрическая плотность энергии устройства составляла 12.9 Вт/кг, а плотность мощности – 1350.3 Вт/кг при плотности тока 1 А/г.

Гибкие электроды становятся одним из важнейших объектов исследований в области накопления энергии. Так, в работе [96] были получены композитные мембраны из допированного серой восстановленного оксида графена, углеродных нанотрубок и ПАНИ, имеющие сэндвич-структуру и предназначенные для использования в качестве автономных электродов в высокоэффективных суперконденсаторах. Сначала путем мягкого гидротермального восстановления и допирования оксида графена в присутствии многослойных

УНТ и Na_2S (в качестве прекурсора серы и высокоэффективного восстановителя) были приготовлены гибкие и прочные композитные пленки с сэндвич-структурой допированного серой восстановленного оксида графена–УНТ. Далее композит формировали путем электроосаждения ПАНИ на пленки допированный серой восстановленный оксид графена–УНТ Композитный мембранный электрод допированный серой восстановленный оксид графена–УНТ–ПАНИ продемонстрировал высокую удельную емкость (812 Ф/г) в 1.0 М водном растворе H_2SO_4, большую скорость заряда и высокую циклическую стабильность для суперконденсатора без токосъемника и связующего. Свойства композитов восстановленный оксид графена–УНТ–ПАНИ, применяемых в качестве электродных материалов суперконденсаторов, подробно изучены в работах [97–100].

Еще одним заслуживающим внимания подходом является супрамолекулярная in situ самоорганизация, которая применялась для получения композитов (восстановленный оксид графена–наноточки)–ПАНИ с использованием β-циклодекстрина в качестве связующего агента [101]. Обладая уникальной структурой, β-циклодекстрин формирует соединения включения с анилином и обеспечивает его in-situ полимеризацию на поверхности оксида графена, в результате чего образуется супрамолекулярная система со слоями оксида графена. В процессе гидротермальной обработки β-циклодекстрин карбонизуют до закрепленных на поверхности восстановленного оксида графена углеродных наноточек. Электрохимические испытания показывают, что нанокомпозит (восстановленный оксид графена–углеродные наноточки)–ПАНИ имеет высокую удельную емкость (до 871.8 Ф/г при плотности тока 0.2 А/г), низкое сопротивление переносу заряда и хорошую деградационную устойчивость (остаточная емкость 72% после 10000 циклов заряд–разряд). Авторы объясняют столь высокие характеристики синергетическим эффектом восстановленного оксида графена, углеродных наноточек и ПАНИ, а также регулярной микроструктурой, в которой эффективная площадь взаимодействия ПАНИ с электролитом увеличена, что обеспечивает быстрый перенос ионов.

В активно развивающейся индустрии портативных и носимых электронных устройств высокопроизводительные суперконденсаторы являются важными источниками энергии. Однако надежность и стабильность суперконденсаторов обычно значительно снижаются при механической деформации и повреждениях во время практического применения. Изготовление эластичных и самовосстанавливающихся электродов попрежнему является сложной, но весьма актуальной задачей. Одна из наиболее интересных разработок в данном направлении – пружины на основе волокна восстановленного оксида графена, предназначенные для использования в качестве электродов для эластичных и самовосстанавливающихся суперконденсаторов [102]. Пружины из волокна восстановленного оксида графена имеют достаточно большую толщину (295 мкм), чтобы обеспечить возможность точного повторного соединения сломанных электродов. Покрытие волоконных пружин внешней оболочкой из эластичного карбоксилированного ПУ позволяет успешно реализовать концепцию эластичного и самовосстанавливающегося суперконденсаторов. Устройство сохраняет 82.4% емкости после растяжения на 100% и 54.2% емкости после третьего восстановления. Эта работа легла в основу стратегии разработки и производства эластичных и самовосстанавливающихся суперконденсаторов для многофункциональных электронных устройств.

Большие усилия предпринимаются для разработки источников электрической энергии для гибкой электроники, в частности, гибких суперконденсаторов. Одним из самых перспективных электродных материалов для таких устройств считают полимерные композиты с графеном. Так, большое количество работ посвящено созданию гибких суперконденсаторов на основе целлюлозы и ее производных. Волокна целлюлозы имеют пористую структуру и высокую механическую прочность [103]. Пористая структура и гидрофильность волокна способствуют хорошему удержанию различных материалов на его поверхности [104]. В то же время на поверхности целлюлозного волокна присутствует большое количество гидроксильных групп, которые обеспечивают возможность осуществления прочного ковалентного связывания с различными функциональными группами [105]. Целлюлоза – диэлектрик, поэтому ее необходимо использовать в сочетании с высокопроводящими материалами. Помимо того, что целлюлоза способна придать суперконденсаторам на ее основе прочность и гибкость, она может выступать в качестве резервуара для электролита. Внутренняя пористость (капиллярный эффект) и наличие гидроксильных групп на поверхности волокна целлюлозы определяют его высокую гигроскопичность. Благодаря таким особенностям целлюлоза поглощает ионы электролита вместе с жидкой фазой, способствуя хорошему контакту между электродным материалом и электролитом и обеспечивая тем самым идеальный канал для диффузии ионов электролита [106]. Также целлюлоза может поддерживать транспорт ионно-парных активных веществ, эффективно снижать внутреннее сопротивление и сопротивление переносу заряда [107].

В работе [108] предложен простой способ изготовления высокопроизводительного гибкого суперконденсатора с использованием композитной пленки на основе целлюлозы, ПАНИ, восстановленного оксида графена и серебряных нанопроволок. Такой материал позволяет достичь емкости 73.4 Ф/г (1.6 Ф/см^2) при скорости разряда 1.1 А/г. Кроме того, суперконденсатор демонстрирует удельную мощность до 468.8 Вт/кг и плотность энергии до 5.1 Вт ч/кг. Гибкость композитной пленки обусловлена связывающим эффектом целлюлозных волокон, а также присутствием в композите серебряных нанопроволок.

Композиционный материал из углеродных нановолокон, допированных азотом, восстановленного оксида графена и бактериальной целлюлозы, предназначенный для изготовления высокопроизводительного механически прочного и гибкого электрода суперконденсатора, был получен в работе [109]. Бактериальная целлюлоза служила поддерживающим субстратом и прекурсором для синтеза нановолокон при карбонизации. Карбонизация позволила получить допированные азотом трехмерные наноструктурированные углеродные композиты и способствовала восстановлению оксида графена. Изготовленный из данного композиционного материала электрод имеет высокую поверхностную емкость (2106 мФ/см^2 в электролите КОН и 2544 мФ/см^2 в электролите H_2SO_4), исключительную стабильность (остаточная емкость ~100% после 20000 циклов заряд–разряд) и высокую прочность на разрыв (40.7 МПа).

Для создания гибких устройств накопления энергии нужна простая и масштабируемая стратегия изготовления высокоэффективных механически прочных эластичных электродов. В связи с этим следует выделить работу [107], где в качестве субстрата для изготовления электрода на основе системы Co_3O_4–графен использовали бактериальную целлюлозу. Бактериальная целлюлоза обеспечивала высокую гибкость (изгиб до 180°), высокую прочность на разрыв (63 МПа), хорошую смачиваемость при формировании свободностоящего электрода суперконденсатора. Гибридный электрод Co_3O_4–графен–бактериальная целлюлоза имел большую поверхностную емкость (12.25 Ф/см^2) очень высокую гравиметрическую емкость (1274.2 Ф/г) и стабильность (сохранение 96.4% емкости после 20000 циклов заряд–разряд).

В качестве связующего для гибких электродов суперконденсаторов применяется также ПВС. Авторы статьи [110] предложили экологически безопасный, простой, эффективный, недорогой и масштабируемый процесс изготовления гибкого электрода из графеновой бумаги и ПВС. Дисперсия графен–ПВС была приготовлена путем расслоения графита в водном растворе ПВС при перемешивании в условиях высокой скорости сдвига. Избыток жидкости упаривали, после чего брали обычный бумажный лист, многократно пропитывали его полученной дисперсией и сушили. Электрод из графеновой бумаги для изготовления полностью твердотельного суперконденсатора был пропитан полимерным электролитом, представляющим собой ПВС, смешанный с ионной жидкостью. Конденсатор с такими электродами демонстрировал значительную удельную емкость (222.96 Ф/г), наряду с сохранением ~60% емкости и кулоновским коэффициентом полезного действия (выходом по току) ~100% после 6000 циклов заряд–разряд. Полимерный электролит имел высокую ионную проводимость (4.63×10^{-2} См/м) вместе с широким диапазоном электрохимической стабильности (5.1 В), весьма привлекательным для применения в реальных устройствах. Уникальная нанопористая проводящая сеть взаимопроникающих компонентов из графена и стабилизированного ПВС обеспечила короткие пути диффузии ионов электролита, что значительно улучшило характеристики суперконденсатора.

В качестве полимерной составляющей для графеновых суперконденсаторов также широко используется ПВДФ, который представляет собой термопластичный фторированный полимер с высокой химической стойкостью, термической стабильностью, хорошими механическими свойствами и исключительно высоким сопротивлением старению. Уникальные свойства этого полимера обусловлены его частично кристаллической структурой [111, 112]. Наличие фтора в структуре ПВДФ придает полимеру полярность, высокую окислительную стойкость, а также способность к набуханию в различных электролитах [113]. Для создания композитов графен–ПВДФ чаще всего осуществляют смешение дисперсии графена или оксида графена с раствором ПВДФ в одинаковых или родственных органических растворителях. Определяющим фактором при таком подходе является соотношение графен : ПВДФ. Недостаток ПВДФ приводит к низкой механической прочности, не соответствующей требованиям, предъявляемым к электродному материалу. Избыток ПВДФ ведет к падению электропроводности композита, что негативно сказывается на способности материала к передаче электрического заряда, а, следовательно, и на емкостных характеристиках суперконденсатора.

Нередко помимо графена в композит вводят дополнительные компоненты, потенциально способные улучшить характеристики устройств на основе композита. Примером этого является работа, где для повышения эффективности электродного материала в систему графен–ПВДФ добавляли MnO_2 [114]. Было обнаружено, что со-

держание графена в композитном связующем оказывает значительное влияние на электрохимическую активность электродов и конденсатора в целом. Максимальная удельная емкость суперконденсатора на основе композита MnO_2–графен–ПВДФ равна 220 Ф/г. Кроме того, суперконденсатор продемонстрировал неплохую стабильность при циклических испытаниях, остаточная удельная емкость составила более 90% от начальной после 1000 циклов заряд–разряд. Улучшенные электрохимические характеристики авторы объясняют пониженным сопротивлением переносу заряда ввиду образования химической связи между графеном и ПВДФ, что обеспечивает эффективный канал переноса электронов с частиц MnO_2.

В ряде исследований показано, что введение в композиты с графеном углеродных наноматериалов в качестве сонаполнителей способствует предотвращению агломерации и стекинга графеновых частиц в композите и тем самым помогает обеспечить высокую электрическую проводимость и улучшить быстродействие и стабильность электродного материала для суперконденсаторов [115, 116]. В работе [117] были синтезированы нанолисты восстановленного оксида графена, допированного азотом. В результате допирования удельная поверхность нанолистов увеличилась с 450 до 633 $м^2$/г. Далее была приготовлена серия нанокомпозитов восстановленный оксид графена, допированный азотом–УНТ. При использовании нанокомпозитов восстановленный оксид графена, допированный азотом–УНТ–ПВДФ–технический углерод в качестве анода и катода в симметричной схеме с водным электролитом 1М КОН удалось достичь средней удельной емкости (227 Ф/г при развертке 20 мВ/с), низкого сопротивления материала (0.98 Ом) и высокой стабильности при циклических испытаниях (87% начальной емкости после 10000 циклов заряд–разряд).

ПТФЭ – еще один тип фторполимера, который также широко применяется для изготовления электродов суперконденсаторов. Это обусловлено низкой реакционной способностью и высокой адгезией ПТФЭ к активным компонентам, например, к графену и оксиду графена. В работе [118] проведено сравнение характеристик симметричных суперконденсаторов, где связующими выступали ПТФЭ и ПВДФ с одинаковым содержанием графена (10 мас. %) и водным электролитом 1М $NaNO_3$. Электрод с матрицей ПВДФ обладал меньшей пористостью, чем электрод с матрицей ПТФЭ. Конденсаторы испытывали при зарядке до 1.6 В. Удельная емкость у суперконденсаторов на основе ПВДФ составила 104 Ф/г, а у конденсатора на основе ПТФЭ – 116 Ф/г. Показано, что увеличению удельной емкости устройства способствовала высокоразвитая микропористая структура суперконденсатора с ПТФЭ.

Однако гидрофобность и изолирующие свойства ПТФЭ препятствуют диффузии ионов электролита в микропоры и могут привести к снижению проводимости электрода. При увеличении удельного сопротивления электрода уменьшаются плотность энергии и удельная емкость суперконденсатора [119].

Поливинилпирролидон (**ПВП**) рассматривают как экологически чистую альтернативу ПВДФ и ПТФЭ. Наиболее важные преимущества использования ПВП в роли связующего для электродов суперконденсатора заключаются в том, что он нетоксичен, растворим в этаноле, подходит для нанесения покрытий методом распыления непосредственно на токосъемник, в качестве которого может выступать, например, алюминиевая фольга. Сравнение ПВП с ПТФЭ или ПВДФ показывает, что объем пор в электродных материалах на основе ПВП значительно больше и, следовательно, доступная для ионов электролита удельная поверхность также больше [120].

По мере роста производства суперконденсаторов увеличивается потребность в вододиспергируемых и экологически чистых полимерных связующих для изготовления графеновых электродов с высокой емкостью, длительным сроком службы и большой гибкостью. В работе [121] исследованы четыре различных связующих в отношении их влияния на структурные и электрохимические характеристики тонкопленочных электродов на основе восстановленного оксида графена. Связующими были ПВДФ, ПТФЭ, коммерческое проводящее и вододиспергируемое связующее Eletrodag (состоящее из ПВП, технического углерода, графита и других добавок) и двухкомпонентное эластомерное связующее на водной основе (карбоксиметилцеллюлоза–бутадиенстирольный каучук). Электрод на основе восстановленного оксида графена со связующим Eletrodag имел наибольшую емкость (103 Ф/г при развертке 10 мВ/с) при низком внутреннем сопротивлении как в водных, так и в органических электролитах. В свою очередь восстановленный оксид графена, связанный эластомерным связующим, показал превосходную стабильность при циклических испытаниях (сохранение емкости 95.1% после 10000 циклов), низкое сопротивление переносу заряда и низкое время релаксации в водном электролите. Также было обнаружено, что связующие с высокой проводимостью и улучшенной совместимостью с электролитом могут облегчать процесс диффузии ионов внутри пористой структуры электродов, что приводит к более качественной частотной характеристике и лучшим емкостным свойствам.

По-прежнему остается проблемой найти материал, который имеет большое количество органических групп для фарадеевских реакций, препятствует стекингу пластин графена, снижению их удельной поверхности и тем самым обеспечивает высокую емкость двойного электрического слоя. Кроме того, материал должен обладать способностью к ковалентному связыванию со слоями графена для обеспечения стабильности композита в циклах заряд–разряд. Наиболее перспективным кандидатом на эту роль являются полимерные точки, поскольку они могут удовлетворить указанным выше требованиям. Обычно полимерные точки представляют собой сшитые полимеры, полученные из линейных полимеров или мономеров [122]. Подобно углеродным или графеновым наноточкам [123] полимерные точки имеют небольшой размер (около 10 нм), содержат большое количество функциональных групп на поверхности и хорошо диспергируются во многих растворителях [124]. Функциональные группы полимерных точек не только способны вступать в обратимые окислительно-восстановительные реакции, внося существенный вклад в общую емкость суперконденсатора за счет высокой псевдоемкости, но также могут ковалентно связывать полимерные точки с графеном [125, 126]. Более того, благодаря нанометровым размерам полимерные точки являются превосходными спейсерами (разделителями слоев) для материалов на основе графена, делающими пространство между графеновыми слоями доступным для ионов электролита. Наконец, полимерные точки могут оказать положительное влияние на морфологию электродных материалов суперконденсатора за счет своего размера и регулярности роста на поверхности графеновых листов, а также на удельную поверхность за счет предотвращения стекинга графена, что значительно улучшит электрохимические характеристики. Однако работ об использовании полимерных точек в материалах для электродов суперконденсатора пока сравнительно мало, и, по-видимому, необходимо провести еще большое количество фундаментальных исследований в этом направлении, чтобы полимерные точки нашли свое применение в реальном производстве суперконденсаторов.

Более детальную информацию о применении полимерных композитов с графеном для суперконденсаторов можно найти в обзорах [127–130].

“Умные” материалы на основе композитов с графеном и функционализированным графеном

В настоящее время наблюдается очевидный рост интереса к материалам, способным изменять свои физические и химические свойства в ответ на воздействия внешней среды, аналогично живым организмам. Получившие название “умные/интеллектуальные” материалы, такие системы стали предметом интенсивных исследований, что обусловлено их настраиваемой структурой и контролируемыми в широких пределах функциональными характеристиками. Количество научных работ за последние 10 лет по запросу “stimuli responsive materials” выросло более чем в 2 раза: в 2000–2010 годах насчитывалось около 107 тысяч публикаций, а в 2011–2021 годах – уже 230 тысяч (данные Google Scholar). Путем комбинирования различных полимерных матриц и наполнителей (наноразмерных оксидов металлов, алюмосиликатов, аллотропных форм углерода и т.д.) были получены структуры с желаемым откликом для применения в электронике, технической бионике, энергетике, робототехнике и сенсорике [131–135]. Активно изучается возможность использования “умных” композитов в качестве чувствительных элементов и рабочих тел во многих устройствах: высокочувствительных газовых [136, 137] и механических сенсорах [138–141], электродах суперконденсаторов, аккумуляторах, биотопливных элементах и других электрохимических устройствах [142–145], системах экспресс тестирования, в том числе медицинского назначения [146–148], в качестве рабочих тел демпферов [149], заслонок и исполнительных устройств, в элементах движения простой и мягкой робототехники [150–153], а также в тактильных дисплеях и датчиках [154–156].

Производные графена, такие как оксид графена и другие функционализированные формы графена, ввиду своих уникальных электрофизических, магнитных, механических, оптических и термических свойств, а также высокой биосовместимости являются весьма привлекательными наполнителями для создания “умных” материалов. Благодаря двумерной структуре с толщиной всего в один атом углерода, развитой поверхности и функционализации органическими группами [157] производные графена способны реагировать даже на чрезвычайно малые химические или физические изменения в их окружении [158–160]. Как результат, композиты, наполненные данным классом наноматериалов, способны демонстрировать отклик на широкий спектр внешних воздействий, включая электрические и магнитные поля, тепловое, механическое или оптическое возбуждение.

В зависимости от наполнителя и типа внешнего воздействия “умные” композиционные материалы можно разделить на множество категорий: термо-, фото-, pH-, механо-, магнито-, электрочувствительные композиты и т.д. Например, в работе [161] из двуслойного композита восстановленного оксида графена и сшитого ПДМС был изготовлен мягкий плавающий в воде робот, имитирующий движения рыбы. С помощью инфракрасного лазера исполнительный элемент ди-

станционно локально нагревали, за 3.4 с происходила неравномерная деформация материала, в результате чего робот был способен отклонять свой "хвост" на 1.5 мм для передвижения в воде. В работе [162] был приготовлен трехкомпонентный композит, быстро восстанавливающий свою форму под действием переменного магнитного поля. Для получения композита наночастицы Fe_3O_4 равномерно распределяли на стенках трехмерного каркаса из листов восстановленного оксида графена, модифицированного ацетилацетонатом железа (III), после чего каркас встраивали в полиуретановую матрицу. Для восстановления формы изделия ферромагнитные частицы, иммобилизованные в материале, удаленно нагревали внешним магнитным полем, при этом каркас из графена обеспечивал распределение тепла по композиту, а также увеличивал скорость срабатывания и механическую жесткость всей конструкции.

В другом исследовании сульфированный оксид графена использовали для повышения эффективности катодного процесса в биотопливном элементе [163]. Электрод из сульфированного оксида графена в комбинации с диоксидом титана и ПАНИ имел высокий катодный ток (–0.46 мА), причем сам материал электрода выступал в роли катализатора катодного процесса восстановления кислорода до воды. Следует отметить, что повышение эффективности катодного процесса в биотопливном элементе приводит к увеличению его электрической мощности в целом. Авторы провели сравнение своего электрода с рядом других, в том числе с электродами на основе композитов с функционализированным оксидом графена или платиной, и показали, что биотопливный элемент с катодом из сульфированного оксида графена генерирует наибольшую электрическую мощность.

Материалы на основе графена могут быть использованы не только как компонент катода, но и как компонент анода. Так, в работе [164] представлен анод, выполненный из композита хитозана, восстановленного оксида графена, ферритина и ПАНИ. Биокатализатором в нем служил фермент глюкозооксидаза. Авторы продемонстрировали стабильную генерацию электричества в течение семи дней, причем плотность тока достигала 3.5 мА/см^2.

Отдельно необходимо отметить применение производных графена в качестве наполнителя для создания "умных" жидкостей. Суспензии, которые в отсутствие внешнего электрического или магнитного поля ведут себя как ньютоновские жидкости, а в присутствии таких полей – как вязкопластичные бингамовские жидкости, являются неотъемлемой частью мира "умных" материалов. Суспензии, приобретающие упругие свойства в ответ на приложенное электрическое или магнитное поле, называют электрореологическими или магнитореологическими жидкостями соответственно [165–168].

Классические электрореологические жидкости представляют собой суспензии полупроводниковых или легко поляризуемых частиц в жидких диэлектрических средах (силиконовых, минеральных, пищевых маслах и т.д.). Поляризационные процессы, инициированные внешним электрическим полем, приводят к ориентации частиц наполнителя вдоль силовых линий поля и формированию фибриллярных (колончатых) структур, препятствующих течению жидкости. Схематическое изображение принципа работы электрореологических жидкостей приведено на рис. 4. Изменение реологических характеристик (появление предела текучести, многократное возрастание динамической вязкости и т.д.), возникающее в электрореологических жидкостях, называют электрореологическим эффектом. Поляризацию объясняют различными механизмами транспорта носителей заряда, в частности, перемещением электронов, диполей, атомов или дипольными взаимодействиями на межфазных границах. Для оценки электростатической силы, вызванной внешним электрическим полем, на основе механизма электростатической поляризации было предложено множество моделей [169]. В основе идеализированной диэлектрической теории лежит предположение о том, что электрореологические жидкости состоят из твердых сферических монодисперсных частиц, взвешенных в ньютоновской жидкости, причем обе фазы считаются незаряженными и непроводящими. Таким образом, основной причиной появления электростатических сил считается разница между диэлектрическими проницаемостями наполнителя и среды-носителя [170]. В 1992 г. L.C. Davis [171] показал, что в электростатических или низкочастотных полях электрическая проводимость дисперсной фазы также играет существенную роль в возникновении электрореологического эффекта. Им была предложена модель, в которой динамический предел текучести τ_y квадратично зависит от напряженности электрического поля E: $\tau_y \propto E^2$. Такую модель поведения жидкости называют "поляризационной" [172].

На практике сильное электростатическое взаимодействие частиц наполнителя, которое приводит к желаемому повышению предела текучести, зачастую неразрывно связано с высокой проводимостью дисперсной фазы. Если по фибриллярным структурам, выстроенным наполнителем в электрореологических жидкостях, начинает идти ток, то возникает короткое замыкание, разница потенциалов падает и электрореологический эффект исчезает. Рабочий диапазон

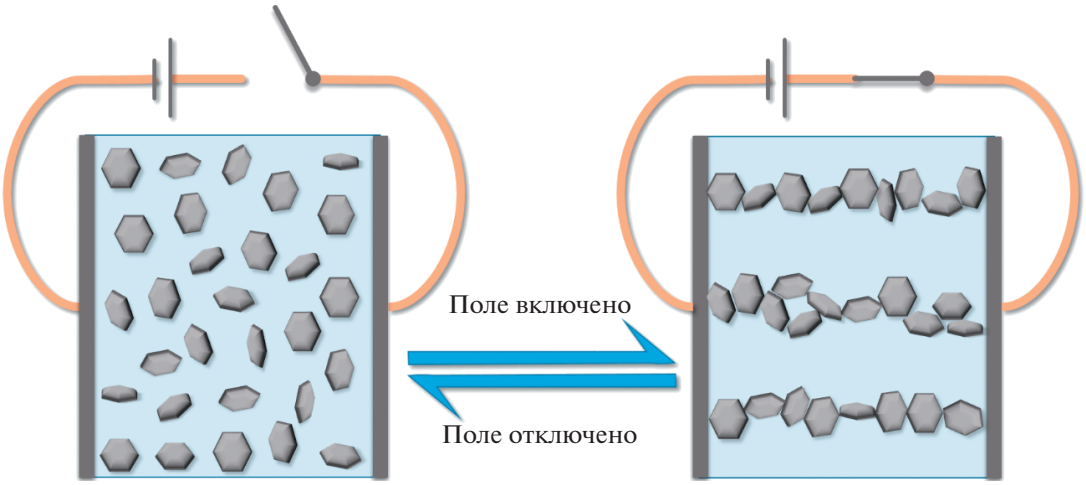

Рис. 4. Схематическое изображение принципа работы электрореологических жидкостей.

напряженностей внешнего электрического поля для той или иной жидкости зависит от электрофизических характеристик дисперсионной среды и наполнителя. Не менее важными являются химическая природа частиц дисперсной фазы, их морфология, физические и механические характеристики [171, 173–178].

Позже были разработаны жидкости с гигантским электрореологическим откликом [179], у которых зависимость предела текучести от напряженности электрического поля линейная: $\tau_y \propto E$; модель, в которой $\tau_y \propto E^n$, где $n \leq 1.5$ обычно называют моделью "проводимости". Дисперсной фазой в разработанной суспензии были наноразмерные сферические частицы $BaTiO(C_2O_4)_2$, покрытые мочевиной (NH_2CONH_2), – частицы ядро-оболочка. Такое строение частиц позволило достичь существенно более высоких пределов текучести, не наблюдаемых ранее в электрореологических жидкостях. Однако для объяснения гигантского электрореологического отклика понадобилась новая теория, в связи с чем был предложен механизм насыщенной поляризации. За счет оболочки из тонких поверхностных слоев молекул с высоким дипольным моментом под действием внешнего электрического поля в зоне контакта между частицами возникают сильные дипольные взаимодействия. Кроме того, между частицами наполнителя и молекулами дисперсионной среды происходит образование водородных связей [50]. Таким образом, формирование электрореологического эффекта обусловлено дипольным взаимодействием, поляризацией зарядов на частицах и проводимостью частиц, разницей диэлектрических проницаемостей компонентов, возникновением водородных связей между частицами и средой, а также эффектами смачиваемости частиц [180–182].

Благодаря быстрому (происходящему за миллисекунды) обратимому и воспроизводимому переходу из жидкого состояния в упругое под действием электрического поля электрореологические жидкости на основе производных графена могут найти широкое применение во многих промышленных и исследовательских устройствах. В настоящее время "умные" жидкости являются популярным рабочим телом в демпферах [183, 184], исполнительных устройствах [185], тактильных дисплеях [155, 156], микрофлюидике [186, 187], элементах сцепления и тормоза [188], в мягкой робототехнике [189, 190].

Графен и функционализированный графен в электрореологических жидкостях

На сегодняшний день, исследовано множество видов дисперсных фаз для электрореологических жидкостей: оксиды металлов [191], алюмосиликаты [192], углеродные материалы [193], органические вещества и полимеры [194–196]. Большое внимание уделено проводящим полимерам, таким как ПАНИ [197, 198], полипиррол [199], поли-*пара*-фенилен [176], полииндол [200], политиофен (например, поли (3,4-этилендиокситиофен)) [201] и их производным, обладающим π-сопряженной системой и электропроводящей природой [202]. Последние два десятилетия особо популярными электрореологическими наполнителями являются разнообразные комбинации всех перечисленных выше веществ – частицы из неорганических и органических композиционных материалов [203, 204]. Поскольку гигантский электрореологический отклик наблюдали на системах, наполненных частицами со структурой ядро–оболочка, композиты на основе функционализированного графена могут привлечь широкий интерес различных исследовательских групп.

Производные графена могут выступать как основа (ядро) [205, 206], и как наносимое покрытие (оболочка) [207–209]. Далее мы более подробно рассмотрим эту группу углеродных наполнителей.

В графите sp^2-гибридизованные атомы углерода графеновой решетки формируют делокализованную систему π-связей, вследствие чего электроны могут свободно перемещаться вдоль слоя, наделяя графен (единичный лист графита) высокой электропроводностью. Проводящая природа делает графен в чистом виде непригодным в качестве наполнителя для электрореологической жидкости. Однако окисление графита, например, методом Хаммерса, позволяет получать самую распространенную форму функционализированного графена – оксид графена [210–212]. В результате окисления графеновой плоскости сопряженная структура π-связей разрушается, что приводит к появлению запрещенной зоны шириной до 5 эВ и снижению проводимости оксида графена [213]. W.L. Zhang с соавторами [214] показали, что плотность и электрическая проводимость оксида графена в данном случае может составлять 1.78 г/см^3 и 6.02×10^{-8} См/м соответственно. Кроме того, кислородсодержащие группы на поверхности оксида графена придают ему большую поляризуемость, что уже позволяет использовать такую форму функционализированного графена в качестве наполнителя для электрореологических систем [215, 216]. Суспензия оксида графена в силиконовом масле (ПДМС) с концентрацией наполнителя 5 мас. % (2.77 об. %) демонстрирует слабый электрореологический эффект (около 30 Па при 2.5 кВ/мм), что предположительно связано с гибкостью листов оксида графена и сформированных ими в поле колончатых структур. Изменение способов окисления, диспергации или концентрации оксида графена в жидком диэлектрике приводит к усилению электрореологического эффекта [209, 210].

Поскольку оксид графена и функционализированный графен имеют большое количество кислородсодержащих и других реакционноспособных групп, они обладают хорошей диспергируемостью и седиментационной устойчивостью в воде и в органических растворителях, а также высокой химической активностью. Последнее свойство, с одной стороны, позволяет дополнительно модифицировать функционализированный графен органическими молекулами, а с другой, – получать на их основе частицы неорганических и полимерных композитов с заданной морфологией и большим электрореологическим откликом. Например, M. Il'cikova с соавторами [217] прививали на поверхность оксида графена функциональные группы сульфобетаина (**ОГ-СБ**), карбоксибетаина (**ОГ-КБ**) и сложного эфира карбоксибетаина (**ОГ-ЭКБ**). Полученными частицами функционализированного графена наполняли ПДМС и исследовали электрореологические характеристики суспензий (с содержанием функционализированного графита 5 мас. %). Суспензии **ОГ-ЭКБ** проявляли наиболее высокий предел текучести (97 Па при напряженности внешнего электрического поля 3 кВ/мм); для оксида графена, ОГ-СБ и ОГ-КБ предел текучести составил 40, 63 и 78 соответственно. Диэлектрическая спектроскопия показала, что суспензия ОГ-ЭКБ имела также наиболее высокую диэлектрическую проницаемость и наименьшее время релаксации среди всех образцов, включая немодифицированный оксид графена.

Широкое распространение получили неорганические композитные частицы, которые используют преимущества высокого характеристического отношения и хороших механических и электрофизических свойств функционализированного графена. Y. Dong с коллегами [218] изготовили многослойные анизометричные частицы на основе проводящих листов графена, каждый из которых был покрыт слоистым двойным гидроксидом Mg и Al. Это позволило получить хорошо изолированную частицу с высокой диэлектрической проницаемостью для наполнения электрореологической жидкости. Суспензия с концентрацией пластинчатого композита 10 мас. % в отсутствие поля демонстрировала динамический предел текучести в 68 Па, а под действием внешнего электрического поля 2 кВ/мм – около 980 Па, что в 14 раз выше исходного значения. В работе [219] сообщили о создании "умной" жидкости, наполненной неорганическим композитом Fe_3O_4–SiO_2–оксид графена в концентрации 25 об. %, которая имела отклик на электрическое и магнитное поле одновременно. Однако пределы текучести под воздействием внешнего электрического поля в 3 кВ/мм и магнитного поля 0.2 Тл составили всего 21.3 Па.

Рассматривая полимерные нанокомпозиты оксида графена, в первую очередь стоит отметить, что существуют различные способы их получения: физическая адсорбция полимера на оксид графена, полимеризация мономера в растворе в присутствии оксида графена (in situ), эмульсионная полимеризация Пикеринга с использованием листов графена в качестве твердой стабилизирующей оболочки и другие. Присутствие кислородсодержащих групп приводит к формированию отрицательного заряда на оксиде графена, что позволяет катионам мономера полимеризоваться на его поверхности и образовывать покрытие благодаря электростатическому взаимодействию. В частности, это может происходить с помощью π-π-стэкинга между бензольными кольцами полимера и графенового листа. Кроме того, гидроксильные группы листа оксида графена перед по-

крытием полимером можно подвергнуть, например, силанизации для последующей прививки соответствующих функциональных групп.

На сегодняшний день исследовано множество нанокомпозитов функционализированного оксида графена с проводящими полимерами [220, 221]. Некоторые композиционные наполнители могут сочетать в себе преимущества контролируемой проводимости полимера с диэлектрическими свойствами и высокой седиментационной устойчивостью оксида графена. Для разработки эффективных дисперсных фаз электрореологических жидкостей широко применяют композиты ПАНИ [175, 222, 223].

Обстоятельную работу провела группа J. Yin [224], которая изготовила анизометричные частицы наполнителя ядро–оболочка четырех типов: частицы оксид графена–ПАНИ, представляющие собой оксид графена с синтезированным на его поверхности ПАНИ, обработанный аммиаком; частицы восстановленного оксида графена с ПАНИ, представляющие собой восстановленный оксид графена, также покрытый ПАНИ и обработанный гидразином для восстановления оксида графена; частицы чистого ПАНИ, обработанные гидразином по той же схеме, что и образец восстановленный оксид графена–ПАНИ, и частицы ПАНИ, обработанные аммиаком по схеме для образца оксид графена–ПАНИ. Частицы каждого типа вводили в ПДМС (в концентрации 5 об. %), и исследовали свойства приготовленных суспензий. Несмотря на то, что пластинки нанокомпозитов восстановленный оксид графена–ПАНИ и оксид графена–ПАНИ имеют одинаковую морфологию и свойства оболочки, оказалось, что ядро из проводящего восстановленного оксида графена обеспечивает большие интенсивность и скорость межфазной поляризации наполнителя, чем ядро из непроводящего оксида графена. Электрореологические испытания суспензий в постоянном внешнем электрическом поле показали, что электрореологический эффект у обоих композитов значительно выше, чем у частиц ПАНИ, подготовленных перечисленными способами. Однако при воздействии переменных электрических полей электрореологический эффект суспензии оксид графена–ПАНИ понижается и становится близким к таковому у образцов, наполненных частицами чистого ПАНИ, тогда как у суспензии восстановленный оксид графена–ПАНИ эффект еще больше увеличивается. Методами диэлектрического анализа и оптической микроскопии было установлено, что в усилении электрореологического эффекта нанокомпозита оксид графена–ПАНИ главную роль играет анизотропия, а для образца с ядром из восстановленного оксида графена важное значение имеют и анизотропная морфология, и усиленная поляризация за счет высокой проводимости ядра. Таким образом показано, что анизометричные нанокомпозиты ядро–оболочка на основе восстановленного оксида графена обладают высоким электрореологическим откликом на постоянное и переменное внешнее электрическое поле. Этот результат может служить ориентиром при разработке высокоэффективных электрореологических наполнителей для практических инженерных приложений, сочетающих преимущества проводящего ядра из внешнего электрического поля и оболочек из проводящих полимеров. Однако проводимость таких наполнителей может быть довольно высока, что ограничивает рабочий диапазон напряженностей внешнего электрического поля для их суспензий.

Помимо ПАНИ исследованы некоторые сополимеры на основе анилина и производные ПАНИ. Например, в работе [225] был получен нанокомпозит оксида графена и N-замещенного ионного сополимера на основе анилина. По сравнению с ПАНИ данный нанокомпозит обладает более низкой проводимостью вследствие нарушения электронного сопряжения в основной цепи, что важно для применения в качестве наполнителя электрореологических жидкостей материалов, так как позволяет избежать короткого замыкания при исследовании в полях высокого напряжения. При напряженности поля 5 кВ/мм динамический предел текучести суспензии на основе 10 мас. % нанокмпозита составил 700 Па (при 3 кВ/мм около 200 Па), что делает возможным применение суспензии, например в демпферах.

В работе K. Zhang [226] оксид графена функционализировали *пара*-фенилендиамином, а затем методом межфазной полимеризации на продукт прививали ПАНИ. Получившиеся частицы нанокомпозита (оксид графена–*пара*-фенилендиамин)–ПАНИ имели анизометричную форму с щупальцеподобными образованиями из ПАНИ, которую авторы назвали “медузообразной”. Суспензия нанокомпозита имела лучшую седиментационную устойчивость по сравнению с суспензией волокон ПАНИ (за 96 ч наблюдения коэффициент седиментационной устойчивости составил 85 и 54% соответственно). Однако предел текучести суспензии нанокомпозита с концентрацией 5.7 мас. % (8 об. %) при напряженности поля 3 кВ/мм составил менее 27 Па, что является низким показателем с точки зрения практического применения в крупноразмерных устройствах, но подходит для микрофлюидики.

Частицы функционализированного графена, покрытые непроводящими полимерами, вызывают не меньший интерес исследователей [227, 228]. В исследовании M. Zygo с соавторами [229] на поверхности оксида графена методом поверхностно-инициированной радикальной полимеризации с переносом атома были выращены по-

лиметилметакрилаты различного строения с контролируемой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Использование контролируемой радикальной полимеризации позволило одновременно восстановить оксид графена до степени, подходящей для электрореологических систем. Оксид графена был модифицирован поли-н-бутилметакрилатом (ПБМА), полиглицидилметакрилатом, поли(2-триметилсилилоксиэтил)метакрилатом и ПММА. Как показали электрореологические испытания, предел текучести суспензий (с концентрацией 5 мас. %) возрастал в ряду чистый оксид графена < < ПММА < ПБМА < полиглицидилметакрилат < < поли(2-триметилсилилоксиэтил)метакрилат, составляя 40, 68, 79, 110 и 200 Па при внешнем электрическом поле 2.5 кВ/мм, что соответствует модели "проводимости". Было установлено, что помимо регулируемого восстановления оксида графена при его модификации можно контролировать проводимость всего композита, а дипольный момент боковых групп привитых полимерных цепей играет важную роль в электрореологическом отклике системы. Совместимость функционализированного графена с ПДМС была изучена путем измерения краевого угла смачивания и вязкости в режиме устойчивого сдвига, а также седиментационным анализом. Все методы продемонстрировали одну и ту же тенденцию, подтверждающую лучшую совместимость композиции оксид графена–поли(2-триметилсилилоксиэтил)метакрилат, обусловленную сходством его структуры с дисперсионной средой на основе силикона. Совместимость обеспечила высокую диспергируемость частиц функционализированного графена в ПДМС, а также улучшила перераспределение тепла в суспензии. Было обнаружено, что композит также обладал чувствительностью к видимому свету с длиной волны 627 нм (интенсивность источника 6 мВт); он мог обратимо "пластифицировать" окружающую полимерную матрицу, давая усадку на 7, 9, 11, 19 и 30 мкм соответственно, что очень многообещающе и не наблюдалось ранее в системах на основе ПДМС при аналогичных условиях тестирования. Данное исследование подтвердило, что модификация графена позволяет адаптировать его поверхность для достижения наилучшей совместимости со средой-носителем и получения желаемых конечных свойств электрореологической жидкости, при этом благодаря особой природе графена можно получить дополнительные функциональные возможности композита.

Диэлектрические свойства наполнителя играют определяющую роль в эффективности электрореологической жидкости. Материал наполнителя должен обладать низкой электропроводностью (желательно ниже 10^{-8} См/м для предотвращения электрического пробоя). Формированию стабильной структуры фибрилл под действием электрического поля способствует большая величина поляризации и малое время поляризации. Тем не менее в некоторых случаях при большой величине поляризации малое время поляризации не приводит к высокому электрореологическому эффекту. Следовательно, анализ таких параметров, как величина и время поляризации, диэлектрические проводимость и проницаемость не всегда позволяет предсказать эффективность электрореологической жидкости, поэтому необходимо учитывать влияние других факторов, таких как морфология, размер и характеристики поверхности частиц.

Таким образом, наполнитель на основе функционализированного графена для высокоэффективной электрореологической жидкости с высокой седиментационной стабильностью должен удовлетворять следующим требованиям: частицы наполнителя должны обладать высоким характеристическим отношением (пластины, волокна, трубки, асимметричные частицы неправильной формы); они должны иметь малые размеры, низкую плотность (близкую к плотности дисперсионной среды), высокоразвитую шероховатую поверхность и агрегативную устойчивость. Высокая концентрация наполнителя может способствовать повышению электрореологического отклика и седиментационной стабильности, однако увеличивает вязкость суспензии в отсутствие внешнего электрического поля, что не всегда допустимо.

Несмотря на достигнутые успехи в разработке "умных" жидкостей на основе композитов, наполненных функционализированным графеном, в этой области все еще существуют трудности и вызовы. Было продемонстрировано, что оксид графена можно эффективно применять в качестве основы для формирования электрореологической жидкости с низкими концентрациями наполнителя [214, 230]. Однако оксид графена характеризуется высокой нестабильностью кислородсодержащих групп, состав которых может изменяться в широких пределах при воздействии незначительного нагревания, основных и кислотных сред и т.д. Это неизбежно вызывает нежелательное увеличение электропроводности оксида графена и снижение электрореологического отклика системы [180, 231]. Чтобы преодолеть указанные недостатки, можно использовать более стабильные производные графена, такие как фторированный графен [232], а также проводить интенсивную функционализацию оксида графена более стабильными и поляризуемыми сульфоэфирными и нитратными группами. С этой целью также изучают возможности модификации оксида графена и других производных графена различными олигомерами и полимерами, такими как ПАНИ, ПММА, ПДМС и другие [135, 153, 221].

По-прежнему не до конца ясна взаимосвязь структуры и свойств композиционных материалов, понимание которой необходимо для создания наполнителей со сложной структурой (многослойной, ядро–оболочка, трехмерной и т.д.), четко контролируемым откликом или мультичувствительностью. Следовательно, разработка новых способов получения и функционализации графена открывает перспективы для создания эффективных электрореологических жидкостей, способных реагировать на множественные стимулы одновременно, для повышения гибкости управления, функциональности и надежности устройств на их основе.

Применение полимерных композитов с графеном и функционализированным графеном в других областях

Композиты графен–полимер могут использоваться как материалы с антибактериальными свойствами. Для этого был разработан целый спектр нанокомпозитов на основе графена и полимерных матриц, среди которых ПВС [233], полиэтиленимин [234], полимолочная кислота [235], хитозан [236], поли-*L*-лизин [237] и поли-N-винилкарбазол [238] и другие. Нанокомпозиты для дезинфекции, обладающие повышенной антимикробной активностью, были также изготовлены на основе полимеров, наполненных функционализованными графеновыми материалами [239]. Композитная пленка оксид графена–поли-N-винилкарбазол показала исключительную токсичность для бактерий и очень низкую цитотоксичность для клеток млекопитающих [240]. Также были синтезированы композиты графен–хитозан [241] и оксид графена–полигуанидин [242], которые имели высокую антимикробную активность. Подробные сведения о свойствах и применениях антибактериальных композитов графен–полимер представлены в обзоре [243].

Наряду с разработкой антимикробных композитов все более актуальной задачей становится снижение влияния электромагнитного излучения, что связано с распространением и миниатюризацией различных, в том числе носимых, электронных устройств. Целью разработки материалов для экранирования электромагнитных помех является достижение совместимости различных активных компонентов элементной базы электронных устройств. Полимерные композиты с графеном были предложены в качестве замены материалов для защиты от электромагнитных помех на основе металлов из-за их низкой стоимости, устойчивости к коррозии, легкости, универсальности и простоте обработки, а также широкой полосе пропускания. Композиты с графеном можно применять в качестве покрытия или даже дополнительно встраивать в армированную волокном полимерную композитную систему [244]. Можно ожидать, что композиты для защиты от электромагнитных помех на основе графена заменят металлические материалы в портативных устройствах [245], системах защиты от ударов молнии [246], системах радиолокационного обеспечения [247].

Наземные, водные и воздушные транспортные средства все больше полагаются на электронные средства связи и управления. Распространение электронного оборудования, несомненно, приведет к увеличению разнообразия материалов для защиты от электромагнитных помех. Универсальность углеродных композитов позволяет создавать новую структуру, морфологию и дизайн таких материалов. Сюда входят пены на основе графена [248–251], которые могут иметь высокую эффективность поглощения при меньшем весе благодаря пористой структуре и возникающих в такой структуре множественных отражений. Использование композитов, наполненных графеном, открывает возможность для обеспечения гораздо более широкого диапазона электромагнитной совместимости [252].

Интенсивный прогресс информационных технологий увеличивает потребность в разработке материалов для поглощения микроволн, отвечающих общему набору требований: тонкий, легкий и прочный [253]. В последние несколько лет графен рассматривают как один из наиболее перспективных материалов для поглощения микроволн ввиду его уникальных свойств. Поскольку в характеристиках таких материалов ключевую роль играет структура поглотителя, попытки создать эффективные поглотители микроволнового излучения привели к созданию трехмерных структур из графена – аэрогелей. Аэрогели характеризуются высокой пористостью, большой удельной поверхностью, отличными механическими свойствами, а также возможностью обратимой деформации, малым весом и устойчивостью к агрегации графеновых листов. Например, композиты в виде аэрогеля из графеновых нанопластин и вспененного поликарбоната продемонстрировали эффективность защиты от электромагнитных помех до 39 дБ см^3/г [254]. Несмотря на то, что оксид графена можно легко диспергировать в различных полимерных матрицах, а композиты на его основе обладают сильным поглощением, некоторые полимеры имеют довольно низкую собственную эффективность микроволнового поглощения. Полипиррол представляет большой интерес для поглощения микроволн благодаря его легкости, высокой электропроводности и хорошим физико-химическим свойствам [255]. Аэрогель на основе графена и наностержней полипиррола был изготовлен путем одностадийного восстановления этилендиамина и процесса самосборки [256]. Наностержни

полипиррола уменьшают агрегацию графеновых листов, повышают механическую прочность аэрогелей и увеличивают эффективность поглощения микроволн, регулируя диэлектрическую проницаемость аэрогеля. Коэффициент поглощения микроволн у такого материала составил –51.12 дБ на частоте 6.4 ГГц, а эффективная полоса поглощения – 5.88 ГГц при толщине 3 мм. В работе [257] полидофамин служит восстанавливающим агентом и источником азота для допирования графена, а азот в свою очередь вызывает поляризацию графеновых пен при поглощении микроволн. Также была изготовлена серия аэрогелей на основе композита восстановленный оксид графена–целлюлозные нановолокна. Это было сделано с помощью простого подхода, который заключался в смешении компонентов с помощью шаровой мельницы, химическом восстановлении оксида графена и последующей лиофильной сушке образца [258]. Регулируя соотношение восстановленный оксид графена : нановолокна целлюлозы и микроструктуру получаемых аэрогелей, удалось добиться величины поглощения –40.64 дБ и эффективной полосы поглощения 7.72 ГГц при толщине 2.5 мм.

Композиты графен–полимер также являются перспективными материалами для применения в других областях, таких как антикоррозионные покрытия, очистка воды, аддитивные технологии, барьерные материалы. Свойства таких материалов и подходы их к созданию подробно рассмотрены в обзорах [259–263].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре обобщены достижения последнего десятилетия по разработке полимерных композитов с графеном и функционализированным графеном. В частности, рассмотрены новые методы формирования подобных материалов, подходы к улучшению взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя, методы распределения наполнителя в матрице, способы придания таким материалам новых эксплуатационных свойств. Наличие функциональных групп на графеновой плоскости позволяет осуществлять ковалентное связывание графеновых частиц с полимерной матрицей, усиливая тем самым адгезию между ними и полимером, расширять набор подходов к введению наполнителя в полимер, изменять электрофизические свойства композитов, придавать материалу способность к участию в обратимых окислительно-восстановительных реакциях.

Несмотря на большие успехи в области создания полимерных композитов, все еще остается ряд проблем, которые необходимо решить. Во-первых, существует необходимость разработки подходов к предотвращению агрегации графеновых частиц в матрице, поскольку их вклад в характеристики композитов максимален при однородном распределении частиц в монослойной форме. Во-вторых, нужно уделить внимание изучению фундаментальных аспектов формирования заданной морфологии композитов, научиться управлять этими процессами, что необходимо для разработки материалов со сложной структурой (многослойная, ядро–оболочка, трехмерная и т.д.). В-третьих, следует развивать и разрабатывать новые методы синтеза функционализированных графенов, а также оптимизировать подходы к их введению в полимерную матрицу. Успешное решение перечисленных проблем позволит получить новый класс композитов, способных повысить гибкость управления, функциональность и надежность устройств на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-13-50455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brodie B.S.* // Philos. Trans. R. Soc. London. 1859. V. 149. P. 249.
2. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
3. *Kovtyukhova N.I.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 3. P. 771.
4. *Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M.* // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4806.
5. *Chandra S., Sahu S., Pramanik P.* // Mater. Sci. Eng. B. 2010. V. 167. № 3. P. 133.
6. *Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Rabchinskii M.K., Sokura L.A., Stolyarova D.Yu., Baidakova M.V., Shashkin D.P., Trofimuk A.D., Smirnov D.A., Komarov I.A., Timofeeva V.A., Melnikov V.P.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 4. P. 915.
7. *Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H.M.* // Carbon. 2010. V. 48. № 15. P. 4466.
8. *Shin H.J., Kim K.K., Benayad A., Yoon S.M., Park H.K., Jung I.S., Jin M.H., Jeong H.K., Kim J.M., Choi J.Y., Lee Y.H.* // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. № 12. P. 1987.
9. *Moon I.K., Lee J., Ruoff R.S., Lee H.* // Nat. Commun. 2010. V. 1. № 1. P. 73.
10. *Gudkov M.V., Bazhenov S.L., Bekhli L.S., Mel'nikov V.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. № 5. P. 860.
11. *Gudkov M.V., Gorenberg A.Y., Shchegolikhin A.N., Shashkin D.P., Mel'nikov V.P.* // Dokl. Phys. Chem. 2018. V. 478. № 1. P. 11.
12. *Wu Z.-S., Ren W., Gao L., Liu B., Jiang C., Cheng H.M.* // Carbon. 2009. V. 47. № 2. P. 493.
13. *McAllister M.J., Li J.L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D.L., Car R., Prud'homme R.K., Aksay I.A.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 18. P. 4396.
14. *Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.B.T., Ruoff R.S.* // Carbon . 2007. V. 45. № 7. P. 1558.

15. *Pei S., Cheng H.-M.* // Carbon. 2012. V. 50. № 9. P. 3210.
16. *Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L., Ruoff R.S.* // Science. 2009. V. 324. № 5932. P. 1312.
17. *Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y.I., Kim Y.-J., Kim K.S., Özyilmaz B., Ahn J.-H., Hong B.H., Iijima S.* // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. № 8. P. 574.
18. *Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Röhrl J., Rotenberg E., Schmid A.K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T.* // Nat. Mater. 2009. V. 8. № 3. P. 203.
19. *Terai M., Hasegawa N., Okusawa M., Otani S., Oshima C.* // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 130–132. P. 876.
20. *Coraux J., N 'Diaye A.T., Busse C., Michely T.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 2. P. 565.
21. *Sutter P.W., Flege J.I., Sutter E.A.* // Nat. Mater. 2008. V. 7. № 5. P. 406.
22. *Hu K., Kulkarni D.D., Choi I., Tsukruk V.V.* // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. № 11. P. 1934.
23. *Cai W., Piner R.D., Stadermann F.J., Park S., Shaibat M.A., Ishii Y., Yang D., Velamakanni A., An S.J., Stoller M., An J., Chen D., Ruoff R.S.* // Science. 2008. V. 321. № 5897. P. 1815.
24. *Sturala J., Luxa J., Pumera M., Sofer Z.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 23. P. 5992.
25. *Dasari B.L., Nouri J.M., Brabazon D., Naher S.* // Energy. 2017. V. 140. P. 766.
26. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D.E., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
27. *Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005. V. 102. № 30. P. 10451.
28. *Hu K., Gupta M.K., Kulkarni D.D., Tsukruk V.V.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 16. P. 2301.
29. *Britnell L., Ribeiro R.M., Eckmann A., Jalil R., Belle B.D., Mishchenko A., Kim Y.-J., Gorbachev R.V., Georgiou T., Morozov S.V., Grigorenko A.N., Geim A.K., Casiraghi C., Castro Neto A.H., Novoselov K.S.* // Science . 2013. V. 340. № 6138. P. 1311.
30. *Kim K.S., Zhao Y., Jang H., Lee S.Y., Kim J.M., Kim K.S., Hong B.H.* // Nature. 2009. V. 457. № 7230. P. 706.
31. *Rabchinskii M.K., Varezhnikov A.S., Sysoev V.V., Solomatin M.A., Ryzhkov S.A., Baidakova M.V., Stolyarova D.Yu., Shnitov V.V., Pavlov S.I., Kirilenko D.A., Shvidchenko A.V., Lobanova E.Yu., Gudkov M.V., Smirnov D.A., Kislenko V.A., Pavlov S.V., Kislenko S.A., Struchkov N.S., Bobrinetskiy I.I., Emelianov A.V., Liang P., Liu Z., Brunkov P.N.* // Carbon. 2021. V. 172. P. 236.
32. *Tetsuka H., Asahi R., Nagoya A., Okamoto K., Tajima I., Ohta R., Okamoto A.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 39. P. 5333.
33. *El-Kady M.F., Kaner R.B.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. № 1. P. 1475.
34. *Brennan B., Spencer S.J., Belsey N.A., Faris T., Cronin H., Silva S.R.P., Sainsbury T., Gilmore I.S., Stoeva Z., Pollard A.J.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 403. P. 403.
35. *Smith A.D., Elgammal K., Niklaus F., Delin A., Fischer A.C., Vaziri S., Forsberg F., Råsander M., Hugosson H., Bergqvist L., Schröder S., Kataria S., Östling M., Lemme M.C.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 45. P. 19099.
36. *Samorì P., Kinloch I.A., Feng X., Palermo V.* // 2D Mater. 2015. V. 2. № 3. P. 030205.
37. *Si W., Wu X., Zhou J., Guo F., Zhuo S., Cui H., Xing W.* // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. № 1. P. 247.
38. *Shan H., Xiong D., Li X., Sun Y., Yan B., Li D., Lawes S., Cui Y., Sun X.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 364. P. 651.
39. *Xue Y., Zhu L., Chen H., Qu J., Dai L.* // Carbon. 2015. V. 92. P. 305.
40. *Robinson J.T., Zalalutdinov M., Baldwin J.W., Snow E.S., Wei Z., Sheehan P., Houston B.H.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 10. P. 3441.
41. *Lin S., Lu Y., Xu J., Feng S., Li J.* // Nano Energy. 2017. V. 40. P. 122.
42. *Torrisi F., Carey T.* // Nano Today. 2018. V. 23. P. 73.
43. *Bondavalli P.* // Graphene and Related Nanomaterials. Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 157.
44. *Oh H., Kim Y., Kim J.* // Org. Electron. 2020. V. 85. P. 105877.
45. *Grunlan J.C., Mehrabi A.R., Bannon M.V., Bahr J.L.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 2. P. 150.
46. *Pang H., Chen T., Zhang G., Zeng B., Li Z.M.* // Mater. Lett. 2010. V. 64. № 20. P. 2226.
47. *Du J., Zhao L., Zeng Y., Zhang L., Li F., Liu P., Liu C.* // Carbon. 2011. V. 49. № 4. P. 1094.
48. *Li M., Gao C., Hu H., Zhao Z.* // Carbon. 2013. V. 65. P. 371.
49. *Ha J.-H., Hong S.-K., Ryu J.-K., Bae J., Park S.-H.* // Polymers (Basel). 2019. V. 11. № 12. P. 2101.
50. *Alam A., Meng Q., Shi G., Arabi S., Ma J., Zhao N., Kuan H.C.* // Compos. Sci. Technol. 2016. V. 127. P. 119.
51. *Liu X., Zou Q., Wang T., Zhang L.* // Nano. 2018. V. 13. № 3. P. 1850033.
52. *Wang L., Wei X., Wang G., Zhao S., Cui J., Gao A., Zhang G., Yan Y.* // Compos. B. 2020. V. 185. P. 107775.
53. *Gudkov M.V., Melnikov V.P.* // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2016. P. 244.
54. *Gudkov M.V., Ryvkina N.G., Gorenberg A.Ya., Melnikov V.P.* // Dokl. Phys. Chem. 2016. V. 466. № 1. P. 1.
55. *Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Gorenberg A.Ya., Rabchinskii M.K., Smirnov D.A., Shapetina M.A., Gurinovich T.D., Goncharuk G.P., Kirilenko D.A., Bazhenov S.L., Melnikov V.P.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 39. P. 25148.
56. *Gao A., Zhao F., Wang F., Zhang G., Zhao S., Cui J., Yan Y.* // Compos. A. 2019. V. 122. P. 1.
57. *Agarwal G., Kumar N., Srivastava A.* // Mater. Sci. Eng. C. 2021. V. 118. P. 111518.
58. *Magaz A., Li X., Gough J.E., Blaker J.J.* // Mater. Sci. Eng. C. 2021. V. 119. P. 111632.
59. *Wu Q., Xu Y., Yao Z., Liu A., Shi G.* // ACS Nano. 2010. V. 4. № 4. P. 1963.
60. *Zhang H.B., Zheng W.G., Yan Q., Yang Y., Wang J.W., Lu Z.H., Ji G.Y., Yu Z.Z.* // Polymer (Guildf). 2010. V. 51. № 5. P. 1191.

61. *Zhao S., Chang H., Chen S., Cui J., Yan Y.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 300.
62. *Zhang X., Zheng J., Ma Z.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 538. P. 012001.
63. *Wang J., Jin X., Li C., Wang W., Wu H., Guo S.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 370. P. 831.
64. *Laftah W.A., Hashim S., Ibrahim A.N.* // Polym. Plast. Technol. Eng. 2011. V. 50. № 14. P. 1475.
65. *Boiko Y.M., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Radovanova E.I.* // Colloid Polym. Sci. 2018. V. 296. № 10. P. 1651.
66. *Boiko Y.M., Marikhin V.A., Moskalyuk O.A., Myasnikova L.P., Tsobkallo E.S.* // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. № 7. P. 707.
67. *Boiko Y.M., Marikhin V.A., Moskalyuk O.A., Myasnikova L.P.* // Phys. Solid State. 2020. V. 62. № 4. P. 676.
68. *Yousefi N., Gudarzi M.M., Zheng Q., Lin X., Shen X., Jia J., Sharif F., Kim J.K.* // Compos. A. 2013. V. 49. P. 42.
69. *Zhang W., Zuo H., Zhang X., Wang J., Guo L., Peng X.* // Polymers (Basel). 2018. V. 10. № 7. P. 700.
70. *Ahmad S.R., Xue C., Young R.J.* // Mater. Sci. Eng. B. 2017. V. 216. P. 2.
71. *Li Y., Wang S., Wang Q., Xing M.* // Compos. B. 2018. V. 133. P. 35.
72. *Wei L., Ma J., Zhang W., Bai S.L., Ren Y., Zhang L., Wu Y., Qin J.* // Carbon. 2021. V. 181. P. 212.
73. *Yu Z., Wu S., Li C., Xiao Y., Zheng L., Liu J., Zhang B.* // Compos. A. 2021. V. 145. P. 106387.
74. *Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J.* // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 75.
75. *Kumar A., Sharma K., Dixit A.R.* // Carbon Lett. 2021. V. 31. № 2. P. 149.
76. *Luo C., Shi C., Yu C., Fu Q., Pan C.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. V. 18. № 10. P. 7203.
77. *Hashemi R., Weng G.J.* // Carbon. 2016. V. 96. P. 474.
78. *Shulga Y.M., Baskakov S.A., Kabachkov E.N., Baskakova Y.V., Dremova N.N., Koplak O.V., Lobach A.S., Parkhomenko Yu.N., Kazakov V.A., Tameev A.R., Michtchenko A.* // Langmuir. 2020. V. 36. № 30. P. 8680.
79. *Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Lobach A.S., Kabachkov E.N., Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Shulga N.Y., Nefedkin S.I., Kumar Y., Michtchenko A.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 730. P. 88.
80. *Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Lyskov N.V., Dremova N.N., Shul'ga Y.M.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 10. P. 1966.
81. *Xia J., Chen F., Li J., Tao N.* // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. № 8. P. 505.
82. *Dey R.S., Hjuler H.A., Chi Q.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 12. P. 6324.
83. *Ji L., Meduri P., Agubra V., Xiao X., Alcoutlabi M.* // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 16.
84. *Peng Z., Ye R., Mann J.A., Zakhidov D., Li Y., Smalley P.R., Lin J., Tour J.M.* // ACS Nano. 2015. V. 9. № 6. P. 5868.
85. *Mahmood N., Zhang C., Yin H., Hou Y.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 1. P. 15.
86. *Worfolk B.J., Andrews S.C., Park S., Reinspach J., Liu N., Toney M.F., Mannsfeld S.C.B., Bao Z.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 2015. V. 112. № 46. P. 14138.
87. *Zhao J., Wu J., Li B., Du W., Huang Q., Zheng M., Xue H., Pang H.* // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2016. V. 26. № 3. P. 237.
88. *Li H., Wang J., Chu Q., Wang Z., Zhang F., Wang S.* // J. Power Sources. 2009. V. 190. № 2. P. 578.
89. *Kim B.C., Hong J.Y., Wallace G.G., Park H.S.* // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. № 22. P. 1500959.
90. *Kim M., Lee C., Jang J.* // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. № 17. P. 2489.
91. *Zhang J., Zhao X.S.* // ChemSusChem. 2012. V. 5. № 5. P. 818.
92. *Li Y., Zhou M., Wang Y., Pan Q., Gong Q., Xia Z., Li Y.* // Carbon. 2019. V. 147. P. 519.
93. *Farid M., Basha M.A.F., Zak A.H., Khedr M.H.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 300. P. 1.
94. *Tabrizi A.G., Arsalani N., Mohammadi A., Ghadimi L.S., Ahadzadeh I., Namazi H.* // Electrochim. Acta. 2018. V. 265. P. 379.
95. *Adusei P.K., Kanakaraj S.N., Gbordzoe S., Johnson K., DeArmond D., Hsieh Y.Y., Fang Y., Mishra S., Phan N., Alvarez N.T., Shanov V.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 312. P. 411.
96. *Liu D., Du P., Wei W., Wang H., Wang Q., Liu P.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 233. P. 201.
97. *Jin L.-N., Shao F., Jin C., Zhang J.-N., Liu P., Guo M.-X., Bian S.-W.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 249. P. 387.
98. *Xiong C., Li T., Zhu Y., Zhao T., Dang A., Li H., Ji X., Shang Y., Khan M.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 695. P. 1248.
99. *Liu P., Yan J., Gao X., Huang Y., Zhang Y.* // Electrochim. Acta. 2018. V. 272. P. 77.
100. *Li R., Xu H., Fu R., Tan W., Qin Y., Tao Y., Kong Y.* // React. Funct. Polym. 2018. V. 125. P. 101.
101. *Li S., Gao A., Yi F., Shu D., Cheng H., Zhou X., He Ch., Zeng D., Zhang F.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 297. P. 1094.
102. *Wang S., Liu N., Su J., Li L., Long F., Zou Z., Jiang X., Gao Y.* // ACS Nano. 2017. V. 11. № 2. P. 2066.
103. *Zhang H., Nie S., Qin C., Wang S.* // Ind. Crops Prod. 2019. V. 128. P. 338.
104. *Zhang K., Zhang Y., Yan D., Zhang C., Nie S.* // Cellulose. 2018. V. 25. № 9. P. 5049.
105. *Li E., Liu R., Huang S., Mei J., Xu J., Yuan G.* // Synth. Met. 2017. V. 226. P. 104.
106. *Gui Z., Zhu H., Gillette E., Han X., Rubloff G.W., Hu L., Lee S.B.* // ACS Nano. 2013. V. 7. № 7. P. 6037.
107. *Liu R., Ma L., Huang S., Mei J., Li E., Yuan G.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 50. P. 28480.
108. *Khosrozadeh A., Ali Darabi M., Xing M., Wang Q.* // J. Nanotechnol. Eng. Med. 2015. V. 6. № 1.
109. *Ma L., Liu R., Niu H., Xing L., Liu L., Huang Y.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 49. P. 33608.
110. *Khanam Z., Liu J., Song S.* // Electrochim. Acta. 2020. V. 363. P. 137208.
111. *Kang G., Cao Y.* // J. Membr. Sci. 2014. V. 463. P. 145.
112. *Holmes-Siedle A.G., Wilson P.D., Verrall A.P.* // Mater. Des. 1983. V. 4. № 6. P. 910.
113. *Zhu Z.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. P. 8270.

114. *Dong J., Wang Z., Kang X.* // Colloids Surf. A . 2016. V. 489. P. 282.
115. *Park S., Kim S.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 89. P. 516.
116. *Jäckel N., Weingarth D., Zeiger M., Aslan M., Grobelsek I., Presser V.* // J. Power Sources. 2014. V. 272. P. 1122.
117. *Yang C.C., Tsai M.H., Huang C.W., Yen P.J., Pan C.C., Wu W.W., Wei K.H., Dung L.R., Tseng T.Y.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. № 8. P. 5366.
118. *Abbas Q., Pajak D., Frąckowiak E., Béguin F.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 140. P. 132.
119. *Kim S., Myles T.D., Kunz H.R., Kwak D., Wang Y., Maric R.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 177. P. 190.
120. *Aslan M., Weingarth D., Jäckel N., Atchison J.S., Grobelsek I., Presser V.* // J. Power Sources. 2014. V. 266. P. 374.
121. *Song B., Wu F., Zhu Y., Hou Z., Moon K.S., Wong C.P.* // Electrochim. Acta. 2018. V. 267. P. 213.
122. *Zhu S., Song Y., Zhao X., Shao J., Zhang J., Yang B.* // Nano Res. 2015. V. 8. № 2. P. 355.
123. *Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Rabchinskii M.K., Shvidchenko A.V., Baidakova M.V., Kirilenko D.A., Koniakhin S.V., Shnitov V.V., Sokolov V.V., Brunkov P.N., Dideikin A.T., Sgibnev Y.M., Mironov L.Yu., Smirnov D.A., Vul' A.Ya., Golubev V.G.* // Nanoscale. 2018. V. 10. № 27. P. 13223.
124. *Zhu S., Song Y., Shao J., Zhao X., Yang B.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2015. V. 54. № 49. P. 14626.
125. *Samadaei F., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H., Banaei M.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 88. P. 71835.
126. *Luo H., Liu Z., Chao L., Wu X., Lei X., Chang Z., Sun X.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 7. P. 3667.
127. *Shen F., Pankratov D., Chi Q.* // Curr. Opin. Electrochem. 2017. V. 4. № 1. P. 133.
128. *Xing J., Tao P., Wu Z., Xing C., Liao X., Nie S.* // Carbohydr. Polym. 2019. V. 207. P. 447.
129. *Balli B., Şavk A., Şen F.* // Nanocarbon and its Composites. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 123.
130. *Bokhari S.W., Siddique A.H., Sherrell P.C., Yue X., Karumbaiah K.M., Wei S., Ellis A.V., Gao W.* // Energy Reports. 2020. V. 6. P. 2768.
131. *Gotovtsev P.* // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 11. P. 3990.
132. *Gotovtsev P.M., Parunova Y.M., Antipova C.G., Badranova G.U., Grigoriev T.E., Boljshin D.S., Vishnevskaya M.V., Konov E.A., Lukanina K.I., Chvalun S.N., Reshetilov A.N.* // Macro, Micro, and Nano-Biosensors. Cham: Springer Int. Publ., 2021. P. 399.
133. *Guo F., Guo Z.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 43. P. 36623.
134. *Wei M. Gao Y., Li X., Serpe M.J.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. № 1. P. 127.
135. *Shi Y., Chen Z.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 44. P. 11817.
136. *Sahu P.K., Pandey R.K., Dwivedi R., Mishra V.N., Prakash R.* // Sci. Rep. Springer, 2020. V. 10. № 1. P. 1.
137. *Zamiri G., Haseeb A.S.M.A.* // Materials (Basel). 2020. V. 13. № 15.
138. *Boland C.S., Khan U., Ryan G., Barwich S., Charifou R., Harvey A., Backes C., Li Zh., Ferreira M.S., Möbius M.E., Young R.J., Coleman J.N.* // Science. 2016. V. 354. № 6317. P. 1257.
139. *Zhang L., Li H., Lai X., Gao T., Yang J., Zeng X.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 48. P. 41784.
140. *Zhang L., Li H., Lai X., Gao T., Zeng X.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 39. P. 44360.
141. *Huang C.B., Witomska S., Aliprandi A., Stoeckel M.A., Bonini M., Ciesielski A., Samorì P.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 1. P. 1804600.
142. *Gotovtsev P.M., Badranova G.U., Zubavichus Y.V., Chumakov N.K., Antipova C.G., Kamyshinsky R.A., Presniakov M.Yu., Tokaev K.V., Grigoriev T.E.* // Heliyon. 2019. V. 5. № 9.
143. *Ren H., Tian H., Gardner C.L., Ren T.L., Chae J.* // Nanoscale. 2016. V. 8. № 6. P. 3539.
144. *He Z., Liu J., Qiao Y., Li C.M., Tan T.T.Y.* // Nano Lett. 2012. V. 12. № 9. P. 4738.
145. *Chabot V., Higgins D., Yu A., Xiao X., Chen Z., Zhang J.* // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 5. P. 1564.
146. *Chou P.C., Lin F.P., Hsu H.L., Chang C.J., Lu C.H., Chen J.K.* // ACS Sensors. 2020. V. 5. № 3. P. 665.
147. *Kedambaimoole V., Kumar N., Shirhatti V., Nuthalapati S., Kumar S., Nayak M.M., Sen P., Akinwande D., Rajanna K.* // Adv. Electron. Mater. 2021. V. 7. № 4. P. 2001214.
148. *Oh J.S., Choi S.B.* // J. King Saud Univ.-Sci. King Saud University. 2017. V. 29. № 4. P. 390.
149. *Niu C., Dong X., Qi M.* // Soft Matter. 2017. V. 13. № 32. P. 5409.
150. *Zatopa A., Walker S., Menguc Y.* // Soft Robot. 2018. V. 5. № 3. P. 258.
151. *Chertovich A.V., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // Macromol. Mater. Eng. 2010. V. 295. № 4. P. 336.
152. *Molchanov V.S., Stepanov G.V., Vasiliev V.G., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R., Xu Z.D., Guo Y.Q* // Macromol. Mater. Eng. 2014. V. 299. № 9. P. 1116.
153. *Hines L., Petersen K., Lum G.Z., Sitti M.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 13.
154. *Mazursky A., Koo J.H., Yang T.H.* // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2019. V. 30. № 17. P. 2521.
155. *Liu Y., Davidson R., Taylor P.* // Smart Mater. Struct. 2005. V. 14. № 6. P. 1563.
156. *Chouvardas V.G., Miliou A.N., Hatalis M.K.T* // Displays. 2008. V. 29. № 3. P. 185.
157. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D.E., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
158. *Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S.* // Nat. Mater. 2007. V. 6. № 9. P. 652.
159. *Rabchinskii M.K., Varezhnikov A.S., Sysoev V.V., Solomatin M.A., Ryzhkov S.A., Baidakova M.V., Stolyarova D.Yu., Shnitov V.V., Pavlov S.S., Kirilenko D.A., Shvidchenko A.V., Lobanova E.Yu., Gudkov M.V., Smirnov D.A., Kislenko V.A., Pavlov S.V., Kislenko S.A., Struchkov N.S., Brunkov P.N.* // Carbon. 2021. V. 172. P. 236.
160. *Rabchinskii M.K., Ryzhkov S.A., Kirilenko D.A., Ulin N.V., Baidakova M.V., Shnitov V.V., Pavlov S.I, Chumakov R.G., Stolyarova D.Yu., Besedina N.A.,*

Shvidchenko A.V., Potorochin D.V., Roth F., Smirnov D.A., Gudkov M.V., Brzhezinskaya M., Lebedev O.I., Melnikov V.P., Brunkov P.N. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 6902.

161. *Jiang W., Niu D., Liu H., Wang C., Zhao T., Yin L., Shi Y., Chen B., Ding Y., Lu B.* // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. № 48. P. 7598.
162. *Lee S.H., Jung J.H., Oh I.K.* // Small. 2014. V. 10. № 19. P. 3880.
163. *Papiya F., Pattanayak P., Kumar V., Das S., Kundu P.P.* // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 108. P. 110498.
164. *Haque S., Nasar A., Rahman M.M.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1.
165. *Kumar J.S., Paul P.S., Raghunathan G., Alex D.G.* // Int. J. Mech. Mater. Eng. 2019. V. 14. № 1.
166. *Stanway R.* // Mater. Sci. Technol. 2004. V. 20. № 8. P. 931.
167. *Vasiliev V.G., Sheremetyeva N.A., Buzin M.I., Turenko D.V., Papkov V.S., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y.* // Smart Mater. Struct. 2016. V. 25. № 5.
168. *Zhang W.L., Liu Y.D., Choi H.J.* // Korea Aust. Rheol. J. 2012. V. 24. № 3. P. 147.
169. *Hao T.* // Elsevier Science. 2005. V. 22. P. 1.
170. *Klingenberg D.J., Van Swol F., Zukoski C.F.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 9. P. 6160.
171. *Davis L.C.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. № 4. P. 1334.
172. *Parthasarathy M., Klingenberg D.J.* // Mater. Sci. Eng.: Reports. 1996. V. 17. № 2. P. 57.
173. *Davydova O.I., Kraev A.S., Redozubov A.A., Trusova T.A., Agafonov A.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 6. P. 1269.
174. *Agafonov A.V., Kraev A.S., Teplonogova M.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* // Rheol. Acta. 2019. V. 58. № 11–12. P. 719.
175. *Roman C., García-Morales M., Goswami S., Marques A.C., Cidade M.T.* // Smart Mater. Struct. 2018. V. 27. № 7.
176. *Plachy T., Sedlacik M., Pavlinek V., Stejskal J.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 38. P. 9973.
177. *Kuznetsov N.M., Shevchenko V.G., Stolyarova D.Y., Ozerin S.A., Belousov S.I., Chvalun S.N.* // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. № 32. P. 1.
178. *Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Y., Chvalun S.N., Belousov S.I., Kamyshinsky R.A., Orekhov A.S., Vasiliev A.L.* // Express Polym. Lett. 2018. V. 12. № 11. P. 958.
179. *Wen W., Huang X., Yang S., Lu K., Sheng P.* // Nature Materials. European Association for Cardio-Thoracic Surgery. 2003. V. 2. № 11. P. 727.
180. *Wen W., Huang X., Sheng P.* // Soft Matter. 2008. V. 4. № 2. P. 200.
181. *Hong Y., Wen W.* // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2016. V. 27. № 7. P. 866.
182. *Shen C., Wen W., Yang S., Sheng P.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 10. P. 2004.
183. *Bilyk V.A., Korobko E.V.* // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2015. V. 26. № 14. P. 1906.
184. *Tan A.S., Aramendiz J., Ross K.H., Sattel T., Fidlin A.* // J. Sound Vib. 2019. V. 460. P. 114874.
185. *Tonazzini A., Sadeghi A., Mazzolai B.* // Soft Robot. 2016. V. 3. № 1. P. 34.
186. *Niu X., Zhang M., Wu J., Wen W., Sheng P.* // Soft Matter. 2009. V. 5. № 3. P. 576.
187. *Wu J., Wen W., Sheng P.* // Soft Matter. 2012. V. 8. № 46. P. 11589.
188. *Kęsy Z., Medrek G., Olszak A., Osowski K., Kesy A.* // Encyclopedia of Smart Materials. Amsterdam: Elsevier, 2022. P. 171.
189. *Behbahani S.B., Tan X.* // Smart Mater. Struct. 2017. V. 26. № 8. P. 085014.
190. *Vladu I.C., Cojocaru D., Manta F., Reşceanu I.* // Proc. 23 Int. Conf. Syst. Theory, Control Comput. 2019. P. 603.
191. *Qiu Z., Shen R., Huang J., Lu K., Xiong X.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 19. P. 5816.
192. *Stolyarova D.Y., Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Chvalun S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 25. P. 47678.
193. *Dhar P., Katiyar A., Pattamatta A., Das S.K.* // Nanotechnology. 2017. V. 28. № 3. P. 035702.
194. *Chun Y., Ko Y.G., Do T., Jung Y., Kim S.W., Choi U.S.* // Colloids Surf. A. 2019. V. 562. P. 392.
195. *Omambala J.R., McIntyre E.C., Gallo A.A.* // ACS Omega. 2019. V. 4. № 25. P. 20964.
196. *Omambala J.R., McIntyre E.C., Gallo A.A.* // ACS Omega. 2019. V. 4. № 25. P. 20955.
197. *Zheng C., Lei Q., Zhao J., Zhao X., Yin J.* // Polymers (Basel). 2020. V. 12. № 3. P. 703.
198. *Quadrat O., Stejskal J.* // J. Ind. Eng. Chem. 2006. V. 12. № 3. P. 352.
199. *Kim D.H., Kim Y.D.* // J. Ind. Eng. Chem. 2007. V. 13. № 6. P. 879.
200. *Plachý T., Žitka J., Mrlík M., Bažant P., Kadlečková M., Trchová M., Stejskal J.* // Polymer (Guildf). 2021. V. 217. P. 123448.
201. *An J.S., Moon I.J., Kwon S.H., Choi H.J.* // Polymer (Guildf). 2017. V. 115. P. 137.
202. *Lu Q., Han W.J., Choi H.J.* // Molecules. 2018. V. 23. № 11.
203. *Sun W., Xi Z., Zheng H., Chen Y., Li C., Wang B., Hao C.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2021. V. 118. P. 271.
204. *Dong Y.Z., Choi K., Kwon S.H., Nam J.D., Choi H.J.* // Polymers (Basel). MDPI AG, 2020. V. 12. № 1. P. 204.
205. *Sim B., Zhang W.L., Choi H.J.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 153. P. 443.
206. *Mrlík M., Ilčíková M., Plachý T., Pavlínek V., Špitalský Z.,* Mosnáček *J.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 283. P. 717.
207. *Lee C.J., Choi H.J.* // Colloids Surf. A. 2018. V. 550. P. 56.
208. *Zhang W.L., Liu Y.D., Choi H.J., Seo Y.* // RSC Adv. 2013. V. 3. № 29. P. 11723.
209. *Min T.H., Lee C.J., Choi H.J.* // Polym. Test. 2018. V. 66. № September 2017. P. 195.
210. *Ismail Z., Idris W.F.W., Abdullah A.H.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 16. P. 23309.
211. *Varrla E., Paton K.R., Backes C., Harvey A., Smith R.J., McCauley J., Coleman J.N.* // Nanoscale. 2014. V. 6. № 20. P. 11810.

212. *Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Rabchinskii M.K., Sokura L.A., Stolyarova D.Y., Baidakova M.V., Shashkin D.P., Trofimuk A.D., Smirnov D.A., Komarov I.A., Timofeeva V.A., Melnikov V.P.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 4.
213. *Brisebois P.P., Siaj M.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 5. P. 1517.
214. *Zhang W.L., Liu Y.D., Choi H.J., Kim S.G.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 4. P. 2267.
215. *Hong J.Y., Jang J.* // Soft Matter. 2012. V. 8. № 28. P. 7348.
216. *Shin K.Y., Lee S., Hong S., Jang J.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 8. P. 5531.
217. *Ilčíková M., Mrlík M., Babayan V., Kasák P.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 71. P. 57820.
218. *Dong Y., Liu Y., Yin J., Zhao X.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 48. P. 10386.
219. *Lee S., Noh J., Hong S., Kim Y.K., Jang J.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 8. P. 2624.
220. *Gao C.Y., Kim M.H., Jin H.J., Choi H.J.* // Polymers (Basel). 2020. V. 12. № 9. P. 1984.
221. *Lu Q., Jang H.S., Han W.J., Lee J.H., Choi H.J.* // Macromol. Res. 2019. V. 27. № 11. P. 1061.
222. *Yin J., Wang X., Chang R., Zhao X.* // Soft Matter. 2012. V. 8. № 2. P. 294.
223. *Zhang W.L., Liu Y.D., Choi H.J.* // Carbon. 2012. V. 50. № 1. P. 290.
224. *Yuan J., Wang Y., Xiang L., Zhao X., Yin J.* // IET Nanodielectrics. 2021. V. 4. № 3. P. 143.
225. *Zhang W.L., Choi H.J.* // Colloid Polym. Sci. 2013. V. 291. № 6. P. 1401.
226. *Zhang K., Li H., Dong Y.Z., Zhang H., Zhao W., Zhao S., Choi H.J.* // Polymer (Guildf). 2019. V. 168. P. 29.
227. *Mrlik M., Ilcikova M., Osicka J., Kutalkova E., Minarik A., Vesel A., Mosnacek J.* // RSC Adv. 2019. V. 9. № 3. P. 1187.
228. *Dong Y.Z., Seo Y., Choi H.J.* // Soft Matter. 2019. V. 15. № 17. P. 3473.
229. *Zygo M., Mrlik M., Ilcikova M., Hrabalikova M., Osicka J., Cvek M., Sedlacik M., Hanulikova B., Munster L., Skoda D., Urbánek P., Pietrasik J., Mosnáček J.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 3.
230. *Zhang W.L., Liu J., Choi H.J.* // J. Nanomater. 2015. V. 16. № 1. P. 226.
231. *Kumar P.V., Bardhan N.M., Tongay S., Wu J., Belcher A.M., Grossman J.C.* // Nat. Chem. 2014. V. 6. № 2. P. 151.
232. *Pumera M., Sofer Z.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 15. P. 4450.
233. *Cobos M., De-La-Pinta I., Quindós G., Fernández M.J., Fernández M.D.* // Carbon. 2019. V. 150. P. 101.
234. *Hui L., Auletta J.T., Huang Z., Chen X., Xia F., Yang S., Liu H., Yang L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 19. P. 10511.
235. *Liu C., Shen J., Yeung K.W.K., Tjong, S.C.* // ACS Biomater. Sci. Eng. 2017. V. 3. № 3. P. 471.
236. *Li X., Sun J., Che Y., Lv Y., Liu F.* // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 121. P. 760.
237. *Some S., Ho S.M., Dua P., Hwang E., Shin Y.H., Yoo H., Kang J.-S., Lee D., Lee, H.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 8. P. 7151.
238. *Musico Y.L.F., Santos C.M., Dalida M.L.P., Rodrigues D.F.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2014. V. 2. № 7. P. 1559.
239. *Kumar P., Huo P., Zhang R., Liu B.* // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 5. P. 737.
240. *Mejías Carpio I.E., Santos C.M., Wei X., Rodrigues D.F.* // Nanoscale. 2012. V. 4. № 15. P. 4746.
241. *Yadav S.K., Jung Y.C., Kim J.H., Ko Y.I., Ryu H.J., Yadav M.K., Kim Y.A., Cho J.W.* // Particle Particle Systems Characterization. 2013. V. 30. № 8. P. 721.
242. *Perreault F., De Faria A.F., Nejati S., Elimelech M.* // ACS Nano. 2015. V. 9. № 7. P. 7226.
243. *Fatima N., Qazi U.Y., Mansha A., Bhatti I.A., Javaid R., Abbas Q., Nadeem N., Rehan Z.A., Noreen S., Zahid M.* // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 100. P. 40.
244. *Mirabedini A., Ang A., Nikzad M., Fox B., Lau K.T., Hameed N.* // Adv. Sci. 2020. V. 7. № 11. P. 1903501.
245. *Shen B., Zhai W., Zheng W.* // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. № 28. P. 4542.
246. *Zhang B., Patlolla V.R., Chiao D., Kalla D.K., Misak H., Asmatulu R.* // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2013. V. 67. № 5–8. P. 1317.
247. *Ahmad H., Tariq A., Shehzad A., Faheem M.S., Shafiq M., Rashid I.A., Afzal A., Munir A., Riaz M.T., Haider H.T., Afzal A., Qadir M.B., Khaliq Z.* // Polym. Compos. 2019. V. 40. № 12. P. 4457.
248. *Zhang H.-B., Yan Q., Zheng W.G., He Z., Yu Z.Z.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 3. P. 918.
249. *Gao D., Zhang Y., Yang F., Lin Y., Zhang Q., Xia Z.* // Pharmacogn. Mag. 2016. V. 12. № 46. P. 120.
250. *Wu Y., Wang Z., Liu X., Shen X., Zheng Q., Xue Q., Kim J.K.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 10. P. 9059.
251. *Singh A.K., Shishkin A., Koppel T., Gupta N.* // Compos. B. 2018. V. 149. P. 188.
252. *Anderson L., Govindaraj P., Ang A., Mirabedini A., Hameed N.* // Carbon Trends. 2021. V. 4. P. 100047.
253. *Sultanov F., Daulbayev C., Bakbolat B., Daulbayev O.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 285. P. 102281.
254. *Gedler G., Antunes M., Velasco J.I., Ozisik R.* // Mater. Des. 2016. V. 90. P. 906.
255. *Gao Q., Wang Y., He D., Gao L., Zhou Y., Fu M.* // J. Lumin. 2014. V. 152. P. 117.
256. *Liu B., Li J., Wang L., Ren J., Xu Y.* // Compos. A. 2017. V. 97. P. 141.
257. *Zhang L., Liu M., Bi S., Yang L., Roy S., Tang X.Z., Mu Ch., Hu X.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 493. P. 327.
258. *Kuang B., Ning M., Wang L., Li J., Wang C., Hou Z., Zhao Y., Jin H.* // Compos. B. 2019. V. 161. P. 1.
259. *Kumar S.S.A., Bashir S., Ramesh K., Ramesh S.* // Prog. Org. Coatings. 2021. V. 154. P. 106215.
260. *Cui G., Zhang C., Wang A., Zhou X., Xing X., Liu J., Li Z., Chen Q., Lu Q.* // Prog. Org. Coatings. 2021. V. 155. P. 106231.
261. *Feng Z., Xu Y., Yue W., Adolfsson K.H., Wu M.* // New Carbon Mater. 2021. V. 36. № 2. P. 235.
262. *Li Y., Feng Z., Huang L., Essa K., Bilotti E., Zhang H., Peijse T., Hao L.* // Compos. A. 2019. V. 124. P. 105483.
263. *Tan B., Thomas N.L.* // J. Membr. Sci. 2016. V. 514. P. 595.