



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 620.3 + 661.183.1

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_467-82

Султанов Ф.Р.* , Мансуров З.А.

¹Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

г. Алматы, Казахстан

*E-mail: fail_23@bk.ru

Об аэрогелях на основе углеродных наноматериалов

В обзорной статье представлены современные тенденции развития и применения углеродных наноматериалов и производных на их основе. Аэрогели на основе графена и других углеродных наноматериалов представляют собой класс сверхлегких веществ, в которых жидкая фаза полностью замещена газообразной. В свою очередь графеновый аэрогель получил название самого легкого материала, тем самым опередив рекорд аэрографита, долгое время сохранявшего за собой лидерство. Аэрогели характеризуются низкой плотностью, высокой удельной площадью поверхности и высоким показателем гидрофобности. Помимо этого, в зависимости от целей применения, аэрогели на основе углеродных наноматериалов могут проявлять магнитные и электропроводящие свойства, при этом сохраняя гибкость своей 3D структуры. Впечатляющие свойства новых нано материалов – аэрогелей, вызывают огромный интерес ученых для решения проблемы поиска их применения в различных областях, начиная от охраны окружающей среды до медицины и электроники.

Ключевые слова: аэрогель; графен; углеродные нанотрубки; супергидрофобность; СЭМ; удельная поверхность; спонжи; полидиметилсилоксан.

Sultanov F.R., Mansurov Z.A.

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

About aerogels based on carbon nanomaterials

In this review a current trends in development and application of carbon nanomaterials and derivatives based on them are presented. Aerogels based on graphene and other carbon nanomaterials present a class of novel ultralight materials in which a liquid phase is completely substituted by gaseous. In its turn graphene based aerogel was named as the lightest material, thus the record of aerographite, which has retained for a long time was beaten. Aerogels are characterized by low density, high surface area and high index of hydrophobicity. In addition, depending on its application, aerogels based on carbon nanomaterials can be electrically conductive and magnetic, while retaining the flexibility of its 3D structure. Impressive properties of novel material – aerogels causes a huge interest of scientists in order to find their application in various fields, ranging from environment problems to medicine and electronics.

Key words: aerogel; graphene; carbon nanotubes; superhydrophobicity; SEM; surface area; sponges; polydimethylsiloxane

Султанов Ф.Р., Мансуров З.А.

¹Жану мәселелерінің институты, Алматы қ., Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

Көміртекті наноматериалдар негізіндегі аэрогельдер

Кіріспе бөлімде көміртекті наноматериалдар және олардың негізіндегі туындылардың даму тенденциясы және әлемдегі қолданысы жайлы мәлімет келтірілген. графен және басқа көміртекті наноматериал негізіндегі аэрогельдер аса жеңіл заттар классына жатады, себебі олардың сұйық фазалары толығымен газ фазасына ауысқан. өз кезегінде графенді аэрогель ең жеңіл материал атанды, бұған дейін осы орынды ұзақ уақыт бойы аэрографит иеленген. Аэрогельдер төмен тығыздығымен, жоғары меншікті ауданымен және гидрофобтылығының жоғары көрсеткішімен ерекшеленеді. бұдан бөлек, қолдану мақсатына байланысты, көміртекті наноматериалдар негізіндегі аэрогельдер магниттік және электрөткізгіштік қасиеттер көрсетеді және сондай ақ өзінің 3D пішінін жоғалтпайды. Нано материалдар – аэрогельдердің таңқаларлық қасиеттері ғалымдардың үлкен қызығушылығына ие болып отыр, себебі ол қоршаған ортаны қорғаудан бастап медицина және электроника салаларына қолданыла алады.

Түйін сөздер: аэрогель; графен; көміртекті нанотрубкалар; супергидрофобтылық; СЭМ; меншікті беттік аудан; спонжтар; полидиметилсилоксан.

1 Введение

В настоящее время в мировой науке появляются работы по созданию наноаэрогелей на углеродных наноматериалах (графен, углеродные нанотрубки, нановолокна и т.д.). Интенсивное развитие данное научное направление получило в ряде развитых стран, таких как США, Китай, Великобритания. Для Республики Казахстан данное научное направление также является весьма актуальным.

Развитие науки в сфере получения аэрогелей начиная от кремния [1-3] и глинозема [4-5] до полимерно-углеродных аэрогелей началось около 60 лет назад. На протяжении последних 20 лет проводятся работы по получению аэрогелей на основе пиролитического углерода, углеродного нановолокна, углеродных нанотрубок, графита и графена. Высокая пористость углеродных аэрогелей, характеризующихся низким значением плотности и высокой удельной поверхностью, наличие электропроводности, все это формирует перспективу их применения в качестве подложек для катализаторов, искусственных мышц, электродов для суперконденсаторов, сорбентов и газовых сенсоров.

Аэрогели – класс материалов, представляющих собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Такие материалы обладают рекордно низкой плотностью и демонстрируют ряд уникальных свойств: твёрдость, прозрачность, жаропрочность, чрезвычайно низкую теплопроводность. Распространены аэрогели на основе аморфного диоксида кремния, глинозёмов, а также оксидов хрома и

олова. Вначале 1990-х получены первые образцы аэрогеля на основе углерода [6].

Первый углеродный аэрогель был получен в 1989г. (prof. Pekala) карбонизацией резорцинформальдегидного (РФ) аэрогеля. В свою очередь его обычно рассматривают как своего рода высокопористая аморфная графитная пена. Основная идея получения РФ-аэрогеля состояла в том, что проводился высокотемпературный пиролиз резорцинформальдегида (1000-1200°C) при высоком давлении либо в атмосфере инертного газа. В 1996 г. Hanzawa et al. разработали новый подход в получении карбонизованного РФ-аэрогеля со сверхвысокой удельной площадью поверхности путем активации скелета углерода под воздействием углекислого газа [6].

В виду огромного многообразия аэрогелей, более интересными для дальнейшего изучения являются аэрогели на основе углеродных наноматериалов, благодаря своим уникальным свойствам – чрезвычайно низкой плотности, низкой теплопроводности, высокой эластичности (способность восстанавливать форму после многократных сжатий и растяжений) и способностью сорбировать органические жидкости. Последнее свойство может найти применение для ликвидации разливов нефти.

2 Основные методы получения аэрогелей на основе углеродных наноматериалов (УНМ) и их физико-химические свойства

Огромное количество работ посвящено изучению закономерностей получения сверхлег-

ких, суперпористых и эластичных аэрогелей на основе углеродных наноматериалов (УНМ). Интересным представляется изучение влияния исходного типа УНМ, используемого в синтезе, на свойства конечного продукта.

Наиболее распространенными и интересными для изучения являются следующие направления синтеза аэрогелей:

1. Химическое восстановление оксида графена с образованием трехмерной пористой структуры;

2. Композитные аэрогели на основе углеродных нанотрубок и графена образованные при химическом восстановлении оксида графена;

3. Метод химического парового осаждения (CVD – Chemical Vapor Deposition), в результате которого образуются супергидрофобные аэрогели;

Графен представляет собой двумерный наноматериал с толщиной в один атом, содержащий sp^2 -гибридизированный углерод, который вызывает огромный интерес ученых благодаря своим уникальным свойствам: площадью удельной поверхности – 2600 м²/г [7], высоким значениям теплопроводности [8], высокой механической жесткости с модулем Янга около 1000 ГПа [9], необычайной электрокаталитической активностью [10] и оптическими свойствами [11].

2.1 Аэрогели на основе оксида графена: синтез и свойства

В наши дни большое количество работ посвящено графену – материалу будущего, который в виду своих удивительных и уникальных свойств является весьма перспективным материалом для получения аэрогелей на его основе.

Чаще всего в современной литературе посвященной данному направлению огромное количество работ связано с применением оксида графена в качестве исходного материала для синтеза аэрогелей. Огромную работу проделали ученые [12] в сфере получения ультралегких и гибких (способных восстанавливать прежнюю форму после механических нагрузок) аэрогелей на основе оксида графена при его химическом восстановлении этилендиамином. Определенное количество восстановителя добавляли к водной дисперсии оксида графена. Полученную смесь герметично закрывали в стеклянном сосуде и нагревали в течение 6 часов при 95°C, при этом происходило формирование связей, а вследствие и общей структуры гидрогеля (рис. 1). При химическом восстановлении оксида графена, происходит замещение функциональных гидроксогрупп аминногруппами, что в свою очередь оказывает влияние и на структуру самих слоев графена, которые образуют связи между собой.

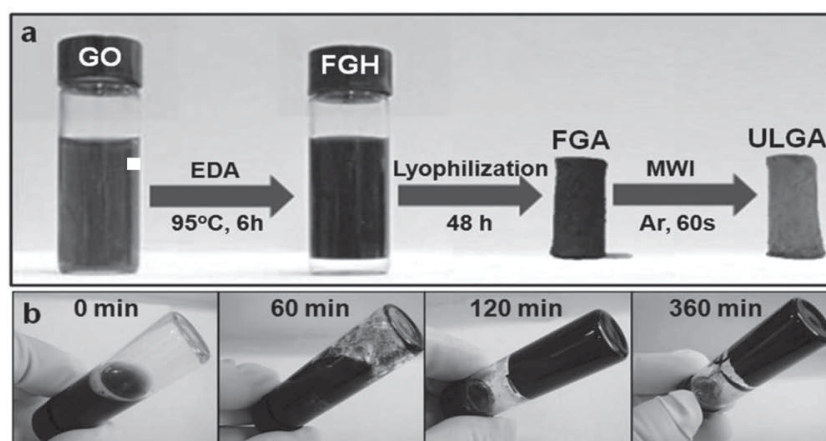


Рисунок 1 – а – Иллюстрация процесса получения графенового аэрогеля; б – фотоснимки формирования структуры гидрогеля в зависимости от времени [12]

После получения гидрогеля, его подвергали сублимационной сушке в течение 48 часов, в результате которой весь растворитель полностью удалялся из структуры аэрогеля с образованием функционального графенового аэрогеля. При сублимационной сушке происходит переход рас-

творителя из твердого состояния – льда, сразу в газообразное, минуя жидкую фазу. Тем самым не происходит разрушение пористости структуры, которая сформировалась при образовании микрочастиц льда в структуре аэрогеля при его быстрой заморозке в объеме жидкого азота.

Для стабилизации аэрогель помещали в кварцевый трубчатый реактор и продували аргоном в течение 20 минут для полного удаления воздуха. После того как весь воздух был выдвинут из реактора потоком аргона, аэрогель подвергался обработке микроволнами (Microwave Irradiation (MWI)), в результате которой при повышенных температурах происходило формирование структуры сверхлегких аэрогелей.

Огромное внимание уделяется свойствам восстановительного агента при химическом восстановлении оксида графена. Восстановительный агент непосредственно влияет формирование на структуры, а так же на механические свойства аэрогеля. Как показано в работе [12], наиболее распространенными из них считаются L-аскорбиновая кислота [13], NaHSO_3 [14], N_2H_4 . Также известны методики получения аэрогелей, основанные на гидротермическом восстановлении, т.е. без восстановительного агента [15]. Как показано в работе, максимальный объем гидрогеля наблюдается при использовании этилендиамина в качестве восстанавливающего агента. В виду того, что аминогруппы на краях графеновых слоев образуют прочные связи, при наличии которых коллапс минимален.

При изучении свойств графеновых аэрогелей немаловажным параметром является их гидрофобность. Авторы работы [16] показали, что графенные аэрогели проявляют естественную гидрофобность из-за дефектности их поверхностей, а после обработки их фторированным силаном, они начинают проявлять супергидрофобные свойства, краевой угол смачивания которых при контакте с водой достигает 160° . Ввиду данных специфических свойств, аэрогели можно так же применять как самоочищающиеся или водоотталкивающие поверхности, обладающие низкой объемной плотностью.

Авторы работы [17] синтезировали аэрогели на основе восстановленного оксида графена с относительной плотностью от 4,4 до 7,9 мг/см³, который проявлял высокую сжимаемость, как на воздухе, так и в объеме органических жидкостей. Примечателен тот факт, что аэрогель так же проявляет огнеупорные свойства, что позволяет проводить его регенерацию обычным поджигом. Пористость аэрогеля составляла 99,6%, при этом угол контакта его поверхности с каплей воды составляет 155° . Это позволяет использовать их в качестве сорбентов для органических жидкостей с показателями сорбционной емкости от 100 до 250 г/г в зависимости от плотности органического и природы раство-

рителя (рис.2). Благодаря своей гидрофобности, аэрогель находится на поверхности воды, при этом селективно сорбирует органические жидкости. Сорбированные органические жидкости могут быть удалены простым горением аэрогеля или отжимом.

Явление самоорганизации (самосборки) уже давно признано одной из основных стратегий создания новых материалов в нанотехнологии. Благодаря своей уникальной структуре и свойствам, графен давно стал универсальным наноразмерным строительным блок-материалом для самосборки новых материалов с новыми свойствами и функциями [18].

При синтезе аэрогелей на основе графена не мало работ посвящено образованию трехмерной структуры под воздействием ультразвука. В коллоидной химии данный процесс широко известен как проведение гелеобразования посредством электростатической силы отталкивания между коллоидами.

Данный принцип может так же быть применен и к оксиду графита. Оксиды графита - это двумерные сопряженные амфифильные полиэлектролиты представленные как гидрофобной составляющей, так и гидрофильными окисленными группами, которые могут самостоятельно собираться в трехмерную графеновую структуру [19].

В работе [20] Gao с сотрудниками разработали стратегию синергической сборки масштабных макроскопических структур (1D, 2D и 3D) ультралегких аэрогелей с контролируемыми плотностями. Все углеродные аэрогели с монолитной трехмерной структурой были синтезированы в виде матрицы со стенками из графеновых слоев и ребер, состоящих из углеродных нанотрубок. Идеальное сочетание графеновых слоев гигантских размеров и кооперативный эффект между ними и углеродными нанотрубками создают уникальные и специфические свойства полученного графенового аэрогеля: высокая эластичность, сверхнизкая плотность, отличная термическая устойчивость, высокая сорбционная активность по отношению к органическим жидкостям и хорошая электропроводность.

Отдельные графеновые слои, как правило, имеют склонность к необратимой агрегации из-за сильной π - π укладки и Вандер-Ваальсовых сил между базовыми плоскостями графеновых слоев. Таким образом, предотвращение агрегации графеновых слоев в макроскопические структуры является важнейшей задачей при синтезе микроструктур на основе графена. В

виду этого, фильтрация, как эффективный способ разделения твердых частиц от жидкости, был принят для получения однослойного оксида графена. Данное явление было названо как самоорганизация при воздействии направленного потока [21-23]. Слои графена готовились при вакуумной фильтрации их водных дисперсий с последующей сушкой. После сушки отдельные графеновые слои укладываются почти параллельно, образуя компактные пленки с ориентированной структурой.

Так же был разработан подход, так же основанный на явлении самоорганизации. Он интересен возможностью выбора формы графенового гидрогеля посредством подбора нужной формы реактора [24]. Было показано, что можно синтезировать графеновые гидрогели различных форм, такие как конус, сферическая и грушевидная формы лишь меняя тип реактора. Процесс усадки сформированного гидрогеля при самосборке является процессом изотропным, что предполагает получение графеновых гидро-и аэрогелей с контролируруемыми формами.

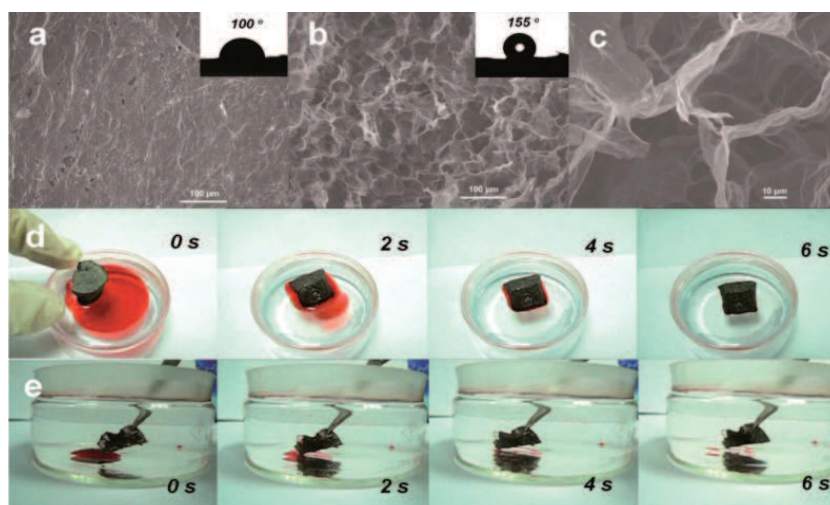


Рисунок 2 – а – СЭМ снимок поверхности аэрогеля (b, c – поперечное сечение аэрогеля), демонстрирующий пористость структуры; d – снимок сорбции аэрогелем окрашенного н-дека-на с поверхности воды; e – снимок сорбции аэрогелем окрашенного н-декана под водой [17]

В работе [25] показано влияние ультразвуковой обработки на процесс формирования графенового гидрогеля. Водные дисперсии оксида графена были подвержены воздействию ультразвуковых волн. Ультразвук уменьшает размер слоев графена, измельчая их. Тем самым выставляя новый край нано слоя графена, не обладающего стабилизирующей функциональной карбоксильной группы, на зону его контакта с краем слоя синтезированного материала (рис.3 а). Исходя из полученных результатов ядерно-магнитно-резонансной спектроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ультразвуковая обработка не влияет на химическую функциональность нано слоев оксида графена, так как полученные результаты были идентичны до и после обработки. Процесс гелеобразования наблюдается уже по прошествии 30 минут, образованием относи-

тельно слабого гидрогеля со значением модуля сдвига в 0,3 кПа. Однако увеличение времени ультразвуковой обработки до 120 минут ведет к образованию более крепко связанного гидрогеля со значением модуля сдвига в 1,6 кПа. Такое усиление физических свойств геля может быть объяснено отсутствием функциональных стабилизирующих карбоксильных групп на свежеполученном фрагменте слоя графена. Так же установлено, что полученные гидрогели обладают исключительно низкими критическими концентрациями гелеобразования при ультразвуковой обработке, начиная от 0,050 до 0,125 мг/мл.

Многочисленные подходы по сбору графеновых слоев в монолитную структуру были разработаны на протяжении короткого периода времени. Однако минус большинства из зарегистрированных методов в том, что в результате происходит плотная укладка слоев графена, при-

водящая к уменьшению его пористости [26,27]. Учитывая данное явление, весьма эффективную стратегию предложили исследователи группы проф. Nan [28]. Стратегия состоит из последующих стадий функционализации, лиофилизации и облучения микроволнами, что, в совокупности, приводит к образованию электропроводящего ультралегкого графенового аэрогеля [12] с пористостью до 99,8%. Большие пустоты, образованные в структуре данного графенового аэрогеля, могут быть заполнены ионогенными полимерами с целью формирования проводящих нанокompозитов с низким содержанием наполнителя.

На основе полученных данных был разработан новый метод прямой полимерной инфльтрации, заключающийся в простом нахождении аэрогеля в растворе полимера. В результате ультралегкий аэрогель представляет собой каркас для проявления электропроводных свойств полимерного композита при низком содержании графена - 0,4 мас.%. Данный подход значительно упростил процесс получения полимерных композитов, ранее получаемых при длительной ультразвуковой обработке и перемешивании, тем самым открывая дорогу для их потенциального практического применения.

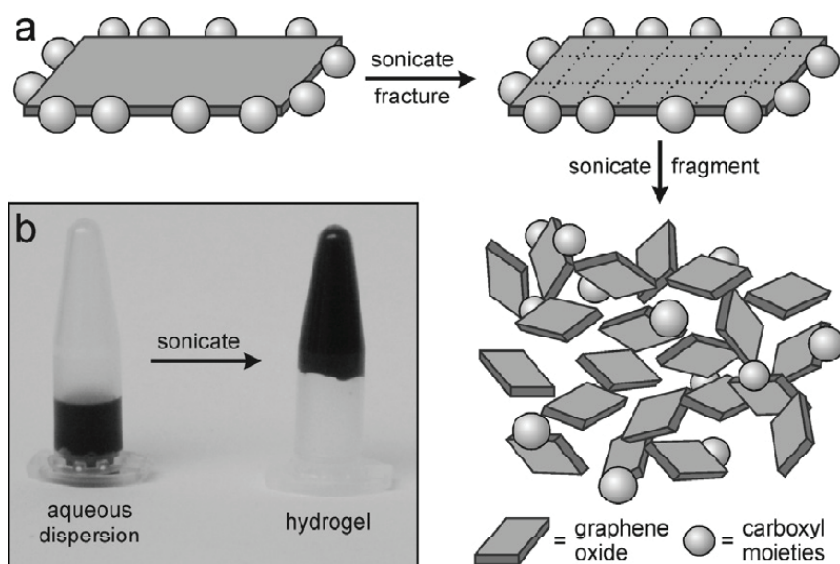


Рисунок 3 – а – схема, показывающая процесс перелома и фрагментации нано слоев оксида графена во время обработки ультразвуком, с последующим гелеобразованием; б – фото-снимок демонстрирующий конверсию подготовленной водной дисперсии оксида графена (слева) в гидрогель (справа) после ультразвуковой обработки [25]

Эпоксидная смола (E44), отвердитель (полиамид) и ацетон в определенном массовом соотношении были смешаны в химическом стакане с получением однородного раствора. После чего ультралегкие аэрогели (процесс получения которых описан выше в работе [12]) были полностью погружены в данный раствор, который подвергли вакуумизации и нагреву до 60°C в течении 1 часа до полного удаления ацетона из смеси. После чего аэрогели на основе графена вынимались из стакана и подвергались вакуумной сушке длительностью в 12 часов. Так же для сравнения были синтезированы аэрогели на основе углеродных нанотрубок,

которые так же были подвергнуты полимерной инфльтрации.

Размер и морфология аэрогелей после введения полимера незначительно изменились, но при этом хорошо сохранились проводящие слои графена. После полного отверждения, образцы сохранили прежние размеры, что подтверждает то, что каркас, созданный из графеновых слоев, хорошо сохранил свою форму.

Электрическая проводимость полученных композитов была измерена двух зондовым методом. Так же для сравнения результатов была измерена проводимость эпоксидной смолы. Эпоксидная смола показывает значение прово-

димости 10^{-7}Sm^{-1} , что говорит об ее изоляционных свойствах. Композиты на основе графена и УНТ в качестве наполнителей показывают так же изоляционные свойства, их проводимость практически такая же, как и у эпоксидной смолы. Интересным представился тот факт, что проводимость композита на основе ультралегкого графенового аэрогеля и эпоксидной смолы увеличилась на 7 порядков, тем самым подтверждая улучшение электропроводящих свойств [28].

2.2 Композитные суперпористые и супергидрофобные аэрогели

Углеродные аэрогели представляют собой весьма привлекательную форму углеродных монолитов, которые имеют практическое значение, благодаря легкому весу, высокой пористости, высокой удельной площади поверхности и электрической проводимости. Такие структуры легко могут быть получены карбонизацией полимерных аэрогелей, полученных зольгель химическими методами, а так же самосборкой новейших наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки, нановолокна, графен и их компози-

ты. Тем не менее проблема расширения функций графеновых аэрогелей с поиском реальных сфер применения весьма актуальна и требует дальнейшего развития, а так же создания новых композитных материалов.

Группе ученых Далианского Технологического Университета под руководством проф. Qiu удалось сделать большой прорыв в сфере изучения и улучшения свойств аэрогелей на основе углеродных наноматериалов. В своей работе [29] они получили композитный аэрогель на основе графена и полидиметилсилоксана, в структуре которого полимерные слои равномерно нанесены на стенки графена. Полученная структура характеризуется значительным усилением механической стойкости при сжатии, а так же способностью возвращать прежнюю форму при повторных нагрузках (рис 4 а). Композит характеризуется отличными электромеханическими свойствами, при этом сопротивление находится в линейной зависимости от сжатия аэрогеля.

Так же в работе [29] был установлен уникальный случай «клеящейся» гидрофобности,

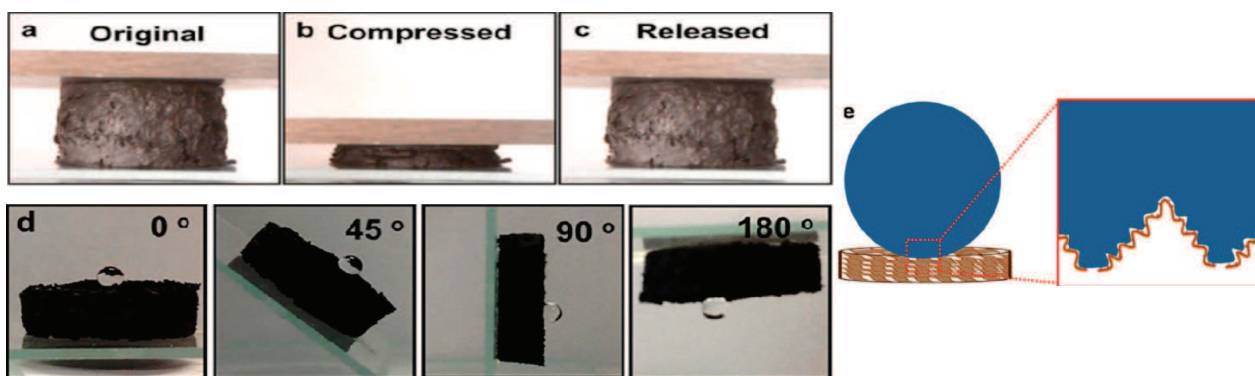


Рисунок 4. а-с – Фотографии процесса сжатия композита; d – капля воды на поверхности композита при его вращении; e – схематическая иллюстрация контакта капли воды с поверхностью композита [29]

при которой капля воды прочно прикрепляется к поверхности без скольжения и не отрывается даже при повороте поверхности на 180° (рис.4 b,c). Полученные композиты могут быть полезны для широкого ряда потенциальных применений, включая сенсоры, исполнительные механизмы, материалы для биохимии и искусственных тканей.

Одним из важнейших свойств графеновых аэрогелей является эластичность, способность восстанавливать прежнюю форму после нагрузки. Легковесные материалы, одновременно поддающиеся сжатию, с последующим упругим

восстановлением своей первоначальной формы находят широкое применение [30]. Углеродные нанотрубки обладают сочетанием свойств упругости, механической стойкости и низкой плотности, тем самым они используются при получении спонжей [31,32] и аэрогелей на их основе [33,34]. Однако не все спонжи и аэрогели основанные на углеродных нанотрубках подвергаются структурному сжатию [33]. Или же подвергаются деформации, но с ослабевающей способностью восстанавливать структуру при циклическом воздействии на них. Группа ученых в работе [30] показала, что неэластичный аэрогель на основе

углеродных нанотрубок может быть преобразован в сверхупругий материал при внедрении в него графена. Авторы [30] синтезировали аэрогель из углеродных нанотрубок и графена посредством предварительного покрытия аэрогеля на основе углеродных нанотрубок полиакрилонитрилом. После этого с помощью двух стадийного пиролиза в структуру был внедрен графен. Плотность аэрогеля на основе углеродных нанотрубок составляла 8,8 мг/мл, после внедрения графена увеличилась до 14,0 мг/мл, что в свою очередь увеличило объемную фракцию с 0,0067 до 0,009 при пористости более 99%.

Полученный аэрогель на основе углеродных нанотрубок и графена восстанавливает свою прежнюю форму при более чем 13106 циклов нагрузки. Более того, графен не оказывает никакого влияния на структурную целостность нанотрубок или на сжимаемость и пористость массивов нанотрубок. Внедрение графена так же увеличивает модуль Юнга и модуль накопления энергии с коэффициентом ~ 6 [30].

Весьма интересная и простая в применении методика синтеза композитных аэрогелей на основе графена и углеродных нанотрубок была предложена проф Qiu в работе [35]. Зачастую супергидрофобность встречается на поверхностях с повышенной шероховатостью, в результате которой происходит минимизация контактов между поверхностью и водой из-за

захваченного воздуха [36,37]. Учитывая этот факт, углеродные нанотрубки, а точнее их вертикально расположенные массивы, были исследованы с целью создания супергидрофобных поверхностей из-за их большого соотношения сторон, химической инертности и гидрофобности [38]. В работе [35] композитные аэрогели на основе графена и углеродных нанотрубок были получены методом быстрого микроволнового облучения, в которых слои графена «застелены» вертикально расположенными массивами углеродных нанотрубок, что в свою очередь и формирует общую супергидрофобность материала. Полученный графеновый аэрогель [12] помещали в раствор ацетона с ферроценом и высушивали. После подвергали быстрому микроволновому облучению для роста нанотрубок внутри структуры аэрогеля в результате разложения ферроцена. Образованные частицы железа и циклопентадиенил служили в качестве катализатора и источника углерода, соответственно, для роста углеродных нанотрубок внутри структуры графенового аэрогеля (рис.5).

Обладая большим внутренним объемом, подходящими размерами пор и сжимаемостью, композит на основе графена и углеродных нанотрубок показывает высокие скорости и объемы сорбции нефтей, нефтепродуктов. При этом немаловажным является возможность их многократного использования.

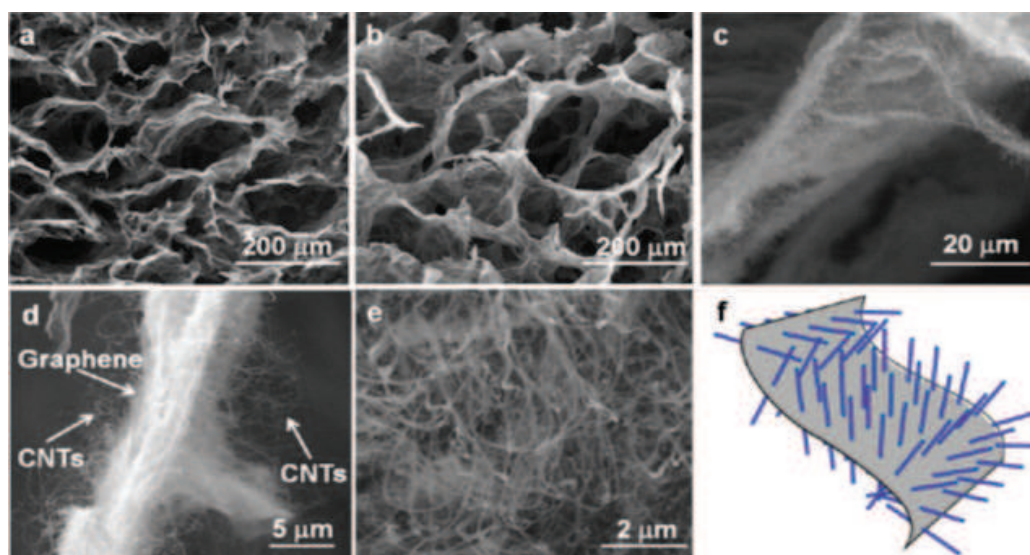


Рисунок 5. а, б – СЭМ снимки поверхности композитного аэрогеля на основе графена и углеродных нанотрубок; с, d, e – СЭМ снимки прочных стенок композита; f – схематичная иллюстрация вертикально расположенных углеродных нанотрубок на стенка графенового аэрогеля [35]

В работе [39] показана возможность получения аэрогелей на основе углеродных нанотрубок и хитозана, который служит матрицей для образования пористой структуры. Полученные аэрогели характеризуются высокими гидрофобными свойствами. При этом сорбционные характеристики по отношению к органическим растворителям достаточно высоки, что представляет собой возможность развития их дальнейшего синтеза и глубокого изучения с целью применения их в качестве водоотталкивающих сорбентов многократного использования.

Как показали исследования, с ростом количества хитозана в структуре аэрогеля, усиливаются механические свойства аэрогеля. Но при этом так же растет плотность образца, что неблагоприятно сказывается на его сорбционную активность.

В работе [39] так же изучена сорбционная емкость аэрогелей на основе углеродных нанотрубок и хитозана по отношению к ряду нефтепродуктов. Установлено, что наиболее высокими сорбционными свойствами обладает аэрогель с наименьшим содержанием хитозана, плотность которого значительно ниже остальных. 1 гр данного образца способен адсорбировать до 87 гр дизельного топлива.

Поиск альтернативных путей решения задач по синтезу композитных аэрогелей является актуальной задачей, в результате которой можно будет провести значительное удешевление продукта, и, следовательно, создать реальную почву для возможности их применения. В качестве альтернативы, группа под руководством проф. Qiu предложила методику синтеза композита на основе остатка, полученного при сжижении углей. Изначально производился процесс получения углеродных спонжей, которые подвергались процессу химического парового осаждения, образуя структуру нового композита. Высокая растворимость и способность к карбонизации делает остаток сжиженных углей хорошим источником углерода при проведения синтеза. Углеродный спонж имеет поры размерами до 500 мкм при пористости 95 об.%. Частицы железа, присутствующие в остатке сжиженных углей гомогенно распределяются на поверхности спонжа, тем самым действуя как катализатор для процесса химического парового осаждения. После проведения химического парового осаждения, было обнаружено, что вся поверхность спонжа покрыта запутанными углеродными нановолокнами с внешним диаметром от 20 до 100 Нм и длиной в несколько десятков

микрометров. Полученный композит на основе углеродных нановолокон и углеродного спонжа является так же перспективным кандидатом для селективного отделения нефти и воды посредством сочетания гидрофобности и капиллярных эффектов, происходящих в его структуре [40].

2.3 Химическое паровое осаждение (Chemical vapor deposition (CVD)) как метод получения аэрогелей на основе углеродных наноматериалов

Метод химического парового осаждения – плазмохимический процесс для получения высококачественных твердых материалов. В настоящий момент известно много работ по получению графена, углеродных нанотрубок, углеродных волокон и синтетических алмазов методом CVD. Более того, данный метод является так же эффективным для получения 3D – структур на основе углеродных материалов – аэрогелей [41].

Как показано в работе [42], 3D графен получают методом CVD при использовании никелевой пористой структуры в качестве подложки и этанола в качестве источника углерода. При этом никелевая подложка может быть легко удалена при воздействии на нее соляной кислотой, оставляя трехмерную структуру графена – аэрогель. Полученный монолит представлен макропорами (100-200 мкм), состоящий лишь из одного или нескольких слоев графена. По сравнению с 2D графеном, монолит более гидрофобный, так как под ним образуются воздушные карманы, захваченные порами графена, как это описывается в модели поверхности Cassie-Baxter [43,44]. Но тем не менее, он не проявляет супергидрофобности.

Известно, что для увеличения начальной гидрофобности необходимо увеличить шероховатость поверхности. Исходя из этой идеи, широко применялись углеродные нанотрубки для увеличения гидрофобности, при этом так же учитывалась природная гидрофобность и самих углеродных нанотрубок и нано текстуры их производных [45].

В работе [46] был разработан двух стадийный CVD-процесс для синтеза трехмерного композита на основе графена и углеродных нанотрубок. После роста трехмерного графена на никелевой подложке, его помещали в 10% раствор полиэтиленгликоля в этаноле, содержащий 0,1мМ нитрат никеля, служащего в качестве катализатора для роста углеродных нанотрубок. По прошествии 2 минут вынимали и просушивали на воздухе. Рост углеродных нанотрубок происходил при 750°C в течении 40 минут при использовании этанола в качестве источника

углерода. В конце удаляли никелевую подложку растворив ее в соляной кислоте. Плотность полученного композита составляет $6,92 \text{ мг/см}^3$. Трехмерный графен служит в качестве опоры для вертикально расположенных массивов углеродных нанотрубок.

Данное исследование иллюстрирует синергетическую интеграцию между 2D графеном и 1D углеродными нанотрубками, что эффективно для разработки их потенциальных новых областей применения [47-49]. Кроме того в работе показано, что трехмерный графен может выступать в качестве 3D-электрода при хранении энергии, а так же в преобразовательных устройствах.

В работе [50] был разработан CVD-метод введения аморфного углерода в качестве покрытия с контролируемой толщиной как по всей пористой структуре, так же и на индивидуальные углеродные нанотрубки и узлы, образующие

аэрогель (рис.6). Полученный композит характеризуется усиленными механическими свойствами, значительно уменьшается показатели напряжения-деформации по сравнению с аэрогелями на основе графена и углеродных нанотрубок.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что независимо от толщины слоя, покрытие равномерно по всей длине нанотрубок. Структура покрытия хорошо видна на концах, где находятся выступы углеродных нанотрубок. Так же можно увидеть, что нет никаких дефектов в зоне контакта углеродных нанотрубок и покрытия аморфным углеродом, что в свою очередь говорит о внешнем осаждении с хорошей адгезией (рис.7) [50]. Данное усиление углеродных нанотрубок в структуре аэрогеля ведет к улучшению его механических характеристик, а так же структурной устойчивости при сжатии.

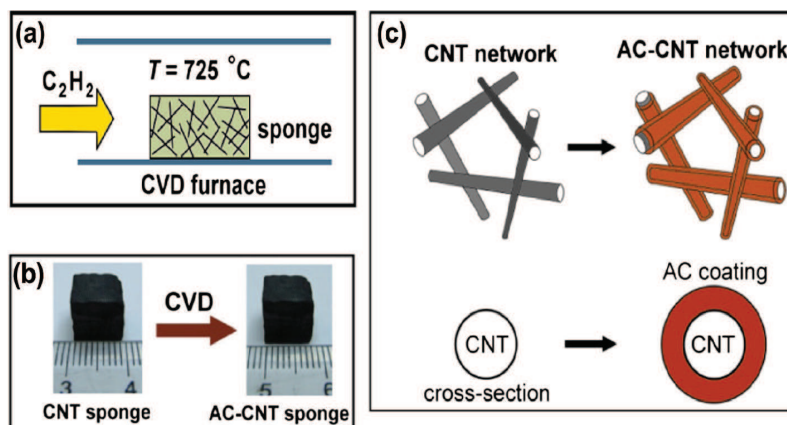


Рисунок 6 – а – экспериментальная установка для CVD процесса, включающая печь с нагревом до 725 °C и подачу C_2H_2 в качестве прекурсора, б – фото аэрогеля на основе углеродных нанотрубок до и после CVD процесса; в – иллюстрация связей в аэрогеле на основе углеродных нанотрубок [50]

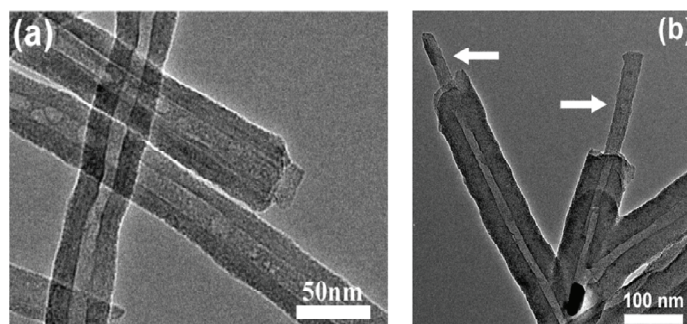


Рисунок 7 – а – ПЭМ снимки аэрогелей покрытых аморфным углеродом; б – ПЭМ снимки ПЭМ снимки аэрогелей покрытых тонким слоем аморфного углерода при короткой продолжительности CVD процесса [50]

3 Применение аэрогелей на основе углеродных наноматериалов

Многочисленные загрязнители окружающей среды, такие как токсичные газы, ионы тяжелых металлов и органические растворители встречающиеся, как в воздушной, так и в водной средах, создают большую угрозу для экологического баланса и здоровья человека. Например, ионы тяжелых металлов, которые накапливаются в организме человека могут вызывать различные хронические заболевания. Таким образом, стало необходимым произвести разработку простых, чувствительных и недорогих методов для обнаружения и удаления этих загрязняющих веществ.

В настоящее время были разработаны многочисленные чувствительные сорбенты и устройства обнаружения, созданные на основе наноматериалов. В частности был получен графен, широко известный своими уникальными химическими, тепловыми, электронными и механическими свойствами.

Ионы тяжелых металлов (свинец, кадмий, хром, ртуть, медь, мышьяк), вызывающие серьезный риск для окружающей среды и здоровья человека, должны легко удаляться из почв и воды. В связи с этим перспективным является применение графена и его производных, обладающих высокой площадью поверхности и большим количеством функциональных групп, усиливающих адсорбцию или концентрирование ионов тяжелых металлов.

Оксид графена, а так же восстановленный оксид графена, содержащий в себе функциональные $-O$, $-OH$ и $-COOH$ – группы, способные образовывать комплексы с ионами металлов, имеет перспективную возможность применения в сфере удаления ионов тяжелых металлов.

Группой ученых под руководством Mi [51] был синтезирован графеновый аэрогель с высоко ориентированной пористой структурой на основе графена. В работе было показано его применение в качестве как эффективного сорбента для ионов меди (Cu^{2+}) в водных растворах. Высокая скоростью адсорбции объясняется возникновением диффузии ионов меди в пористую структуру графеновых аэрогелей. В работе [52], показано, что оксид графена, состоящий из нескольких слоев, проявляет высокую адсорбционную активность по отношению к ионам Cd^{2+} (0.106 г/г) и Co^{2+} (0.068 г/г), а так же может служить сорбентом для ионов урана шестивалентого (0,299 г/г) [53].

Фотокаталитическая деградация, как эффективный метод, применяется для удаления ионов тяжелых металлов, в основном ионов Cr (VI).

Традиционные фотокатализаторы TiO_2 и ZnO в сочетании с графеном обладают более высокой каталитической активностью для деградации Cr (VI), нежели чистые TiO_2 и ZnO . Профессор Jiang и др. [54] синтезировали пористый композит на основе графена и TiO_2 посредством внутреннего осаждения наночастиц TiO_2 на оксид графена с последующим кальцинированием при $200^\circ C$. Полученный композит проявляет фотовосстановительное преобразование с большей скоростью (5, 4 раз), чем P25 для Cr (VI). При этом композит на основе ZnO и графена показывает максимальную скорость удаления ионов Cr (VI) – 96% в условиях ультрафиолетового излучения, что для чистого ZnO составляет 67% [55].

В дополнение, графен, модифицированный полимерами или органическими молекулами, так же проявляет хорошую адсорбцию ионов тяжелых металлов. Например, композит на основе полипиррола и графена может селективно сорбировать ионы Hg^{2+} со значением сорбции 0,98 г/г [56]. Композит на основе этилендиаминтетрауксусная кислота/графен может удалять ионы Pb^{2+} со значением сорбции 0,479 г/г [57]. Ионы Cr (VI) так же могут быть восстановлены и удалены композитом на основе этилендиамина и восстановленного оксида графена [58].

Широкой сферой для применения аэрогелей на основе углеродных наноматериалов является загрязнение окружающей среды органическими растворителями, нефтями, красителями, фенол содержащими компонентами и пестицидами, которые в виду своей токсичности и канцерогенности должны немедленно удаляться [65]. Большая часть работ, представленная в данной статье, посвящена проблеме удаления органических растворителей и нефтей с поверхности воды с использованием аэрогелей и спонжей.

Профессор Fan и др. [59] синтезировали композит на основе оксида графена и хитозана, который обладал так же магнитными свойствами. Данный магнитный композит использовался в качестве сорбента для метиленового голубого с высокими сорбирующими показателями (0,18 гр/гр), высокой скоростью сорбции и отличной способностью их разделения.

На основании данного исследования был так же синтезирован композит на основе β -циклодекстрин-хитозана и оксида графена. Он обладал уникальной и разносторонней сорбционной активностью к красителям благодаря синергическому эффекту высокой удельной поверхности оксида графена, гидрофобности β -циклодекстрина, избытку аминокислот и гидроксильных функциональных групп хитозана

и магнитных свойств Fe₃O₄. Более того, он легко подавался регенерации [60].

В дополнении графен и его производные используются для удаления пестицидов [61,62] и фенол-содержащих соединений [63,64]. В работе [62] представлен материал на основе кремния, покрытого графеном, который показал гораздо более высокие показатели сорбции для 11 органофосфорных пестицидов, чем графит, активированный уголь, чистый графен и чистый кремний. Графен так же используется как сорбент для бифенола-А, при этом максимальная сорбция достигала 0,182 гр/гр [63].

Относительной новой сферой для графена и его производных является обнаружение молекул газа, что необходимо во многих областях для экологического мониторинга в виду риска их токсичности. В последнее время были разработаны газовые сенсоры на основе графена, с учетом его преимуществ: подвижность электронов, большое соотношение поверхности к объему и производимые низкие шумы. При этом механизм детекции в основном связан с изменением проводимости или сопротивления графена, что вызвано переносом заряда между адсорбированными молекулами газа и графеновыми слоями.

Заключение

В данной обзорной статье мы постарались резюмировать новейшие исследования и ос-

новные результаты разработок в сфере синтеза, исследования и применения новых веществ на основе углеродных наноматериалов. Особое внимание привлекают углеродные наноматериалы, в частности графен в виду своей уникальной структуры и физико-химическим свойствам. В обзоре были отображены многочисленные методы синтеза, анализ свойств и сферы применения материалов на основе графена: сорбенты, чувствительные детекторы, су-перконденсаторы. Тем не менее, эти достижения до сих пор находятся на стадии лабораторных исследований. Для того чтобы преодолеть существующие проблемы, в будущем нам необходимо сосредоточиться на следующих основных моментах. Во-первых, разработать новые или усовершенствовать имеющиеся методики по получению углеродных наноматериалов и производных на их основе с целью снижения стоимости конечного продукта. Во-вторых, нужно работать в сфере разработки новых более функциональных молекул, которые будут обладать специфическим взаимодействием с определенным типом загрязняющих веществ, что существенно скажется на улучшении чувствительности и селективности сорбентов и датчиков. В третьих, необходимо открывать и исследовать более перспективные методы применения углеродных наноматериалов и продуктов на их основе в сфере охраны окружающей среды.

Список литературы

- 1 Soleimani Dorcheh A., Abbasi M.H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization// *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – Vol.199. – P.10-26.
- 2 Demilecamps A., Beauger P., Hildenbrand P., Rigacci A., Budtova V. Cellulose-silica aerogels // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. - Vol.122. – P.293-300.
- 3 Maleki H., Durães L., Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2014. – Vol.385. – P.55-74.
- 4 Zu G., Shen J., Wei X., Ni X., Zhang Z., Wang J., Liu G. Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – Vol.357. – P.2903-2906.
- 5 Osaki V., Mori V. Characterization of nickel – alumina aerogels with high thermal stability // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2009. – Vol. 355. – P.1590-1596.
- 6 Hanzawa Y., Kaneko K., Pekala R., Dresselhaus M. Activated carbon aerogels // *Langmuir*. – 1996. – Vol.12. – P.6167-6169.
- 7 Stoller M.D., Park S., Zhu Y.W. Graphene-based ultracapacitors // *Nano Letters*. - 2008. - Vol.8. – P.3498-3502.
- 8 Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. – 2004. – Vol.306. – P.666-669.
- 9 Lee P., Wei X., Kysar J.W. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science*. – 2008. – Vol.321. – P.385-388.
- 10 He H.K., Gao P. Graphene nanosheets decorated with Pd, Pt, Au, and Ag nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalysis applications // *Science China Chemistry*. – 2011. – Vol.54. – P.397-404.
- 11 Liu G.L., Yu P.L., Chen P.P. A new type of covalent-functional graphene donor-acceptor hybrid and its improved photoelectrochemical performance // *Science China Chemistry*. – 2011. – Vol.54. – P.1622-1626.
- 12 Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol.25. – P.2219-2223.

- 13 Zhang X.Vol., Sui Z.Y., Xu B., Yue S.F., Luo Y.J., Zhan W.P., Liu B. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol.21. – P.6494-6497.
- 14 Yan L.F., Chen W.F. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures // *Nanoscale*. – 2011. – Vol.3. – P.3132-3137.
- 15 Xu Y.X., Sheng K.X., Li P., Shi G.Q. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process // *ACS Nano*. – 2010. – Vol.4. – P.4324-4330.
- 16 Lin Y., Ehlert G.J., Bukowsky P., Sodano H.A. Superhydrophobic Functionalized Graphene Aerogels // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2011. – Vol.3. – P.2200-2203.
- 17 Li J., Li J., Meng H., Xie S., Zhang B., Li L., Ma H., Zhang J., Yu M. Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol.2. – P.2934-2941.
- 18 Vanmaekelbergh D. Self-assembly of colloidal nanocrystals as route to novel classes of nanostructured materials // *Nano Today*. – 2011. – Vol.6. – P.419-437.
- 19 Li D., Kaner R.B. Materials science: Graphene-Based Materials // *Science*. – 2008. – Vol.320. – P.1170-1171.
- 20 Sun H.Y., Xu Z., Gao P. Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol.25. – P.2554-2560.
- 21 Li D., Muller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallace G.G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Vol.3. – P.101-105.
- 22 Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H.B., Evmenenko G., Nguyen S.Vol., Ruoff R.S. Preparation and characterization of graphene oxide paper // *Nature*. – 2007. – Vol.448. – P.457-460.
- 23 Xu Y.X., Bai H., Lu G.W., Li P., Shi G.Q. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol.130. – P.5856-5857.
- 24 Wufeng Ch., Lifeng Ya. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures // *Nanoscale*. – 2011. – Vol.3. – P.3132-3137.
- 25 Compton O.C., An Z., Putz K.W., Hong B.J., Hauser B.G., Brinson L.C., Nguyen S.B.T. Additive-free hydrogelation of graphene oxide by ultrasonication. *Carbon*. – 2012. – Vol.50. – P.3399-3406.
- 26 Xu Y.X., Sheng K.X., Li P., Shi G.Q. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process // *ACS Nano*. – 2010. – Vol.4. – P.4324-4330.
- 27 Zhang X.Vol., Sui Z.Y., Xu B., Yue S.F., Luo Y.J., Zhan W.P. Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol.21. – P.3634-3640.
- 28 Hu H., Zhao Z., Zhou Q., Zhou Y., Qiu J. Direct polymer infiltration of graphene aerogels for the production of conductive nanocomposite // *Proceedings of International Conference "Carbon"*. – Rio de Janeiro, Brazil, 2013. – P.152-155
- 29 Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Polymer/Graphene Hybrid Aerogel with High Compressibility, Conductivity, and "Sticky" Superhydrophobicity // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2014. – Vol.6. – P.3242-3249.
- 30 Kim K.H., Youngseok Oh., Islam M.F. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – Vol.10. – P.1-5.
- 31 Suhr J. Fatigue resistance of aligned carbon nanotube arrays under cyclic compression // *Nature Nanotechnology*. – 2007. – Vol.2. – P.417-421.
- 32 Aliev A.E. Giant-stroke, superelastic carbon nanotube aerogel muscles // *Science*. – 2009. – Vol.323. – P.1575-1578.
- 33 Bryning M.B. Carbon nanotube aerogels // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P.661-664.
- 34 Kim K.H., Vural M., Islam M.F. Single wall carbon nanotube aerogel-based elastic conductors // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol.23. – P.2865-2869.
- 35 Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Compressible Carbon Nanotube – Graphene Hybrid Aerogels with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Oil Sorption // *Environmental Science and Technology Letters*. – 2014. – Vol.1. – P.214-220.
- 36 Gao X.F., Jiang L. Water-Repellent Legs of Water Striders // *Nature*. 2004. – Vol.432. – P.36.
- 37 Dong X.P., Chen J., Ma Y.W., Wang J., Chan-Park M.B., Liu X.M., Wang L.H., Huang W., Chen P. Superhydrophobic and Superoleophilic Hybrid Foam of Graphene and Carbon Nanotube for Selective Removal of Oils or Organic Solvents from the Surface of Water // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol.48. – P.10660-10662.
- 38 Ci L.J., Manikoth S.M., Li X.S., Vajtai R., Ajayan P.M. Ultrathick Freestanding Aligned Carbon Nanotube Films // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol.19. – P.3300-3303.
- 39 Султанов Ф.Р., Бейсенов Р.Е., Мансуров З.А., Пеи С.С. Исследование гидрофобных и сорбционных свойств аэрогелей на основе углеродных нанотрубок // *Материалы VIII Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов/нанотехнология»*. – Алматы, 2014. – С.94-98
- 40 Xiao N., Zhou Y., Ling Zh., Qiu J. Synthesis of a carbon nanofiber/carbon foam composite from coal liquefaction residue for the separation of oil and water // *Carbon*. – 2013. – Vol.59. – P.530-536.
- 41 Chen Z.P., Ren W.P., Gao L.B., Liu B.L., Pei S.F., Cheng H.M. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition // *Nat. Mater.* – 2011. – Vol.10. – P.424-428.
- 42 Yong Y.P., Dong X.P., Chan-Park M.B., Song H., Chen P. Macroporous and Monolithic Anode Based on Polyaniline Hybridized Three-Dimensional Graphene for High-Performance Microbial Fuel Cells // *ACS Nano*. – 2012. – Vol.6. – P.2394-2400.
- 43 Marmur A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be // *Langmuir*. – 2003. – Vol.19. – P.8343-8348.

- 44 Larmour I.A., Bell S.E.J., Saunders G.P. Remarkably Simple Fabrication of Superhydrophobic Surfaces Using Electroless Galvanic Deposition // *Angewandte Chemie. International Edition.* – 2007. – Vol.46. – P.1710-1712.
- 45 Moura F.P.P., Lago R.M. Catalytic growth of carbon nanotubes and nanofibers on vermiculite to produce floatable hydrophobic “nanosponges” for oil spill remediation // *Applied Catalysis.* – 2009. – Vol.90. – P.436-440.
- 46 Dong X., Chen J., Ma Y., Wang J., Chan-Park M.B., Liu X., Wang L., Huang W., Chen P. Peptidic macrocyclization via palladium-catalyzed chemoselective indole C-2 arylation // *Chemical Communications.* – 2012. – Vol.48. – P.11644-11646.
- 47 Dong X.P., Xing G.P., Mary M.B.P., Shi W.H., Xiao N., Wang J., Yan Q.Y., Sun Vol.P., Huang W., Chen P. The formation of a carbon nanotube–graphene oxide core–shell structure and its possible applications // *Carbon.* – 2011. – Vol.49. – P.5071-5078.
- 48 Lee S.H., Lee D.H., Lee W.J., Kim S.O. Tailored Assembly of Carbon Nanotubes and Graphene // *Advanced Functional Materials.* – 2011. – Vol.21. – P.1338-1354.
- 49 Dai L.M., Chang D.W., Jaek J.B., Lu W. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage // *Small.* – 2012. – Vol.8. – P.1130-1166.
- 50 Zhao W., Li Y., Wang S., He X., Shang Yu., Peng Q., Wang Ch., Du Sh., Gui X., Yang Y., Yuan Q., Shi E., Wu Sh., Xu W., Cao A. Elastic improvement of carbon nanotube sponges by depositing amorphous carbon coating // *Carbon.* – 2014. – Vol.76. – P.19-26.
- 51 Mi X., Huang G.B., Xie W.S. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu²⁺ ions // *Carbon.* – 2012. – Vol.50. – P.4856-4864.
- 52 Zhao G.X., Li J.X., Ren X.M. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management // *Environmental Science and Technology.* – 2011. – Vol.45. – P.10454-10462.
- 53 Li Z.J., Chen F., Yuan L.Y. Uranium (VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions // *Chemical Engineering Journal.* – 2012. – Vol.210. – P.539-546.
- 54 Jiang G.D., Lin Z.F., Chen P. TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants // *Carbon.* – 2011. – Vol.49. – P.2693-2701.
- 55 Liu X.J., Pan L.K., Zhao Q.F. UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal.* – 2012. – Vol.183. – P.238-243.
- 56 Chandra V., Kim K.S. Highly selective adsorption of Hg²⁺ by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite // *Chemical Communications.* – 2011. – Vol.47. – P.3942-3944.
- 57 Madarang P.J., Kim H.Y., Gao G.H. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal // *ACS Applied Materials and Interfaces.* – 2012. – Vol.4. – P.1186-1193.
- 58 Ma H.L., Zhang Y.W., Hu Q.H. Chemical reduction and removal of Cr (VI) from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide // *Journal of Materials Chemistry.* – 2012. – Vol.22. – P.5914-5916.
- 59 Fan L.L., Luo P.N., Li X.J. Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue // *Bioresource Technology.* – 2012. – Vol.114. – P.703-706.
- 60 Fan L.L., Luo P.N., Sun M. Synthesis of magnetic β -cyclodextrin- chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal // *Colloid Surface B.* – 2013. – Vol.103. – P.601-607.
- 61 Maliyekkal M., Sreepasad Vol.S., Krishnan D. Graphene: A reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides // *Small.* – 2013. – Vol.9. – P.273-283.
- 62 Liu X. Vol., Zhang H.Y., Ma Y.Q. Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2013. – Vol.1. – P.1875-1884.
- 63 Xu J., Wang L., Zhu Y.F. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption // *Langmuir.* – 2012. – Vol.28. – P.8418-8425.
- 64 Ma H.W., Shen J.F., Shi M. Significant enhanced performance for rhodamine B, phenol and Cr(VI) removal by Bi₂WO₆ nanocomposites via reduced graphene oxide modification // *Appl Catal B: Environ.* – 2012. – Vol.121-122. – P.198-205.
- 65 Sultanov F.R., Pei S.S., Auyelkhanzy M., Smagulova G., Lesbayev B., Mansurov Z.A. Aerogels Based on Graphene Oxide with Addition of Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties // *Eurasian Chemico-Technological Journal.* – 2014. – Vol.16. – P.263-267

References

- 1 Soleimani Dorcheh A, Abbasi MH (2008) *J Mater Process Tech* 199:10-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060>
- 2 Demilecamps A, Beauger C, Hildenbrand C, Rigacci A, Budtova T (2015) *Carbohydr Polym* 122:293-300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.022>
- 3 Maleki H, Durães L, Portugal A (2014) *J Non-Cryst Solids* 385:55-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017>
- 4 Zu G, Shen J, Wei X, Ni X, Zhang Z, Wang J, Liu G (2011) *J Non-Cryst Solids* 357:2903-2906. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.031>
- 5 Osaki T, Mori T (2009) *J Non-Cryst Solids* 355:1590-1596. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.006>
- 6 Hanzawa Y, Kaneko K, Pekala R, Dresselhaus M (1996) *Langmuir* 12:6167-6169. <http://dx.doi.org/10.1021/la960481t>
- 7 Stoller MD, Park S, Zhu YW (2008) *Nano Lett* 8:3498-3502. <http://dx.doi.org/10.1021/nl802558y>
- 8 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV (2004) *Science* 306:666-669. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>
- 9 Lee C, Wei X, Kysar JW (2008) *Science* 321:385-388. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1157996>
- 10 He HK, Gao C (2011) *Science China Chemistry* 54:397-404. <http://dx.doi.org/10.1007/s11426-010-4191-9>
- 11 Liu GL, Yu CL, Chen CC (2011). *Science China Chemistry* 54:1622-1626. <http://dx.doi.org/10.1007/s11426-011-4366-z>
- 12 Hu H, Zhao Z, Wan W, Gogotsi Yu, Qiu J (2013) *Adv Mater* 25:2219-2223. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201204530>

- 13 Zhang XT, Sui ZY, Xu B, Yue SF, Luo YJ, Zhan WC, Liu B (2011) *J Mater Chem* 21:6494-6497. <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm10239g>
- 14 Yan LF, Chen WF (2011) *Nanoscale* 3:3132-3137. <http://dx.doi.org/10.1039/c1nr10355e>
- 15 Xu YX, Sheng KX, Li C, Shi GQ (2010) *ACS Nano* 4:4324-4330. <http://dx.doi.org/10.1021/nn101187z>
- 16 Lin Y, Ehlert GJ, Bukowsky C, Sodano HA (2011) *ACS Applied Materials & Interfaces* 3:2200-2203. <http://dx.doi.org/10.1021/am200527j>
- 17 Li J, Li J, Meng H, Xie S, Zhang B, Li L, Ma H, Zhang J, Yu M (2014) *J Mater Chem A* 2:2934-2941. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta14725h>
- 18 Vanmaekelbergh D (2011) *Nano Today* 6:419-437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2011.06.005>
- 19 Li D, Kaner RB (2008) *Science* 320:1170-1171. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1158180>
- 20 Sun HY, Xu Z, Gao C (2013) *Adv Mater* 25:2554-2560. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201204576>
- 21 Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG (2008) *Nat Nanotechnol* 3:101-105. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.451>
- 22 Dikin DA, Stankovich S, Zimney EJ, Piner RD, Dommett GHB, Evmenenko G, Nguyen ST, Ruoff RS (2007) *Nature* 448:457-460. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06016>
- 23 Xu YX, Bai H, Lu GW, Li C, Shi GQ (2008) *J Am Chem Soc* 130:5856-5857. <http://dx.doi.org/10.1021/ja800745y>
- 24 Wufeng C, Lifeng Y (2011) *Nanoscale* 3:3132-3137. <http://dx.doi.org/10.1039/c1nr10355e>
- 25 Compton OC, An Z, Putz KW, Hong BJ, Hauser BG, Brinson LC, Nguyen SBT (2012) *Carbon* 50:3399-3406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.061>
- 26 Xu YX, Sheng KX, Li C, Shi GQ (2010) *ACS Nano* 4:4324-4330. <http://dx.doi.org/10.1021/nn101187z>
- 27 Zhang XT, Sui ZY, Xu B, Yue SF, Luo YJ, Zhan WC (2011). *J Mater Chem* 21:3634-3640. <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm03827j>
- 28 Hu H, Zhao Z, Zhou Q, Zhou Y, Qiu J (2013) Direct polymer infiltration of graphene aerogels for the production of conductive nanocomposite. Proceedings of International Conference "Carbon", Rio de Janeiro, Brazil. P.152-155
- 29 Hu H, Zhao Z, Wan W, Gogotsi Yu, Qiu J (2014) *ACS Applied Materials & Interfaces* 6:3242-3249. <http://dx.doi.org/10.1021/am4050647>
- 30 Kim KH, Youngseok Oh, Islam MF (2012) *Nat Nanotechnol* 10:1-5. <http://dx.doi.org/10.1038/NNANO.2012.118>
- 31 Suhr J (2007) *Nat Nanotechnol* 2:417-421. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.186>
- 32 Aliev AE (2009) *Science* 323:1575-1578. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1168312>
- 33 Bryning MB (2007) *Adv Mater* 19:661-664. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200601748>
- 34 Kim KH, Vural M, Islam MF (2011) *Adv Mater* 23:2865-2869. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201100310>
- 35 Hu H, Zhao Z, Wan W, Gogotsi Yu, Qiu J (2014) *Environmental Science & Technology Letters* 1:214-220. <http://dx.doi.org/10.1021/ez500021w>
- 36 Gao XF, Jiang L (2004) *Nature* 432:36. <http://dx.doi.org/10.1038/432036a>
- 37 Dong XC, Chen J, Ma YW, Wang J, Chan-Park MB, Liu XM, Wang LH, Huang W, Chen P (2012) *Chem Commun* 48:10660-10662. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc35844a>
- 38 Ci LJ, Manikoth SM, Li XS, Vajtai R, Ajayan PM (2007) *Adv Mater* 19:3300-3303. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200602974>
- 39 Sultanov FR, Bejzenov RE, Mansurov ZA, Pei SS (2014) Study of hydrophobic and sorption properties of aerogels based on carbon nanotubes [Исследование гидрофобных и сорбционных свойств аэрогелей на основе углеродных нанотрубок]. Proceedings of VII International symposium "Physics and Chemistry of Carbon Materials / Nanoengineering" [Материалы VIII международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов/Нанотехнологии»], Almaty, Kazakhstan. P.94-98. (in Russian)
- 40 Xiao N, Zhou Y, Ling Zh, Qiu J (2013) *Carbon* 59:530-536. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.051>
- 41 Chen ZP, Ren WC, Gao LB, Liu BL, Pei SF, Cheng HM (2011) *Nat Mater* 10:424-428. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3001>
- 42 Yong YC, Dong XC, Chan-Park MB, Song H, Chen P (2012) *ACS Nano* 6:2394-2400. <http://dx.doi.org/10.1021/nn204656d>
- 43 Marmur A (2003) *Langmuir* 19:8343-8348. <http://dx.doi.org/10.1021/la0344682>
- 44 Larmour IA, Bell SEJ, Saunders GC (2007) *Angew Chem Int Edit* 46:1710-1712. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200604596>
- 45 Moura FCC, Lago RM (2009) *Appl Catal B-Environ* 90:436-440. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.04.003>
- 46 Dong X, Chen J, Ma Y, Wang J, Chan-Park MB, Liu X, Wang L, Huang W, Chen P (2012) *Chem Commun* 48:11644-11646. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc36962a>
- 47 Dong XC, Xing GC, Mary MBC, Shi WH, Xiao N, Wang J, Yan QY, Sum TC, Huang W, Chen P (2011) *Carbon* 49:5071-5078. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.025>
- 48 Lee SH, Lee DH, Lee WJ, Kim SO (2011) *Adv Funct Mater* 21:1338-1354. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201002048>
- 49 Dai LM, Chang DW, Jaek JB, Lu W (2012) *Small* 8:1130-1166. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201101594>
- 50 Zhao W, Li Y, Wang S, He X, Shang Yu, Peng Q, Wang Ch, Du Sh, Gui X, Yang Y, Yuan Q, Shi E, Wu Sh, Xu W, Cao A (2014) *Carbon* 76:19-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.032>
- 51 Mi X, Huang GB, Xie WS (2012) *Carbon* 50:4856-4864. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.013>
- 52 Zhao GX, Li JX, Ren XM (2011) *Environ Sci Technol* 45:10454-10462. <http://dx.doi.org/10.1021/es203439v>
- 53 Li ZJ, Chen F, Yuan LY (2012) *Chem Eng J* 210:539-546. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.030>
- 54 Jiang GD, Lin ZF, Chen C (2011) *Carbon* 49:2693-2701. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.059>
- 55 Liu XJ, Pan LK, Zhao QF (2012) *Chem Eng J* 183:238-243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.068>
- 56 Chandra V, Kim KS (2011) *Chem Commun* 47:3942-3944. <http://dx.doi.org/10.1039/c1cc00005e>

- 57 Madadrang CJ, Kim HY, Gao GH (2012) ACS Applied Materials & Interfaces 4:1186-1193. <http://dx.doi.org/10.1021/am201645g>
- 58 Ma HL, Zhang YW, Hu QH (2012) J Mater Chem 22:5914-5916. <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm00145d>
- 59 Fan LL, Luo CN, Li XJ (2012) Bioresource Technol 114:703-706. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.067>
- 60 Fan LL, Luo CN, Sun M (2013) Colloid Surface B 103:601-607. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.11.023>
- 61 Maliyekkal M, Sreepasad TS, Krishnan D (2013) Small 9:273-283. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201201125>
- 62 Liu XT, Zhang HY, Ma YQ (2013) J Mater Chem A 1:1875-1884. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ta00173j>
- 63 Xu J, Wang L, Zhu YF (2012). Langmuir 28:8418-8425. <http://dx.doi.org/10.1021/la301476p>
- 64 Ma HW, Shen JF, Shi M (2012) Appl Catal B-Environ 121-122:198-205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.023>
- 65 Sultanov FR, Pei SS, Auyelkhanzy M, Smagulova G, Lesbayev BT, Mansurov ZA (2014) Eurasian Chemico-Technological Journal 16:263-267.