

Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию

Е.Д.Грайфер, В.Г.Макотченко, А.С.Назаров, С.-Дж.Ким, В.Е.Федоров

Учреждение Российской академии наук

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева Сибирского отделения РАН

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, факс (383)330–9489

Женский университет Ихва

120750 Сеул, Республика Корея, факс +82(2)3277–3419

Систематизированы литературные данные о новом углеродном наноматериале — графене — с точки зрения химика. Большое внимание уделено химическим методам синтеза графеноподобных материалов из различных предшественников — природного и расширенного графита, оксида графита, интеркалированных соединений графита и др. Рассмотрены подходы к химическому модифицированию графеновой плоскости с помощью различных реагентов и пути получения коллоидных дисперсий графена.

Библиография — 220 ссылок.

Оглавление

I. Введение	784
II. Получение графена из различных предшественников	786
III. Химическое модифицирование графена	794
IV. Заключение	801

I. Введение

Графен представляет собой единичную графитовую плоскость, в которой sp^2 -гибридизованные атомы углерода образуют гексагональную решетку. Графен можно представить как «строительный блок» графита, нанотрубок и других углеродных материалов (рис. 1). Термин «графен» для индивидуального графитового слоя был введен в 1994 г. в соответствии с рекомендациями ИЮПАК по номенклатуре интеркалированных соединений графита (ИСГ, их также называют соединениями включения или соединениями внед-

рения графита).¹ Термин предложен по аналогии с названиями полициклических ароматических углеводородов (антрацен, коронен и т.д.). В настоящее время исследования в области графена не ограничиваются только однослойными образцами, интерес представляют также структуры, содержащие два и более (до 10) графеновых слоев.^{2–5}

В последние годы синтез и свойства графена стали одной из самых широко обсуждаемых и быстро развивающихся тем

Е.Д.Грайфер. Аспирантка ИНХ СО РАН.

Телефон: (383)316–5634, e-mail: catherine.graifer@gmail.com

В.Г.Макотченко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (383)316–5634, e-mail: mwg@niic.nsc.ru

А.С.Назаров. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (383)316–5634, e-mail: albert@niic.nsc.ru

С.-Дж.Ким. Кандидат химических наук, профессор, заведующая Отделением нанонауки Женского университета Ихва.

Телефон: +82(2)3277–2350, e-mail: sjkim@ewha.ac.kr

В.Е.Федоров. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИНХ СО РАН. Телефон: (383)330–9253, e-mail: fed@niic.nsc.ru

Область научных интересов авторов: углеродные наноматериалы, интеркалированные соединения графита: синтез, модифицирование, электронная и кристаллическая структура

Дата поступления 28 августа 2010 г.

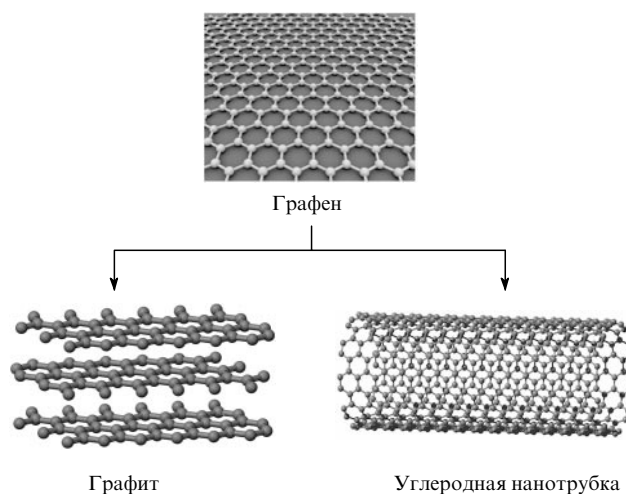


Рис. 1. Графен как «строительный блок» графита и углеродных нанотрубок.

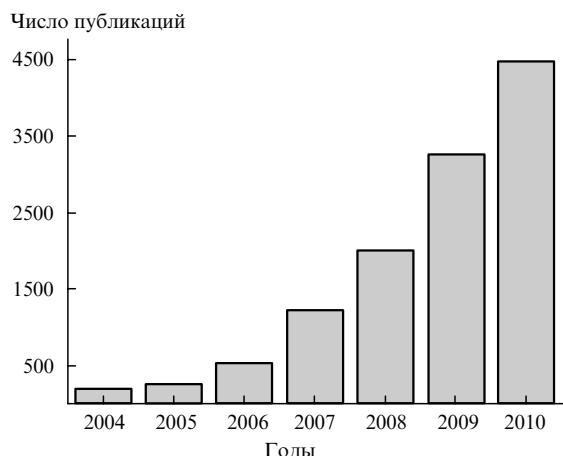


Рис. 2. Динамика развития исследований графена согласно базе данных Химической реферативной службы Американского химического общества (ScholarFinder) (данные на 15 ноября 2010 г.).

в химии и физике. Это видно из экспоненциального роста числа научных публикаций в указанной области (рис. 2). Повышенный интерес к новому материалу связан с рядом его уникальных свойств: электронных, оптических, механических и др. Первые эксперименты с графеном, полученным механическим отщеплением, показали его необычную электронную структуру, высочайшую подвижность носителей заряда при комнатной температуре и проявление ряда квантовых эффектов (квантового эффекта Холла, эффекта баллистического транспорта и т.д.). Подобные наблюдения определили потенциал графена как материала для создания полевых транзисторов нового поколения. Более того, в настоящее время графен рассматривается как возможная основа будущей наноэлектроники,⁶ а в перспективе — как заменитель кремния в интегральных микросхемах.^{7–10} Ведутся исследования электронных свойств не только механически отслоенных графенов, но и более доступных материалов, приготовленных химическими методами.^{9, 11–14} В отличие от своего массивного аналога, графита, графен прозрачен и может применяться в оптических устройствах. Обладая высокой проводимостью и прозрачностью, графен может стать альтернативой дорогостоящему материалу — твердому раствору диоксида олова в оксиде индия(III), который используется в качестве прозрачного электрода в жидкокристаллических дисплеях, солнечных батареях и других устройствах.^{15–19} Кроме того, для графена характерны высокие механическая жесткость, теплопроводность и удельная поверхность (согласно расчетам, $2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), что обуславливает его перспективность в качестве компонента полимерных и неорганических композитных материалов.^{20–23} Благодаря присутствию графенового наполнителя матрица приобретает улучшенные характеристики по прочности, жесткости, электро- и теплопроводности.^{20–24} Композитам графен — полимер посвящен недавно опубликованный обзор.²⁵ Графеновые материалы могут найти применение в устройствах для хранения энергии (в качестве электродов в батарейках, конденсаторах и др.).²⁶ Так, для суперконденсаторов нужны электроды с высокой проводимостью и большой площадью поверхности, а графен как раз соответствует этим требованиям.²⁷ Кроме того, выясняются возможности хранения водорода на графеновых структурах.^{28, 29} Графен изучается также с точки зрения применения в биоэлектронике^{30, 31} и

сенсорах,^{32–34} где важную роль играет его большая доступная поверхность. Однако в настоящий момент масштабное производство графеновых материалов только начинается, и основная часть производимого графена расходуется на научные исследования.

Теоретические исследования графена начались еще в 30–40-х гг. XX в., задолго до получения реальных образцов. Проведенные расчеты показали, что идеальная свободная двумерная пленка (толщиной в десятки атомных слоев), подобно другим низкоразмерным системам, должна быть термодинамически нестабильной.² По этой причине долгое время монослои получали только на поверхности трехмерных структур. Первые шаги к синтезу одиночных углеродных слоев были сделаны в 60–70-х гг. прошлого века с использованием коллоидных растворов оксида графита^{35, 36} и с применением методов химического осаждения из газовой фазы, основанных на разложении этилена на поверхностях переходных металлов³⁷ и карбидов металлов.^{38, 39} Было также показано, что высокотемпературная обработка SiC с испарением кремния приводит к образованию монокристаллической однослойной углеродной пленки.⁴⁰ В другом подходе использовали электрофоретическое нанесение и термическую обработку наночастиц алмаза на поверхности высокоориентированного пиролитического графита.⁴¹ Предпринимались попытки получить графен из ИСГ, например KC_8 , расщепляя их в реакциях с ненасыщенными углеводородами⁴² или спиртами.^{43, 44} Однако метастабильные структуры, получаемые в подобных процессах, достигали толщины 30 графеновых плоскостей и сворачивались в наносвитки при обработке ультразвуком.⁴³ В 90-х гг. XX в. развивалась техника механического отщепления графеновых слоев с поверхности высокоориентированного пиролитического графита, например, с помощью иглы атомно-силового микроскопа.⁴⁵ Подробный обзор ранних экспериментов по получению тонких графитовых слоев сделан в работе⁵.

Новый этап в исследовании графена начался в 2004 г., когда российские и британские ученые впервые получили изолированный графен путем многократного механического отщепления графеновых слоев от высокоориентированного пиролитического графита.^{46, 47} В этих работах одно- и двухслойные графены были перенесены на подложку из окисленного кремния, с которой они связывались лишь слабыми вандер-ваальсовыми взаимодействиями, что позволило при растворении подложки получить свободные графены, перенести их на металлическую решетку (scaffold) и создать устройства для измерения электронных свойств индивидуального графенового листа.⁴⁸ Впервые было показано, что новый материал обладает уникальными электронными и другими свойствами. Одновременно происходило активное развитие методов исследования графеновых материалов. Для определения количества слоев и дефектности в графеновых образцах в настоящее время обычно используют атомно-силовую микроскопию (АСМ) и спектроскопию КР. Современное состояние этих методов в применении к графену описано в обзорах^{7, 49–52}.

Методы получения графена можно подразделить на несколько групп:

1) механическое отщепление слоев графена от высокоориентированного пиролитического графита;^{2, 6, 46–48}

2) выращивание на подложке^{8, 53} (химическое осаждение из газовой фазы с разложением углеводородов на поверхности металлов^{37, 54, 55} и карбидов металлов,^{38, 39} термическое разложение SiC,^{40, 56} процессы, включающие нагревание графитовых электродов в электрической дуге в водороде⁵⁷);

3) органический синтез;^{58, 59}

4) химический метод с использованием коллоидных дисперсий на основе соединений, содержащих графеновые слои.^{24, 60}

Перечисленные методы были рассмотрены в обзорах^{2–8, 18, 19, 24, 53, 58, 60–66}. Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки. Так, метод механического отслаивания графена, так называемый «скотч-метод», на сегодняшний день дает образцы наивысшего качества, однако он трудоемок, а выход графена невысок. Вероятно, данный подход не применим для масштабного производства графенов, оставаясь, однако, незаменимым для фундаментальных и прикладных исследований свойств графена. При выращивании графенов на подложке главная трудность состоит в контроле роста единичного слоя графена и исключении наращивания последующих слоев. Синтез крупных полициклических ароматических молекул, которые можно рассматривать как наноразмерные графеновые листы, затруднен тем, что растворимость таких соединений существенно снижается с увеличением числа конденсированных циклов, а также побочными реакциями. Главное преимущество химических жидкофазных подходов к получению графена заключается в их перспективности для крупномасштабного производства и в относительно несложном модифицировании свойств в зависимости от будущей области применения. Кроме того, переводение графена в коллоидные дисперсии необходимо для самых разных технологических операций — смешения, нанесения, пропитки, функционализации и т.д.

Химическим методам получения графенов посвящено несколько обзорных статей,^{24, 60–62, 64} а более подробно проблема получения растворными методами высокомонокисперсных графенов рассмотрена авторами работы⁶³. Однако по причине чрезвычайно активного развития данной области будет полезно описать последние достижения в синтезе и модифицировании графена химическими методами. В данном обзоре мы остановимся на основных способах получения водных и органических растворов и дисперсий графена из различных исходных материалов (оксида графита, природного и расширенного графита, интеркалированных соединений графита и др.), в том числе с использованием поверхностно-активных веществ, полимеров, биомолекул, а также обсудим химические реакции, в которые могут вступать графеновые поверхности.

II. Получение графена из различных предшественников

Для получения коллоидных дисперсий графена в качестве предшественников можно использовать как природный или высокоориентированный пиролитический графит, так и различные другие материалы, в структуре которых содержатся графеновые слои: терморасширенный графит, ИСГ, оксид графита, фторид графита, а также углеродные нанотрубки (рис. 3). Прежде чем подробно рассматривать особенности приготовления графеновых коллоидов из данных соединений, целесообразно остановиться на некоторых общих аспектах получения графена химическими методами.

Для расщепления графеновых пачек на индивидуальные листы необходимо преодолеть силы притяжения, существующие между слоями в исходном предшественнике, и стабилизировать однослойные графены. Это может быть достигнуто либо ковалентным модифицированием поверхности графеновых листов различными функциональными группами (см. раздел III),^{24, 60} либо нековалентной функцио-

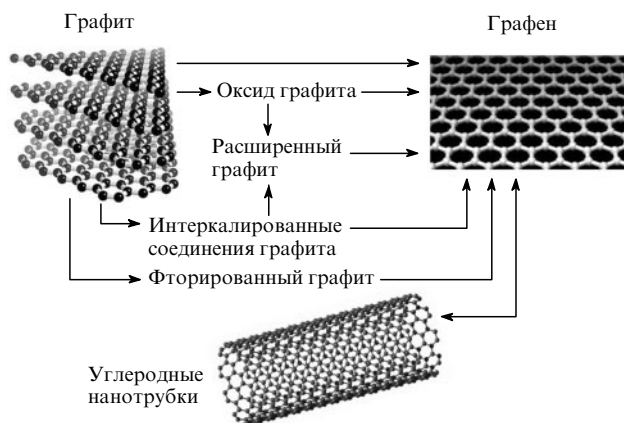


Рис. 3. Пути получения графена через расщепление различных предшественников.

нализацией (адсорбцией) с использованием органических растворителей,^{67–71} поверхностно-активных веществ,^{72–75} полимеров,^{76–78} биомолекул,³¹ ароматических донорных или акцепторных молекул.^{16, 79–84} Ключом к успешному получению графенсодержащих коллоидов послужил многолетний опыт, накопленный в области диспергирования углеродных нанотрубок. Так, было показано, что наиболее эффективные органические растворители характеризуются значением поверхностной энергии, близким к величине поверхностной энергии нанотрубок.⁸⁵ Поскольку энергии поверхности нанотрубок и графена, по-видимому, близки, то ожидалось, что растворители, хорошо диспергирующие нанотрубки, будут перспективны и для получения графеновых дисперсий. Эксперименты подтвердили данное предположение: не только растворители, но также ПАВ и полимеры, применяемые в случае нанотрубок,⁸⁶ оказались эффективными и для графенов.^{72, 73} Многие методы и подходы ковалентной функционализации (химические реакции графеновой поверхности) также успешно перенесены с углеродных нанотрубок⁸⁷ на графеновые материалы.^{24, 60}

Процесс диспергирования обычно включает стадию ультразвуковой (УЗ) обработки исходного соединения в выбранной реакционной среде. Ультразвуковые волны помогают проникновению жидкости между слоями графита, оксида графита или другого слоистого предшественника графена и способствуют его расщеплению. Роль ультразвукового воздействия в производстве графенов подробно рассмотрена в недавно опубликованном обзоре⁶². Завершающим этапом обычно является центрифугирование смеси для отделения крупных нерасщепленных частиц предшественника.

1. Получение графена из графита

Прямое получение дисперсий графена из природного или высокоориентированного пиролитического графита возможно в следующих реакционных средах: в полярных и неполярных органических растворителях,^{67–71, 88} в уксусной кислоте с ПАВ — бромидом цетилтриметиламмония,⁸⁹ в водных растворах, содержащих ПАВ — додецилбензолсульфонат натрия⁷² и хлат натрия,^{73, 75} в водных растворах в присутствии ароматических молекул.⁸⁴

Авторы работы⁶⁷ получали коллоиды графена ультразвуковой обработкой графита в *N*-метилпирролидоне (*N*-МП, NMP), диметилацетамиде, γ -бутиролактоне и



Рис. 4. Концентрации графеновых дисперсий, полученных из графита, после центрифугирования для ряда растворителей с различными значениями поверхностного натяжения.⁶⁷ Концентрация до центрифугирования 0.1 мг·мл⁻¹. Горизонтальная стрелка показывает приблизительный диапазон значений поверхностных энергий графита.

1,3-диметилимидазолидин-2-оне с последующим центрифугированием. Выход высококачественных неокисленных графеновых пачек толщиной не более 5 листов составлял ~1 мас.%, концентрация дисперсий достигала 0.01 мг·мл⁻¹ (рис. 4). Найдено, что оптимальное поверхностное натяжение (поверхностная энергия Гельмгольца) растворителя для графита составляет ~40–50 мДж·м⁻², что в точности соответствует свойствам углеродных нанотрубок и подтверждает ван-дер-ваальсову природу взаимодействия растворитель–графит.^{69,85} По результатам исследования 40 растворителей установлено,⁶⁹ что для успешного диспергирования графита (а также и нанотрубок) параметр растворимости Гильдебранда (δ_T) должен составлять ~23 МПа^{1/2}, а параметры растворимости Хансена — $\delta_d \approx 18$ МПа^{1/2}, $\delta_p \approx 9.3$ МПа^{1/2} и $\delta_H \approx 7.7$ МПа^{1/2}.

В малополярном *o*-дихлорбензоле (ОДБ) концентрация графеновой дисперсии составляла 0.03 мг·мл⁻¹, расщепление происходило неполностью: образовывались в основном многослойные графены толщиной 7–10 нм.⁶⁸ Возможности дальнейшего ковалентного модифицирования графеновых листов, растворенных в ОДБ, алкильными и арильными группами рассмотрены в работах^{68,90} (см. раздел III). Однако при приготовлении пленок графена из дисперсии в ОДБ главная трудность состоит в удалении остаточного высококипящего растворителя, значительно снижающего проводимость пленок.⁶⁸

Показана⁷¹ возможность формирования графеновых дисперсий из графита при его обработке фторсодержащими ароматическими соединениями (гексафторбензолом, октафтортолуолом, пентафторбензонитрилом и пентафторпиридином), а также другими реагентами — пиридином, бензиламином, этилацетатом, винилацетатом, метилхлорацетатом, 2-метоксиэтиловым эфиром и *N,N,N',N'*-тетраметилметиленадиамином. Концентрация дисперсий во фторированных растворителях варьировалась в пределах 0.05–0.1 мг·мл⁻¹, а выход графена составлял 1–2%. Наилучшие результаты получены в случае C₆F₅CN. Отмечено, что аналогичные нефторированные соединения не дают графеновых дисперсий, за исключением пиридина. В пиридине с выходом 6% получены стабильные в течение 1 недели дисперсии с концентрацией графена 0.3 мг·мл⁻¹, а

в бензиламинe концентрация достигала 1 мг·мл⁻¹. Механизм диспергирования, вероятно, включает перенос заряда посредством π – π -стэкинга, причем графит может быть как донором, так и акцептором электронов. В случае фторорганических растворителей происходит перенос заряда от электрононасыщенных углеродных слоев к электронодефицитным ароматическим молекулам, а в случае пиридина — наоборот, от донорных молекул пиридина к графитовым слоям. Кроме того, для диспергирующей способности важна близость величин поверхностной энергии взаимодействующих компонентов.

При диспергировании природного графита в водном растворе додецилбензолсульфоната натрия фаза коллоидного раствора содержала до 3% монослойных бездефектных графенов; стабилизация дисперсии объяснена с точки зрения теории устойчивости коллоидных систем и теории Гамакера.⁷² При использовании холата натрия была достигнута концентрация 90 мкг·мл⁻¹, причем в случае этого ПАВ удалось успешно применить метод градиентного ультрацентрифугирования для улучшения показателя проводимости и прозрачности графеновых пленок, получаемых из дисперсий.⁷³ Авторам работы⁷⁵, которые тоже использовали холат натрия, удалось достичь концентрации 0.3 мг·мл⁻¹ при применении продолжительной (до 400 ч) обработки ультразвуком низкой мощности. На снимках, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ~20% графенов были однослойные; средние размеры графеновых образований (1 мкм × 400 нм) оказались достаточно устойчивы по отношению к продолжительной УЗ-обработке. Изучено также влияние условий центрифугирования. Пленки, приготовленные из таких дисперсий, имели модуль Юнга 4–10 ГПа, предел прочности 15–33 МПа, проводимость до отжига 7000 См·м⁻¹, после отжига — 17 500 См·м⁻¹. В случае обработки высокоориентированного пиролитического графита бромидом цетилтриметиламмония в уксусной кислоте образующиеся графены можно было редиспергировать в ДМФА.⁸⁹ Несмотря на то что величины поверхностной энергии уксусной кислоты и графита не очень близки, результат сравним с лучшими органическими растворителями:⁶⁷ выход графена достигал 10%.

Другой подход заключается в диспергировании графита в воде ультразвуком с помощью ароматического соединения — тетранатриевой соли пирен-1,3,6,8-тетрасульфоновой кислоты.⁸⁴ В спектрах КР графенов наблюдается расщепление D-полосы, обусловленное нарушением симметрии. Метод дает высокий выход (до 90%) однослойных графенов с модифицированной электронной структурой, приводящей к «открытию» запрещенной зоны. Отмечается, что при использовании вместо указанной соли моноароматических соединений (бензола, толуола) однослойные графены не обнаружены; вероятно, для расщепления недостаточно взаимодействия между отдельным ароматическим циклом и графитом.

2. Получение графена из расширенного графита

Расширенный графит (РГ), также называемый терморасширенным или термически расщепленным графитом,^{91–93} получается при быстром нагревании интеркалированных соединений графита;⁹⁴ он является одним из наиболее перспективных предшественников для получения графеновых дисперсий. При нагреве ИСГ в режиме термоудара давление интеркалянта в межслоевом пространстве резко возрастает,

что приводит к расслаиванию графитовой матрицы. В результате образуется пористая дефектная углеродная структура, состоящая из слоистых графитовых доменов. Расширенный графит широко используемых марок, производимых в России и за рубежом, получают из бисульфата или нитрата графита; обычно такой РГ состоит из графеновых стопок толщиной 30–100 нм, что соответствует сотням графеновых плоскостей. Даже после продолжительной УЗ-обработки в спирте не происходит значительного расщепления РГ и толщина пачек составляет более 50 нм.⁹⁵ Недавно показано,⁹⁶ что комбинирование спиртовой и кислотной обработки позволяет снизить толщину пачек до 6–7 нм. Для получения коллоидов графена описано использование как РГ из промышленных источников, так и новых форм РГ, содержащих всего 10–15 графеновых слоев.^{97–101}

На основе промышленного РГ получены графеновые наноленты — узкие полоски графена шириной порядка 10–100 нм.⁷⁸ Такие объекты отличаются от образцов графена с более протяженными размерами базальной плоскости по физическим свойствам: они обладают полупроводниковыми свойствами, причем ширина запрещенной зоны зависит от ширины ленты и расположения атомов на границах. Благодаря этому подобные наноленты рассматриваются как перспективный материал для создания транзистора на основе графена с высокой скоростью переключения и высокой подвижностью носителей заряда при комнатной температуре. При ультразвуковой обработке РГ в растворе поли(*n*-фениленвинилена-со-2,5-диоктилоркси-*m*-фениленвинилена) в дихлорэтана и последующем отделении крупных частиц центрифугированием жидкая фаза содержала нековалентно стабилизированные микрометровые графеновые листы и графеновые наноленты различных форм и размеров с гладкими границами типа «кресло» или «зигзаг» (рис. 5).

В работе⁷⁹ описан процесс растворения промышленного РГ в водной (щелочной) и полярных органических средах с использованием 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCQDM);

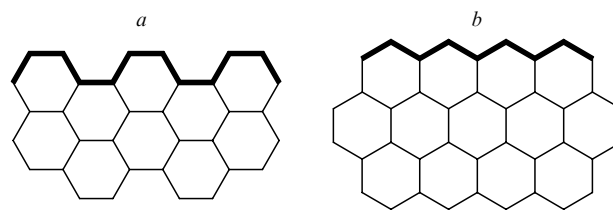


Рис. 5. Различные типы краев графеновой наноленты: «кресло» (а), «зигзаг» (b).

анион этого соединения в ДМСО или ДМФА стабилизировал дисперсии графена за счет π – π -взаимодействия. Авторы работы⁶² также подчеркивают влияние ультразвуковой обработки на формирование дисперсии и адсорбцию аниона TCQDM. Интересно, что этот реагент, в отличие от большинства ПАВ, не ухудшает проводящих свойств графена, так как обладает высокосопряженной системой π -электронов.

Авторы работы¹⁰² получали однослойные графены из РГ постепенным термическим окислением пленок, нанесенных из бензольных дисперсий РГ на кремниевую подложку. Термическое окисление на воздухе приводит к истончению графеновых слоев на подложке в результате удаления верхних слоев.

Наряду с ультразвуковым методом известны также гидротермальный¹⁰³ и микроволновый¹⁰⁴ методы получения коллоидных растворов графена из РГ. Гидротермальным методом из промышленного РГ получены дисперсии одно- и двуслойных графенов в ацетонитриле с повышенным выходом (10–12%) без использования ПАВ.¹⁰³ Благодаря низкой температуре кипения ацетонитрила в автоклаве, нагревом до 180°C, создавалось высокое давление (до 1.1 МПа), что способствовало эффективному проникновению молекул растворителя между слоями РГ и расщеплению

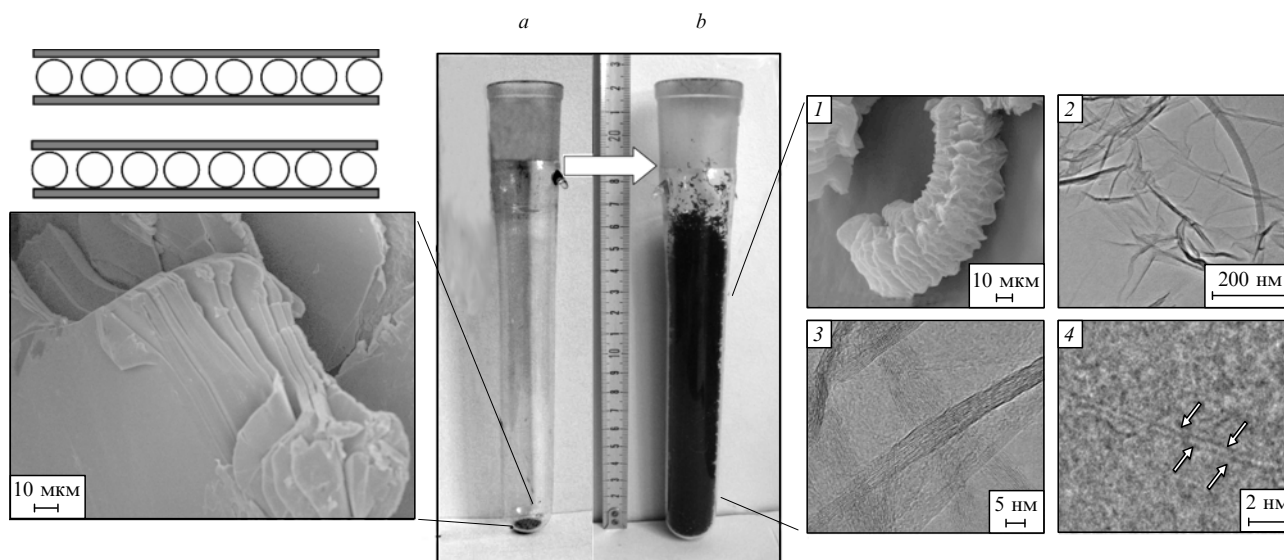


Рис. 6. Получение высокорасщепленного графита из интеркалированных соединений поли(фториддиолерода) $C_2F \cdot xR$.^{97–101}

а — исходное соединение $C_2F \cdot xClF_3$; схематическое изображение его структуры и микрофотография методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); б — ВРГ, образовавшийся при термораспаде $C_2F \cdot xClF_3$; микрофотографии ВРГ методами СЭМ (1) и ПЭМ (2–4). На снимках 2–4 представлены разные участки образца; на снимке 4 стрелками отмечен тонкий участок толщиной в два графеновых слоя.

его частиц. Этому также способствует большой дипольный момент ацетонитрила.

При использовании микроволнового излучения и УЗ-обработки промышленный РГ был расщеплен с образованием водно-аммиачной дисперсии, содержащей графены из нескольких слоев с большими латеральными размерами (т.е. размерами в плоскости) — от десятков до ста микрометров.¹⁰⁴ Использование аммиака позволяет избежать введения большого количества кислорода, а значит, и дефектов в образцы. Размеры графенов зависели от концентрации аммиака. Предполагаемый механизм расщепления включает внедрение раствора аммиака между слоями РГ и дальнейшее образование под действием микроволнового излучения газообразных NH_3 и H_2O , которые расщепляют РГ.

Высокорасщепленный графит (ВРГ) с насыпной плотностью $1.3\text{--}1.8\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, частицы которого состоят лишь из 10–15 графеновых слоев, может быть получен из интеркалированных соединений поли(фториддиглерода) состава $\text{C}_2\text{F}_x\cdot\text{R}$ (R — интеркалянт) при их быстром термическом разложении, объем материала при этом резко возрастает, а цвет изменяется с желтого, оранжевого, красного и т.д. на черный (рис. 6,а,б).^{97–101} Особенностью приготовления нового типа ВРГ является то, что он образуется не только за счет быстрого повышения давления интеркалированных молекул, но и за счет выделения газообразных продуктов в результате термораспада фторграфитовой матрицы. Именно благодаря этому происходит более интенсивное расслаивание, и новый ВРГ характеризуется уширенным межплоскостным расстоянием (до $3.49\text{ \AA}$) по сравнению с графитом и обычными РГ ($3.35\text{ \AA}$), высокой удельной поверхностью (до $380\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) и малым числом графеновых плоскостей — вплоть до одно- и двуслойных графеновых образований (рис. 6,б), — что позволяет рассматривать данный материал как многослойный графен. Полученный таким образом ВРГ может быть легко диспергирован в воде с помощью додецилбензолсульфоната натрия или в органических растворителях, таких как N-МП, ДМФА, диметилацетамид, диэтиленгликоль и толуол.^{100,101} Подобные графеновые дисперсии устойчивы более полугода. При нанесении дисперсии на подложку из полиэтилентерефталата была получена пленка высококачественного чистого графена с удельным поверхностным сопротивлением $\sim 3\text{ кОм}$ на квадрат и прозрачностью $\sim 80\%$. Кроме того, ВРГ может быть переведен в стабильные водные дисперсии путем химического модифицирования в смеси концентрированных азотной и серной кислот.⁹⁹

3. Получение графена восстановлением оксида графита

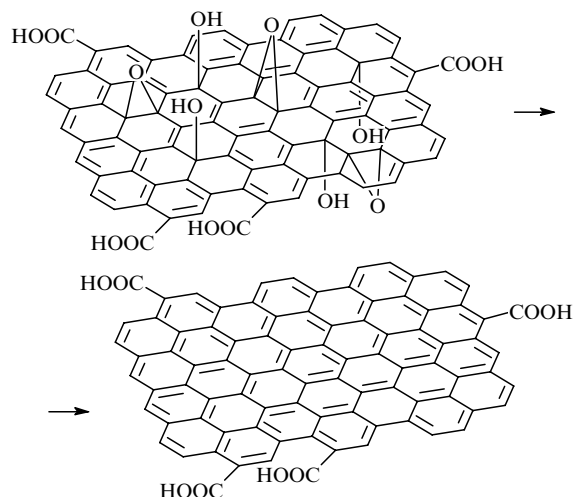
В первых работах, посвященных приготовлению графена из дисперсий в жидкой фазе, графеновые структуры получали восстановлением оксида графита,^{20, 35, 76, 105} и сейчас в значительной части исследований, касающихся жидкофазного синтеза графена, в качестве исходного материала используют оксид графита.

Оксидом графита (ОГ) называют продукты переменного состава, образующиеся при окислении графита. Синтез, структура и химические свойства ОГ недавно были систематизированы и подробно описаны в обзорах^{106,107}. Впервые подобное соединение было получено еще в XIX в. при окислении графита хлоратом калия в дымящей азотной кислоте (метод Броди¹⁰⁸), далее этот метод был усовершенствован Штауденмайером,¹⁰⁹ а в 1958 г. Хаммерс и Оффеман¹¹⁰ предложили способ окисления графита действием KMnO_4 в

концентрированной серной кислоте, который далее был модифицирован Ковтюховой и соавт.¹¹¹ Полученные таким образом вещества состоят из гидрофильных слоев оксида графена (межплоскостные расстояния от 6 до $12\text{ \AA}$) и интеркалированных молекул воды.^{60, 106, 107, 112–115} Структура оксида графита точно не установлена, предложено несколько моделей.¹⁰⁶ Предполагается, что в ОГ атомы углерода могут быть связаны с гидроксигруппами или с эпоксидными мостиками, а края плоскости модифицированы карбоксильными и карбонильными группами. Благодаря гидрофильным свойствам ОГ легко образует в воде устойчивые коллоидные растворы с концентрацией до $14\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$, что наблюдалось еще в работах 60-х гг. XX в.^{35, 36} и было более подробно изучено позднее в связи с возросшим интересом к данному материалу как к предшественнику графена.^{60, 76, 106, 116} Кроме того, при УЗ-обработке ОГ полностью расщепляется в полярных органических растворителях, таких как ДМФА^{106, 117, 118} и пропиленкарбонат¹¹⁹ (хотя по этому вопросу имеются и противоречивые данные¹²⁰). Водные растворы ОГ смешиваются с ДМФА, ДМСО, N-МП, этанолом, метанолом, ацетонитрилом,^{11, 120} но оседают при добавлении толуола и диэтилового эфира.¹²⁰ В ацетоне и ТГФ коагуляция дисперсии наблюдается через 1 сут. Возможно переводение листов оксида графена из водной фазы в хлороформ с использованием четвертичных аммониевых солей.⁷⁴

В отличие от графена ОГ является диэлектриком, поэтому проводятся многочисленные исследования процессов его восстановления. Образующийся материал в литературе называют химически восстановленным графеном (ХВГ). В качестве восстановителей чаще всего используют водные растворы гидразина^{16, 31, 76, 80, 82, 105, 121–123} или безводный гидразин,^{81, 124} но предложены также процессы с применением диметилгидразина,²⁰ гидрохинона,^{121, 125} тетрагидридобората натрия,^{121, 126} системы NaBH_4 — концентрированная серная кислота,¹²⁷ *n*-фенилендиамина,¹²⁸ гидрида натрия¹²⁹ и порошка алюминия.¹³⁰

Детальное обсуждение процесса восстановления ОГ и образования ХВГ можно найти в обзоре¹⁰⁶; схематично эту реакцию можно представить следующим образом:



Согласно данным работы¹²², гидразин не восстанавливает карбоксильные группировки на краях графеновых плоскостей.

По мере восстановления гидрофильность ОГ постепенно уменьшается, и происходит осаждение восстановленных графеновых листов. Осадок невозможно редиспергировать даже

действием ультразвука или ПАВ.¹⁰⁵ Для предотвращения необратимой агрегации часто в реакционную среду добавляют полимеры,^{20, 76, 77, 131} ПАВ,¹²³ биомолекулы³¹ либо большие ароматические донорные или акцепторные молекулы, способные стабилизировать графены за счет π - π -взаимодействий.^{16, 80–83} Другие подходы к стабилизации коллоидов восстановленного графена состоят в использовании реагентов, одновременно выполняющих функции восстановителя и стабилизатора или растворителя,^{124, 128, 129} в тщательном контроле условий восстановления^{120, 122, 132} и в химическом ковалентном модифицировании графенов (см. раздел III). Тонкие графеноподобные слои можно также получить из ОГ, если проводить восстановление нанесенных на подложку его листов в парах гидразина¹¹ или водородом.¹⁵

Авторы работы⁷⁶ изучали восстановление коллоидной дисперсии ОГ гидразином в присутствии анионного полимера поли(4-стиролсульфоната) натрия (SPSS) и ПАВ (додецилсульфата натрия или Тритона X-100). Было установлено, что только SPSS обеспечивал образование стабильных коллоидов, в которых каждая индивидуальная графеновая плоскость покрыта полимером с двух сторон. В данном случае взаимодействие полимера и графеновых листов обусловлено гидрофобным притяжением. Интересно использование проводящего полимера нафийон, который содержит фторуглеродный скелет и сульфокислотные боковые группы.⁷⁷ Стабилизация происходит за счет стерического и электростатического отталкивания между отрицательно заряженными графеновыми частицами с адсорбированным полимером. Нафийон оказывает благотворное влияние на проводящие свойства пленок, приготовленных из коллоида: удельное поверхностное сопротивление таких пленок составляет всего 30 кОм на квадрат при прозрачности 80% (для $\lambda = 550$ нм). При смывании нафийона сопротивление возрастает в три раза.

В работе³¹ восстановление ОГ гидразином проводили в присутствии одноцепочечной ДНК. В отсутствие биомолекулы при восстановлении материал агломерировался и не диспергировался при дальнейшем добавлении ДНК. Установлено, что важную роль в стабилизации коллоидов молекулами одноцепочечной ДНК играют гидрофобные взаимодействия, а также слабые электростатические и водородные связи между первичными аминогруппами азотистых оснований и остаточными карбоксильными и гидроксильными группами графеновых листов. Молекулы ДНК ориентируются таким образом, что заряженный сахарофосфатный остов направлен в раствор. Концентрация приготовленных водных дисперсий графена достигала $2.5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Такие материалы интересны возможностями для самосборки новых нанобиокомпозитов на основе графена, включающих интеркалированные молекулы ДНК; возможно также получение коинтеркалятов ДНК и цитохрома *c*. Для таких композиций характерна упорядоченная ламеллярная структура: биомолекулы располагаются между графеновыми пачками и доступны для небольших молекул-восстановителей, диффундирующих из раствора.

Ряд работ посвящен дисперсиям графена, стабилизированным за счет π - π -взаимодействий с полиароматическими молекулами (чаще всего производными пирена) по аналогии со стабилизацией углеродных нанотрубок. Применение этих соединений не только помогает получить устойчивые дисперсии графена, но и позволяет модифицировать его электронные свойства в результате переноса заряда между компонентами. Авторы работы¹⁶ восстанавливали ОГ гидразином в присутствии пирен-1-илбутирата. Фильтрованием стабили-

зированной таким образом дисперсии были получены графеновые пленки, проводимость которых достигала $200 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Эффективный перенос энергии или электронов между компонентами подтверждается изменениями в спектрах люминесценции: наблюдался сдвиг максимума эмиссии и значительное тушение. По данным рентгенофазового анализа, межплоскостное расстояние равно 0.355 нм. Пленка толщиной в 30 мкм имела модуль и предел прочности 4.2 ГПа и 8.4 МПа соответственно, что сравнимо с данными для графитовой фольги. В работе⁸⁰ в процессе восстановления ОГ вводили производное пирена, обладающее донорными свойствами (натриевую соль пирен-1-сульфоновой кислоты), или динатриевую соль 4,4'-(перилен-3,4,9,10-тетракарбоксидиимидо)добензолсульфокислоты, обладающую акцепторными свойствами. Получены нековалентно функционализированные с двух сторон графеновые листы. Перенос заряда подтверждается рентгеновскими фотоэлектронными спектрами (РФЭС) и спектрами КР. При отжиге проводимость улучшается и достигает $1314 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; это объясняют тем, что производные пирена служат нанографеновыми строительными блоками. В работе⁸¹ ОГ восстанавливали гидразином в присутствии пирен-1,3,6,8-тетрасульфоновой кислоты (это же соединение использовали в работе⁸⁴ при диспергировании графита ультразвуком). Графеновые листы имели большую площадь ($30 \times 50 \text{ мкм}$), а выход однослойных графенов превышал 80%. Полученные графены изучались с точки зрения применения в полевых транзисторах.

В других работах были приготовлены дисперсии ХВГ из ОГ, стабилизированные ароматическими красителями: метиленовым зеленым⁸² и конго красным.⁸³ Показано⁸² не только формирование стабильных дисперсий с метиленовым зеленым, но и изучены электрохимические свойства и электрокаталитическая активность композитов по отношению к окислению никотинамидадениндинуклеотида (NADH). Группы SO_3Na служат активными сайтами связывания с другими частицами, что показано на примере наночастиц золота, стабилизированных ионной жидкостью.⁸³ Отмечена также высокая растворимость полученного композита в воде ($7.5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$). Композит, кроме того, растворим в этаноле, метаноле, ДМФА, ДМСО и частично растворим еще в 10 растворителях.

Применение альтернативных восстановителей, таких как гидрид натрия и *n*-фенилендиамин, представляет интерес в силу возможности одновременного восстановления и стабилизации коллоида графена. В случае *n*-фенилендиамина восстановленный графен электростатически стабилизируется за счет адсорбции продукта окисления *n*-фенилендиамина и образует стабильные коллоиды положительно заряженных графеновых листов в этиловом спирте.¹²⁸ Гидрид натрия восстанавливает коллоид оксида графена в метаноле очень быстро (< 1 мин), причем одновременно из метанола образуются метилат-ионы, которые стабилизируют восстановленный графеновый материал.¹²⁹ Безводный гидразин также позволял получать коллоид химически восстановленного графена, выступая одновременно как восстановитель, растворитель и стабилизатор благодаря ионам N_2H_4^+ (см.¹²⁴). Размеры полученных таким образом графеновых плоскостей составляли до $20 \times 40 \text{ мкм}$; это один из максимальных достигнутых латеральных размеров.

В работе¹²⁶ проведено сравнение проводимости пленок, полученных восстановлением ОГ тетрагидридоборатом натрия и гидразином; показано, что проводимость первых выше, поскольку в последнем случае образуются C—N-группы, которые могут быть донорами электронов, компенсирующими дырочную проводимость ХВГ.

Часто присутствие стабилизаторов в образце графена нежелательно, поэтому был предложен метод получения коллоидных дисперсий ХВГ, стабилизированных электростатическим взаимодействием краевых карбоксильных групп.¹²² Восстановление хорошо отмытого от примесей оксида графита проводили гидразином в тщательно контролируемых условиях, в щелочной среде (рН 10), что позволяло сохранять отрицательный заряд на карбоксильных группах. В подобных условиях происходило удаление большинства кислородсодержащих групп, за исключением карбоксильных, и образование стабильного коллоида ХВГ, вплоть до индивидуальных графенов. Проводимость пленок составляла $7200 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. В работе¹³² перед восстановлением гидразином проводили реакцию поверхностных групп ОГ (карбоксильных, гидроксильных, эпоксидных) с КОН, в результате чего поверхность ОГ приобретала отрицательный заряд и окружение из ионов K^+ . Проводимость пленок такого материала составляла $690 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Органические дисперсии ХВГ без стабилизаторов и ПАВ получены в работе¹²⁰. Восстановление гидразином проведено для ОГ, предварительно диспергированного в водно-органической смеси (вода : ДМФА = 1 : 9). При этом, по данным АСМ, почти все графены были однослойные (толщина 0.7–0.8 нм). Если ДМФА заменяли на другие растворители (ДМСО, N-МП, этанол, ацетонитрил), при восстановлении гидразином происходило осаждение дисперсии. Для объяснения разной диспергирующей способности растворителей, как и в случае диспергирования графита и нанотрубок, использовали параметры растворимости Хансена. Рентгенофазовый анализ высушенной «бумаги», полученной фильтрованием водно-органической дисперсии ХВГ, показал пик, соответствующий $d_{002} = 0.386 \text{ нм}$. Проводимость такой «бумаги», высушенной при комнатной температуре, составила $1690 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а после прогрева при 150°C — $16400 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$; это одно из самых высоких значений, полученных для подобных материалов. Отношение С : О составило 11.

Сообщалось,¹³³ что обработка ОГ концентрированной щелочью при умеренном нагревании (50 – 90°C) приводит к удалению кислородсодержащих групп без использования других восстановителей. Полученные дисперсии стабильны в течение нескольких суток, вероятно, за счет усиленного в щелочной среде электростатического отталкивания неполностью удаленных кислородсодержащих групп. Механизм восстановления остается неясным, хотя предполагается, что он должен быть «обратным» по отношению к процессам окисления графита в сильных кислотах. Наблюдалась зависимость скорости реакции от рН среды: чем выше рН, тем быстрее происходило восстановление.

Кроме восстановления ОГ до ХВГ химическими реагентами при обычных условиях, возможно его термическое^{134–136} и микроволновое¹³⁷ восстановление в твердой фазе, что сходно с процессами термического разложения ИСГ при получении расширенных графитов.^{97–101} Известно восстановление ОГ в особых условиях, например восстановление в сверхкритических условиях раствором гидразина¹³⁸ либо непосредственно органическими растворителями или водой;^{26, 139, 140} описаны микроволновое,^{26, 141} электрохимическое¹⁴² и фотокаталитическое восстановление растворов ОГ (см. раздел III).¹⁴³

Восстановление ОГ в сольватотермальных условиях давало продукт лучшего качества, чем восстановление при более низких температурах.¹³⁸ Вероятно, при повышенных температурах гидразин более эффективно удаляет кислородсодержащие группировки. Однако во всех случаях сохраняется

существенное количество дефектов и sp^2 -сопряженные области имеют ограниченные размеры.

Получены¹³⁹ стабильные водные графеновые дисперсии из ОГ гидротермальным методом без применения гидразина. Процесс проводили в сверхкритических условиях, когда сама вода является восстановителем. Рассмотрены возможные механизмы удаления кислородсодержащих групп и восстановления π -связей в ОГ под действием сверхкритической воды. Условия гидротермальной обработки влияют на оптические и проводящие свойства полученных графенов.

Авторы работы²⁶ использовали одновременно сверхкритические условия и микроволновое излучение для получения коллоидов графена из ОГ без применения гидразина. Восстановление ОГ проводили в среде высококипящего тетраэтиленгликоля (ТЭГ) при 300°C (или в ДМФА, этаноле, бутан-1-оле) либо в воде при 180°C под действием микроволнового излучения. Селективный перенос энергии к поглощающему микроволны растворителю обеспечивал быстрый рост давления и малое время реакции (5–15 мин). В сверхкритических условиях ТЭГ, ДМФА и вода являлись восстанавливающими агентами. Кроме того, реакция может быть проведена в щелочной среде (в растворе аммиака или гидроксида натрия). Рентгенофазовый анализ восстановленных продуктов показал несколько увеличенные межплоскостные расстояния по сравнению с графитом (0.355 нм для продукта, полученного в ТЭГ, 0.362–0.387 для продуктов, полученных в других растворителях). Авторы связывают такое увеличение межплоскостных расстояний с присутствием остаточных кислородсодержащих групп и делают вывод о том, что наиболее эффективное восстановление происходит в случае ТЭГ и ДМФА, а также при более высоких температуре и давлении. По данным РФЭС, по содержанию кислорода (8.3%) восстановленные в этих условиях образцы сходны с образцами, восстановленными гидразином.

4. Получение графена из интеркалированных соединений графита

Слоистые соединения включения графита, или интеркалированные соединения графита, образуются при внедрении между слоями кристаллической решетки графита атомов или небольших молекул (интеркалянтов).⁹⁴ При этом в соединениях включения межплоскостные расстояния между соседними слоями графита сильно увеличиваются: так, для некоторых ИСГ^{7, 94} они возрастают до 1 нм и более (в графите 0.335 нм). Согласно расчетам в рамках теории функционала плотности, внедрение молекулы брома приводит к уменьшению энергии взаимодействия графитовых плоскостей более чем в десять раз.¹⁴⁴ Благодаря этому ИСГ являются перспективными предшественниками графеновых дисперсий. Однако первые опыты по получению графена из интеркалированного щелочными металлами графита показали, что графеновые слои сворачивались под действием ультразвука в наноситки.⁴³ Обработка графита сверхкритическим CO_2 давала расщепленный материал, однако не до уровня одно- или двуслойных графенов.¹⁴⁵ На сегодняшний день только ограниченное число попыток получить графен из ИСГ увенчалось успехом.

Соединение включения с молекулярным бромом может быть расщеплено под действием УЗ с образованием дисперсии графена в воде.¹⁴⁴ Интеркалированное соединение графита $\text{K}(\text{THF})_x\text{C}_{24}$, полученное из природного, расширенного или высокоориентированного пиролитического графита,

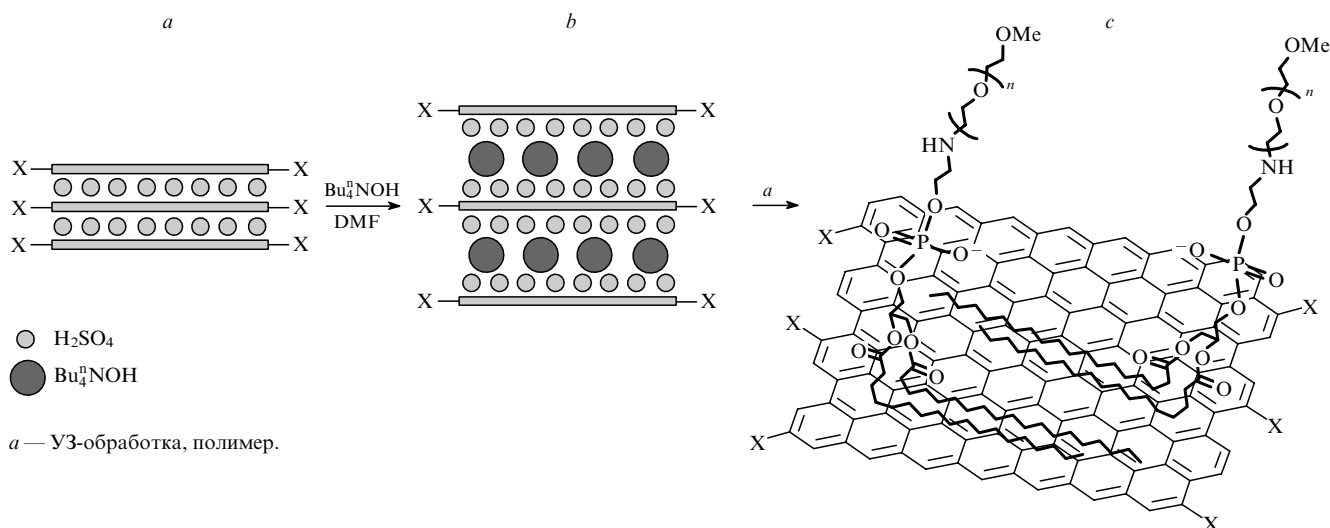


Рис. 7. Схема получения графена путем повторной интеркаляции расширенного графита.¹⁴⁷

a — схематичное строение расширенного графита, реинтеркалированного серной кислотой; b — внедрение гидроксида тетрабутиламмония в интеркалированный РГ; c — графен, стабилизированный молекулами полимера.

легко расщепляется до графеновых слоев при взаимодействии с N-МП, выход графена составил 20%.¹⁴⁶ В растворе ($0.15 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) листы графена несут отрицательный заряд и чувствительны к атмосфере, но при высушивании окисляются до нейтрального состояния. Движущей силой процесса растворения является выигрыш в энтропии за счет сольватации противоионов (как в полиэлектролитах), что приводит к образованию реального термодинамического раствора. Данный подход позволяет исключить стадию воздействия УЗ и сохранить большие латеральные размеры графеновых плоскостей.

Описан метод повторной интеркаляции, в котором промышленный продукт — ИСГ с серной или азотной кислотой — разлагали с образованием РГ, затем полученный РГ последовательно обрабатывали олеумом и Bu_4^+NOH (рис. 7).¹⁴⁷ Под действием УЗ продукт давал стабильную дисперсию в ДМФА, содержащем 1,2-дистеарил-*sn*-глицеро-3-фосфоэтаноламин-*N*-[метокси(полиэтиленгликоль)-5000], и мог быть успешно переведен в 1,2-дихлорэтан. Тщательный контроль условий обработки олеумом позволил избежать заметного химического модифицирования графеновых плоскостей и обеспечить низкое электрическое сопротивление графеновых пленок. Отмечается, что окислительный эффект при обработке олеумом при комнатной температуре существенно меньше, чем при окислении по методу Хаммерса ($KMnO_4$ в конц. H_2SO_4).¹¹⁰ Введенные карбоксильные и гидроксильные группы, вероятно, располагались на краях графеновых плоскостей, что следует из близких значений электрической проводимости исходных и прокаленных при 800°C графеновых листов. Для графеновых листов шириной 100 нм сопротивление при комнатной температуре составляло 10–30 кОм. Полученные стабильные органические суспензии использовали для приготовления прозрачных проводящих пленок Ленгмюра–Блоджетт на различных прозрачных субстратах, включая стекло и кварц. Для этого каплю дисперсии в 1,2-дихлорэтано помещали на воду, органический растворитель испаряли и плавающую пленку переносили на подложку. Одно-, дву- и трехслойные пленки продемонстрировали сопротивление 150, 20 и 8 кОм при комнатной температуре и прозрачность 93, 88 и 83% соответственно. В последующих работах авторы сообщали о дополнительном уменьшении количества дефектов и кисло-

родсодержащих групп в описанном продукте в гидротермальных условиях, что позволило значительно повысить проводимость — почти до уровня бездефектного графена.¹³⁸ Такие пленки способны к самосборке на поверхности золота.¹⁴⁸

Авторы исследования¹⁴⁹ использовали интеркаляцию гидроксида тетрабутиламмония в ДМФА для получения коллоидного раствора однослойного графена из слабоокисленного ОГ. Последний был получен по модифицированному методу Хаммерса и затем частично растворен в воде. Обычно далее проводят процедуру восстановления и используют коллоид, однако в данном подходе для интеркаляции Bu_4^+NOH использовали нерастворяющийся в воде осадок. Авторы предположили, что он состоит из многослойных графеновых стопок, где только внешние слои окислены, а внутренние остались нетронутыми. Метод отличается высоким выходом однослойных графенов (до 90%) и сохранением больших линейных размеров графенов благодаря исключению УЗ-обработки.

5. Получение графена разворачиванием углеродных нанотрубок

Совсем недавно, в 2009 г., было найдено несколько новых химических методов продольного разрезания углеродных нанотрубок с образованием графеновых структур. Например, получены¹⁵⁰ узкие графеновые наноленты шириной 10–20 нм из композитов нанотрубки–полимерная матрица, обработанных в плазменном разряде.

Для разрезания углеродных нанотрубок применяют следующие химические подходы.

1. Обработку многослойных нанотрубок окислительной смесью H_2SO_4 – $KMnO_4$.^{151, 152}

2. Одновременную интеркаляцию лития и NH_3 с последующим быстрым нагреванием до 1000°C .¹⁵³

3. Каталитическое разрезание одно-, дву- и многослойных нанотрубок наночастицами металлов — палладия¹⁵⁴ или никеля и кобальта.¹⁵⁵

4. УЗ-Обработку в органическом растворителе нанотрубок, окисленных в газовой фазе.¹⁵⁶

Данной теме посвящен недавно опубликованный обзор¹⁵⁷.

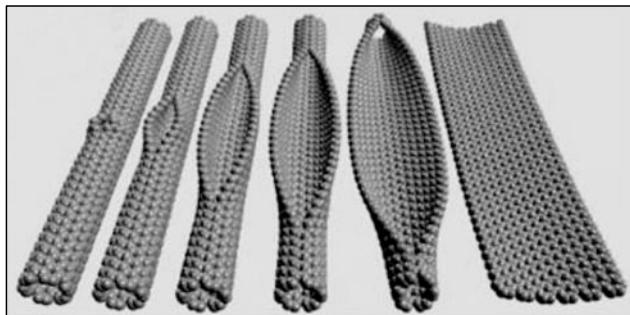
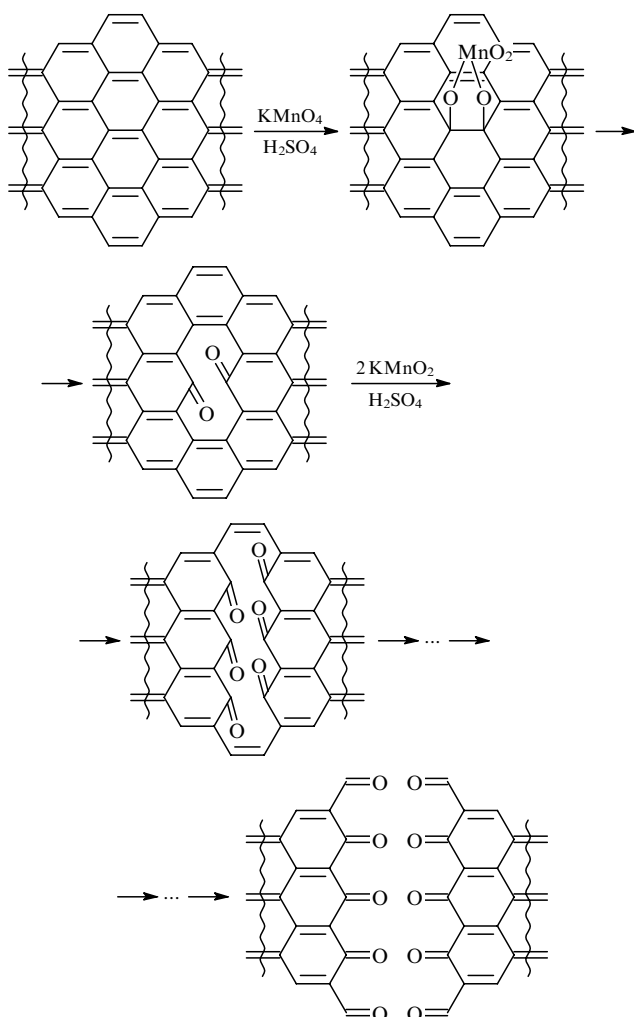


Рис. 8. Образование графеновых нанолент из углеродных нанотрубок — постепенное разворачивание одной из стенок нанотрубки с образованием наноленты.¹⁵¹

Согласно первому методу, многослойные углеродные нанотрубки, полученные химическим осаждением из газовой фазы, с диаметром 40–80 нм и 15–20 внутренними слоями диспергировали в концентрированной серной кислоте и обрабатывали KMnO_4 , что приводило к продольному разворачиванию и образованию окисленных графеновых нанолент с выходом почти 100% (рис. 8). Разворачивание нанотрубок происходит по механизму, близкому к окислению алкенов перманганатом калия в кислоте, где лимитирующей стадией является образование циклического эфира марганцевой кислоты.



Реакция с перманганатом калия происходит последовательно на соседних атомах, в отличие от реакции с концентрированной азотной кислотой, в которой атака иона нитрония происходит по случайным участкам. В результате наноленты сохраняют длину до 4 мкм. Образующиеся окисленные графеновые наноленты отличаются высокой растворимостью в воде, спирте и других полярных растворителях. Для улучшения проводимости таких нанолент необходимо их восстановление гидразином или водородом. Реакция с гидразингидратом в присутствии додецилсульфата натрия обеспечивает восстановление нанолент и возвращение им электрической проводимости.¹⁵¹ В последующих работах авторы продемонстрировали использование описанной методики для создания графеновых устройств из устройств на основе нанотрубок для полевых транзисторов,¹⁵² а также возможности ковалентного модифицирования нанолент.^{158, 159}

Другой подход основан на одновременной интеркаляции Li и жидкого NH_3 в многослойные нанотрубки и последующем расщеплении под действием сначала HCl , а затем термической обработки.¹⁵³ Известно, что при интеркаляции в графит лития и аммиака межслоевые расстояния увеличиваются до 6.62 Å, поэтому предполагалось, что для нанотрубок подобное расширение решетки приведет к разрушению стенок и разворачиванию. До интеркаляции проводятся «обрезка» и раскрытие концов нанотрубок в смеси H_2SO_4 – HNO_3 . Авторы предложили механизм разворачивания нанотрубок. Процесс начинается на дефектах, где проще происходят внедрение комплекса $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$ и отщепление графеновых слоев. Новообразовавшиеся графеновые слои содержат на краях атомы водорода или аминогруппы. Затем при обработке HCl экзотермическая реакция с литием и нейтрализация аммиака способствуют дальнейшему разворачиванию нанотрубок. Процесс завершается обработкой материала при 1000°C, что приводит к еще большему его расширению, по аналогии с образованием РГ из ИСГ. Конечными продуктами являются как графеновые наноленты, так и стопки графенов, выход достигает 60%.

В третьем, каталитическом методе¹⁵⁴ нанотрубки, содержащие 10% Pd , подвергали микроволновой обработке в водной среде. Продукты состояли из графеновых стопок в 3–20 листов шириной 1–3 мкм. Такие размеры, вероятно, являются результатом «самосжигания» небольших листов и нанолент с минимизацией поверхностной энергии системы. Методом ПЭМ подтверждено отсутствие частиц катализатора (Pd) в графеновых листах; это дает повод предположить, что наночастицы палладия закрепляются на дефектных участках неразвернутых нанотрубок. Отмечена важность кислородсодержащей жидкой среды. Метод перспективен для получения допированных графенов из допированных нанотрубок и указывает на возможность получения композитов нанотрубки–графен. Авторы работы¹⁵⁵ наносили на поверхность нанотрубок частицы Co или Ni , а затем проводили каталитическое гидрирование в токе аргона и водорода (в результате которого образовывался метан) для продольного разворачивания нанотрубок. Таким же путем получены допированные азотом наноленты из допированных нанотрубок. Наноленты имели ширину 15–40 нм и длину 100–500 нм.

Наконец, в четвертом методе предлагается¹⁵⁶ двустадийное разворачивание многослойных нанотрубок: сначала трубки нагревают при 500°C на воздухе, что приводит к окислению стеночных дефектов и концов нанотрубок, а затем проводится диспергирование в 1,2-дихлорэтано в присутствии поли(*m*-фениленвинилена-*co*-2,5-диоктилоси-*n*-

фениленвинилена), во время которого прокаленные нанотрубки эффективно разворачиваются, начиная с дефектных мест, с образованием нанолент (выход $\sim 2\%$). Одно-, дву- и трехслойные наноленты имели ширину 10–30 нм. На основе графеновых нанолент был создан полевой транзистор с превосходными характеристиками.

Интересно также отметить, что возможно обратное превращение окисленных графеновых листов в растворимые нанотрубки.¹⁶⁰ Это было достигнуто путем УЗ-обработки оксида графена в 70%-ной азотной кислоте. Сначала происходит разложение ОГ до полиароматических углеводородов, которые затем под действием кавитации конденсируются в свернутые углеродные структуры.

6. Получение графена другими химическими методами

Для получения графенов предложены и некоторые другие исходные вещества помимо описанных выше. В исследовании¹⁶¹ проведена реакция фторида графита (CF_x)_n с алкиллитиевыми реагентами и получены графены с ковалентно присоединенными алкильными цепочками. В отличие от своих предшественников (CF_x)_n модифицированные графены растворялись в ТГФ, *o*-дихлорбензоле, дихлорметане. Наибольшая растворимость оказалась у графена с тексильными группами в ТГФ ($0.54 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$). Графеновые пластины сохраняли достаточно большие латеральные размеры (1.6 мкм) и имели толщину 0.95 нм. При отжиге возможно осуществить дезалкилирование.

Оригинальный подход к получению больших количеств графена был предложен в работе¹⁶², где предшественниками однослойного графена были продукты сольвотермальной реакции натрия и этанола, которые далее подвергались пиролизу. Отмечено, что продукт взаимодействия натрия и этанола — этилат натрия — не был основным в данной системе. В закрытой реакционной среде проходило насыщение спиртового раствора образующимся алкоголятом и далее формировалась клатратоподобная структура, в которой молекулы спирта включены в структуру алкоголята металла.

III. Химическое модифицирование графена

Развитие химии «растворов» графена необходимо, в первую очередь, для получения композитов,^{20–23, 25} катализаторов,¹⁶³ биологически активных составов^{30, 164} и т.д., так как в этих случаях графеновый материал не только должен быть растворим в водной или органической среде, но также нередко должен быть способен к образованию ковалентной связи, т.е. иметь на поверхности реакционноспособные функциональные группировки. Кроме того, ковалентное модифицирование может играть важную роль для контролирования электронных свойств, а также типа и концентрации носителей заряда.^{24, 165} Если графен ковалентно связан с электроноакцепторными кислородсодержащими функциональными группами, это может привести к полупроводниковым свойствам *p*-типа. И наоборот, если графен функционализирован электронодонорными азотсодержащими группами, возможно получение полупроводника *n*-типа.

С точки зрения химии, идеальный однослойный графен можно рассматривать как гигантскую полиароматическую молекулу с широкой и доступной с двух сторон поверхностью, которая может вступать в многочисленные реакции по аналогии с ненасыщенными системами в органических

молекулах, однако необходимо учитывать следующие важные отличия:²⁴

— графеновые листы являются протяженными сопряженными системами в 100–1000 раз больше по размерам, чем обычные органические молекулы;

— графен — это не полиароматический углеводород, а ароматическая система, включающая только атомы углерода;

— графеновые листы могут быть функционализированы с двух сторон.

Следует отметить, что в настоящее время пока не получены точные данные о зависимости реакционной способности графеновых листов от размера и формы, а также о возможности контроля за стехиометрией.

Формирование ковалентной связи на базальной плоскости графенового листа приводит к появлению sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Реакционная способность участка, соседнего с образовавшим ковалентную связь, повышается, что приводит к «цепной» реакции, начиная с точки первичной атаки. Повышенной реакционной способностью обладают также места геометрической деформации (напряженности). Края графена — «зигзаг» или «кресло» — также обладают различной реакционной способностью, поскольку структура типа «зигзаг» термодинамически нестабильна и более активна, однако контроль за строением краев графена затруднителен.²⁴

Среди описанных реакций, в которые могут вступать графеновые плоскости, можно выделить процессы гидрирования и фторирования, а также присоединения органических молекул и частиц неорганических соединений.

1. Гидрирование и фторирование графена

Существование гидрированного графена — графана — было предсказано на основе расчетов полной энергии.¹⁶⁶ Такой материал является полностью насыщенным углеводородом и имеет формулу C_nH_n . Графан содержит атомы водорода с обеих сторон графеновой плоскости, при этом sp^3 -гибридизованные атомы углерода смещаются из плоскости вверх и вниз (рис. 9).

Расчеты показали, что образование графана энергетически выгодно. При этом возможно существование двух благоприятных конформаций: «кресло» и «ванна», из которых более выгодной является «кресло», где атомы водорода чередуются по обе стороны графеновой плоскости. Согласно

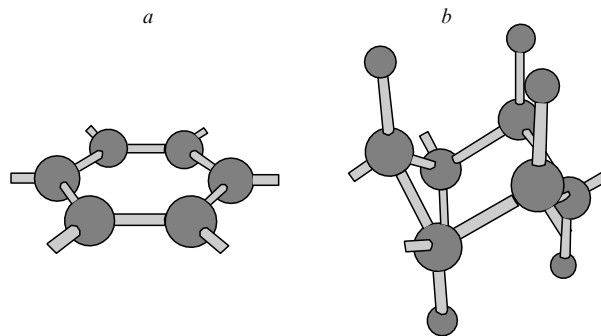


Рис. 9. Схематическое изображение фрагментов кристаллической структуры графена (a) и теоретически предсказанного графана (b).¹⁶⁷

расчетам, графан является наиболее стабильной структурой состава $C:H = 1:1$, что подтверждается значением энергии связи в графене в конформации «кресло» ($6.56 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$) по сравнению с другими соединениями состава $C:H = 1:1$, такими как бензол ($6.49 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$) и ацетилен ($5.90 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$). Однако прямая обработка графита водородом не приводит ни к образованию графана, ни к интеркаляции водорода. Согласно экспериментально подтвержденным данным о существовании графана, полученным на основе механически отщепленного графена,^{167–169} ключевым моментом в синтезе графана стало использование атомарного водорода холодной водородной плазмы. Другой возможный путь к графану может заключаться в замещении атомов фтора водородом в CF .¹⁶⁶ Однако прямая обработка C_xF водородом приводит к удалению атомов фтора и образованию HF и графита, а не графана.^{94, 166, 170} Иной подход для гидрирования углеродных нанотрубок, фуллеренов и графита был предложен в работе¹⁷¹. Гидрирование проводилось по модифицированному методу Бёрча (восстановление ароматических соединений при действии щелочного металла и спирта в жидком аммиаке) и давало гидрированные слоистые соединения состава C_5H для графита и $C_{11}H$ для нанотрубок. Соединения состава C_8H были получены из интеркалятов графита C_8K еще в 70-е гг. XX в.¹⁷² Подобные подходы также могут оказаться перспективными для синтеза графана.

Фторированные производные графена были получены разложением CF_4 в плазме над графеном, приготовленным термическим восстановлением оксида графита.¹⁷³ Ковалентное присоединение фтора было доказано методами РФЭС и ИК-спектроскопии. Далее атомы фтора могут быть замещены другими функциональными группами, например в реакциях с аминами.^{173–175} Проведено фторирование механически отщепленного¹⁷⁶ или выращенного на подложке¹⁷⁷ графена дифторидом ксенона. Такой фторграфен характеризуется гексагональной симметрией и хорошей термической устойчивостью (стабилен до 200°C). Фторграфен является полупроводником с большой шириной запрещенной зоны (3 эВ) и имеет высокое удельное сопротивление. Модуль упругости фторграфена всего лишь в три раза уступает аналогичной характеристике для графена и составляет 0.3 ТПа . Авторы работы¹⁷⁶ также изготовили из фторграфена «бумагу» — большое количество «спящих» вместе кристаллов фторграфена. Такая «бумага» практически свободно пропускает видимый свет и активно поглощает фиолетовое излучение. Описано¹⁷⁸ также механическое отщепление слоев фторированного графена от массивного фторида графита $(CF)_n$.

2. Взаимодействие графена с органическими реагентами

Помимо атомарного водорода или фтора к графану могут быть ковалентно присоединены органические молекулы. Органические функциональные группы можно ковалентно присоединять к графеновым структурам, полученным из графита или РГ в растворителе, либо к диспергированному оксиду графена путем взаимодействия с его кислородсодержащими функциональными группами.¹⁰⁶ При взаимодействии ОГ со многими реагентами независимо от реакции с функциональными группами может происходить интеркаляция.¹¹³ Существуют примеры функционализации как плоскости графена,^{179–181} так и преимущественно краев.^{182, 183} Среди описанных реакций можно выделить следующие:

— амидирование путем реакции с соединениями, содержащими аминогруппы,^{24, 181, 183–185} включая биомолекулы^{30, 186, 187} и производные фуллеренов,^{187, 188}

— нуклеофильное раскрытие эпоксидного цикла (см.^{23, 113, 121, 189, 190}) при реакции с аминами, включая биомолекулы;¹⁶⁴

— этерификация (получение сложных эфиров из кислот и спиртов);^{191, 192}

— реакция с изоцианатами;^{193–195}

— реакция с азидом натрия и «клик»-реакции;¹⁹⁵

— циклоприсоединение;^{180, 196}

— реакции по радикальному механизму: радикальное присоединение алкильных групп,^{68, 90, 179} свободнорадикальная полимеризация¹⁹⁷ и электрохимические реакции с ионной жидкостью по радикальному механизму;¹⁹⁸

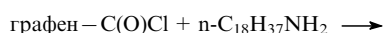
— реакции с солями диазония.^{123, 158, 159, 165, 182, 199–201}

а. Амидирование

Амидирование было одним из первых примеров ковалентной функционализации графеновых листов длинными органическими молекулами (схема 1, путь *а*).¹⁸³ Сначала кислотной обработкой графита на краях графеновых плоскостей генерировали карбоксильные группировки, которые далее активировали тионилхлоридом.



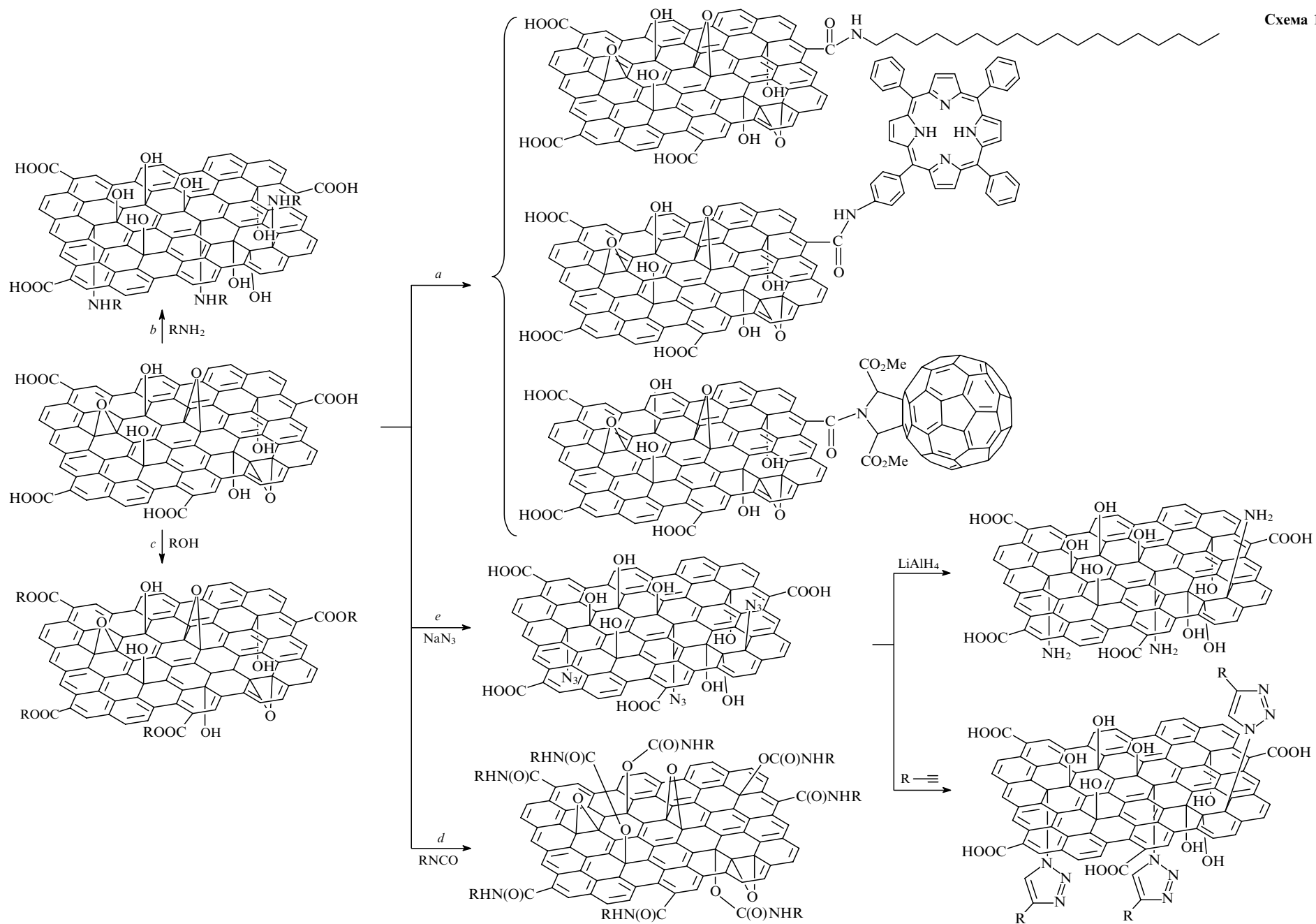
На следующем этапе в реакционную среду добавляли октадециламин:



Такой *N*-октадецилкарбамоилграфен получался с выходом 20% от исходного окисленного графита и имел растворимость в ТГФ $0.5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$, а также растворялся в CCl_4 , 1,2-дихлорэтано. Снимки, сделанные методом АСМ, показали, что дисперсии содержали графитовые пластины толщиной $5.3 \text{ \AA}$, которые, учитывая функционализацию и возможность присутствия растворителя между подложкой и графеном, авторы относят к однослойным ковалентно модифицированным графенам.

Описанный подход развивался в работе¹⁸⁴, где показано, что модифицирование графеновых листов длинными алкильными цепями улучшает смешиваемость графенового материала с полимерами. Химически восстановленный графен, содержащий краевые карбоксильные группы, реагировал с октадециламином в присутствии активирующего реагента (*N,N'*-дициклогексилкарбодиимида) в ДМФА с образованием продукта, аналогичного полученному в работе¹⁸³. Отмечено диспергирование продукта в неполярных растворителях — толуоле и ксилолах, часто используемых для растворения неполярных полимеров. Толщина пластин, по данным метода АСМ, составляла $\sim 1.3 \text{ нм}$. Благодаря липофильным свойствам модифицированный графен хорошо диспергировался в изотактическом полипропилене, улучшая его термические свойства.

«Пришивка» звездообразного полиэтиленгликоля к оксиду графита позволяет получить биосовместимые материалы для визуализации клеток и адресной доставки лекарств.^{181, 185} Перед проведением реакции с полимером, имеющим концевые аминогруппы, оксид графена обраба-



тивали хлоруксусной кислотой в сильнощелочной среде для достижения максимальной концентрации карбоксильных групп, которые реагируют с аминогруппами полимера. Реакцию проводили в присутствии *N*-(3-диметиламинопропил)-*N'*-этилкарбодиимида. В результате звездообразный полиэтиленгликоль может присоединяться к графеновой поверхности через несколько амидных связей. В отличие от других графеновых материалов, указанный материал стабильно диспергировался в солевой среде и в биологических жидкостях. Кроме того, гибрид проявлял флуоресцентные свойства в ближней ИК-области. Изучена возможность адресной доставки к раковым клеткам *in vitro* противоопухолевого препарата доксорубина, который адсорбировался на гибриде, предварительно функционализированном антителом. В работе¹⁸⁵ оксид графена, модифицированный полиэтиленгликолем, использовали для адресной доставки соединения SN38, аналога препарата камптотецина. Ароматические нерастворимые в воде молекулы SN38 образовывали комплексы с графеном посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Полученные комплексы хорошо растворялись в воде и в то же время сохраняли противоопухолевую активность, сравнимую с активностью свободного препарата в органических растворителях.

Помимо модифицирования графеновых плоскостей длинными алкильными цепями и полимерами, амидирование позволяет осуществлять ковалентное присоединение к графеновому листу порфиринов. Получаемые наногибридные композиты представляют интерес как компоненты катализаторов, сенсоров, лекарственных средств, органических полупроводников, жидких кристаллов и материалов для нелинейной оптики (см. схему 1, путь *a*).^{186,187} Для синтеза графен-порфиринового наногибридного материала оксид графена, активированный SOCl_2 , вводили в реакцию с 5-(4-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирином в ДМФА в присутствии триэтиламина.¹⁸⁶ Образование амидной связи было подтверждено данными ИК-спектроскопии. Гибридный материал образовывал однородные дисперсии в ДМФА. Как и в случае гибридов порфиринов – нанотрубки, наблюдалось тушение люминесценции, что свидетельствует о сильном взаимодействии возбужденного состояния порфириновой и графеновой частей гибрида; вероятным механизмом тушения является перенос электрона в донорно-акцепторном гибриде. Этот гибрид, как и другой синтезированный материал, состоящий из графеновой плоскости и ковалентно привязанного фуллерена^{187,188} (см. схему 1, путь *a*), отличался нелинейными оптическими свойствами.¹⁸⁷

В работе³⁰ представлены результаты по ковалентной функционализации оксида графена, нанесенного на подложку, молекулами ДНК для создания биомолекулярных устройств. Олигодезоксинуклеотид, содержащий 20 звеньев (амин-ААС TGCCAG CCT AAG TCC AA), реагировал с карбоксигруппами оксида графита в присутствии активатора. Метод конфокальной микроскопии, часто используемый для биологических объектов, показал, что ДНК преимущественно связывается на более «толстых» участках, в том числе на складках, что следует из более высокой интенсивности флуоресценции в этих областях. Интересно, что повышенная флуоресценция не наблюдалась на краях графеновых плоскостей, где предположительно должны находиться карбоксильные группы, с которыми связывается ДНК. Авторы работы сделали вывод о равномерном распределении карбоксильных групп по плоскости оксида графена.

6. Нуклеофильное раскрытие эпоксидного цикла

При взаимодействии ОГ с аминами также возможно участие эпоксидных групп, содержащихся в плоскости листов ОГ (схема 1, путь *b*).^{106,113,121} Реакция «сшивки» оксида графита с полиаллиламином описана в работе²³. В результате нуклеофильной атаки аминогруппы на эпоксидные группы происходило раскрытие эпоксидного цикла с образованием новых связей C—N. Структура образовавшегося продукта и механизм реакции до конца не установлены; показано, что ковалентно связанные композиты графена с полиаллиламином характеризуются повышенными жесткостью и прочностью по сравнению с немодифицированным материалом и перспективны для применения в полимерных композитных материалах и тонких пленках.

Октадециламин также может быть привязан к плоскостям оксида графена путем раскрытия эпоксидных циклов в щелочной среде.¹⁸⁹ Авторы работы отмечают, что функционализации только краевых COOH-групп недостаточно, чтобы сделать большие графеновые листы растворимыми. Как и в случае продукта, описанного в работе¹⁸³, модифицированный октадециламином графен давал стабильные дисперсии в ТГФ, а также в толуоле, хлорбензоле и *o*-дихлорбензоле. Толщина графеновых пластин, согласно данным АСМ, была 1.8 нм с учетом вклада толщины базальной плоскости и групп C_{18} . Было исследовано влияние условий термической обработки на изменение электропроводности пленки модифицированного графена (от изолятора до проводника) и изучены электронные свойства таких материалов.

Аналогичный подход — взаимодействие эпоксидных групп оксида графита с аминогруппами — использовали авторы работы¹⁶⁴ для получения биосовместимого композита графен – поли(L-лизин), который представляет интерес для ряда биологических применений (биосенсор пероксида водорода, адресная доставка лекарств, агрегация клеток и др.). Процесс приготовления композита также включал стадию восстановления полученного материала тетрагидридоборатом натрия. Ковалентное связывание поли(L)лизина с графеновым листом подтверждено методами РФЭС, ИК- и электронной спектроскопии. Толщина функционализированных графенов после восстановления составляла 3.6 нм (по данным АСМ), что свидетельствовало о двусторонней пришивке поли(L)лизина к графену. Получены многообещающие результаты в области создания биосенсора пероксида водорода на основе пероксидазы хрена, иммобилизованной в полученном наноматериале.

Еще один пример использования реакционноспособных эпоксидных групп оксида графена — ковалентное присоединение ионной жидкости с целью получения хорошо и стабильно растворимых графенов.¹⁹⁰ Катион ионной жидкости — бромид 1-(3-аминопропил)-3-метилимидазолия, — содержащий концевые аминогруппы, был связан с листами оксида графена путем нуклеофильного раскрытия эпоксидных групп, катализируемого КОН; «пришитый» катион стабилизировал графеновые дисперсии в воде, ДМСО и ДМФА благодаря электростатическому отталкиванию.

в. Этерификация

Известны примеры реакций этерификации с участием COOH-групп ОГ¹⁹² и графеновых листов, приготовленных из РГ спиртовой и кислотной обработкой¹⁹¹ (см. схему 1, путь *c*). В обоих случаях реакции проводили с поливиниловым спир-

том. Функционализированный продукт был растворим в воде^{191,192} и в ДМСО.¹⁹¹ Авторы работы¹⁹² исследовали ОГ, связанный с поливиниловым спиртом, а также материал, полученный восстановлением такого композита. Образцы ХВГ с ковалентно привязанным спиртовым фрагментом остаются растворимыми в воде. В случае функционализации модифицированного РГ¹⁹¹ содержание COOH -групп, введенных в результате предварительной обработки, было оценено как 1 на 50 атомов углерода. К этим группам путем этерификации, активированной карбодиимидом, был ковалентно присоединен поливиниловый спирт (через OH -группы).^{181,184} Согласно снимкам ПЭМ, полученные образцы состояли из 6–7 слоев графена. В обеих работах отмечено, что реакция приводит к ограниченной подвижности полимерных цепей и изменению термических свойств композита.

г. Реакции с изоцианатами

В 2006 г. были получены¹⁹³ производные графена, синтезированные из ОГ и ряда изоцианатов, в том числе содержащих дополнительные реакционноспособные группы. Реакция может проходить как с краевыми карбоксильными группами ОГ, так и с гидроксильными группами, расположенными на базальной плоскости; в результате получаются амиды и уретаны соответственно (см. схему 1, путь *d*). Степень функционализации пропорциональна реакционной способности изоцианата: для Bu^tNCO — 1 группа на 20 атомов углерода, а для $4\text{-AcC}_6\text{H}_4\text{NCO}$ — 1 группа на 7.6 атомов углерода. Такие производные теряли растворимость в воде, но могли быть диспергированы в полярных апротонных растворителях — ДМФА, ДМСО, N-МП, гексаметилфосфотриамиде ($1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$). Менее полярные растворители (ТГФ, ацетон, толуол и др.) были неэффективны. В работе¹⁹⁴ взаимодействием ОГ с толуол-2,4-диизоцианатом и далее с амфифильным олигоэфиром был синтезирован ОГ, обладающий как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами.

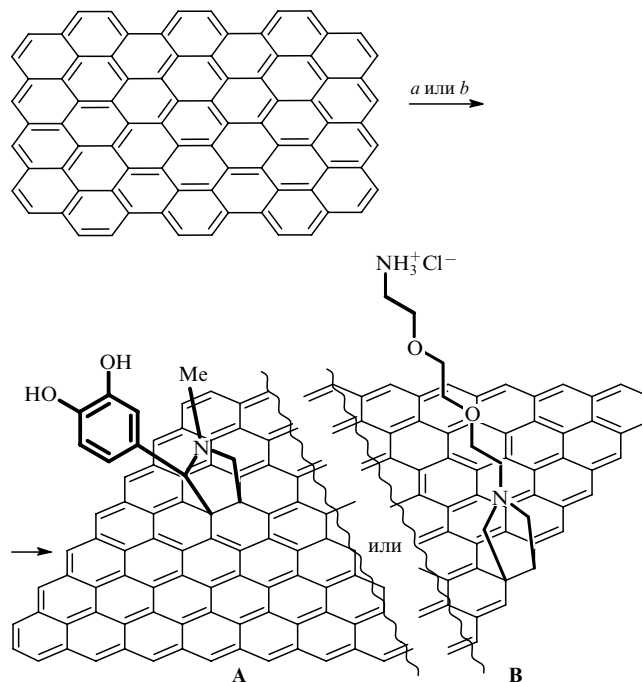
д. Реакция с азидом натрия и «клик»-реакции

В работе¹⁹⁵ последовательно проводили реакцию ОГ с NaN_3 и восстановление действием LiAlH_4 (см. схему 1, пусть *e*). Полученный материал, ковалентно модифицированный аминогруппами, вступал в реакцию с изоцианатными группами, предварительно «пришитыми» на поверхность подложки из оксида кремния. В результате УЗ-обработки материал, не связанный с подложкой, отщеплялся, и на ней оставался только однослойный ковалентно присоединенный графен. Кроме того, ОГ, модифицированный NaN_3 , вступал в так называемые «клик»-реакции — циклоприсоединение азидов к терминальному алкину с образованием 1,2,3-триазола. Продуктом реакции являлся ОГ, функционализированный длинными углеводородными цепями, соединенными с графеновой плоскостью через триазольный цикл.

е. Циклоприсоединение

Циклоприсоединение успешно применялось для модифицирования различных углеродных наноматериалов — фуллеренов, нанотрубок, нанолуковиц и др.^{87,180,196} При этом в случае нанотрубок и фуллеренов реакционная способность зависит от степени кривизны поверхности, которая коррелирует с вкладом sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Реакционная способность нанотрубок и графена различается; тем не менее 1,3-диполярное циклоприсоединение азометинили-

дов к бездефектным графенам, полученным диспергированием графита в органических растворителях, было осуществлено одновременно в двух работах^{180,196}.



a — $3,4\text{-(HO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$, $\text{MeNHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Py, DMF;

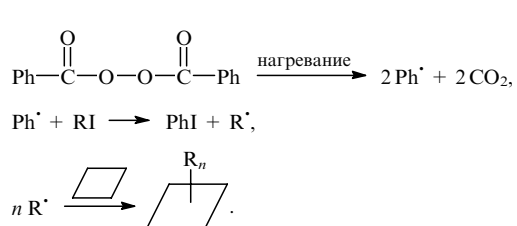
b — 1) $(\text{CH}_2\text{O})_n$, $\text{WocNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, NMP; 2) HCl ;

Woc — *tert*-бутоксикарбонил.

Авторы работы¹⁹⁶ проводили реакцию с дисперсией графена в пиридине, а в исследовании¹⁸⁰ использовали графеновую дисперсию в N-МП. В обоих случаях графен модифицировали путем конденсации альдегида и аминокислоты. Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА), в продукте **A** одна функциональная группа приходится на 40 атомов углерода,¹⁹⁶ а в продукте **B** — на 128 атомов углерода.¹⁸⁰ Для изучения количества «пришитых» аминсодержащих групп использовали их селективное связывание с золотыми нанопроводами.¹⁸⁰ Равномерное распределение наночастиц по поверхности графеновых листов свидетельствует о том, что реакция функционализации прошла не только на краях графена, но и по базальным связям $\text{C}=\text{C}$. Отмечено успешное диспергирование продукта в ДМФА, а также в этаноле (достигнуты концентрации до $0.5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$).

ж. Радикальные реакции

Ранее методы ковалентного модифицирования с помощью свободнорадикальных реакций разрабатывались для углеродных нанотрубок,^{87,202} теперь подобные подходы применяются для графеновых материалов. Так, было показано, что термическое разложение пероксида бензоила в присутствии алкилиодидов дает возможность присоединять к углеродным нанотрубкам различные функциональные группы. При нагревании до $75\text{--}80^\circ\text{C}$ пероксид бензоила разлагается, давая диоксид углерода и фенильные радикалы, с которыми реагируют алкилиодиды (RI) с образованием PhI и радикала $\text{R}^{\cdot}$ (схема 2). Авторы работы⁹⁰ изучили присоединение перфторированных алкильных радикалов к графеновым материалам, полученным ультразвуковым диспергированием микрокристаллического или расширенного графита в *o*-ди-



хлорбензоле, двумя способами: 1) термическим разложением пероксида бензоила в присутствии перфторалкилиодидов и 2) УФ-фотолизом перфтордецилоидидов. Для (перфтордецилэтил)графена методами РФЭС и ТГА было найдено, что приблизительно на 35 атомов углерода в графене приходится одна функциональная группа. Для перфтордецилграфена была введена одна группа на 29 атомов углерода. Степень расщепления перфтордецилграфена была выше (по данным АСМ, < 5 нм), чем (перфтордецилэтил)графена (5–7 нм). Однако поскольку для реакций с $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ и $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$ использовали графеновые дисперсии, полученные из разных предшественников — расширенного графита и микрокристаллического графита соответственно, — то невозможно сказать, с чем связана различная степень расщепления. Продукты давали стабильные дисперсии в хлороформе.

В работе¹⁹⁷ свободнорадикальной полимеризацией в присутствии пероксида бензоила к ХВГ, полученному из ОГ, ковалентно присоединяли сополимер полистирол–полиакриламид. По данным ТГА, соотношение графена и полимера в композите составляло 1 : 4. Методом АСМ показано хорошее расщепление графеновых слоев вплоть до 1–3-слойных образований (толщина 1.2 нм). Полученный материал хорошо диспергировался в воде за счет гидрофильных полиакриламидных блоков, а также в ксилоле, в котором хорошо растворяется полистирол.

Сами по себе фенильные радикалы, образующиеся при распаде пероксида бензоила, тоже могут быть присоединены к графеновым плоскостям по механизму фотовозбуждения.¹⁷⁹ Для реакции использовали графен, полученный механическим отслаиванием и нанесенный на кремниевую подложку. Реакцию инициировали аргоновым лазером (514.5 нм, 0.4 мВт) и далее изучали методом спектроскопии КР *in situ*. Показано, что однослойный графен в 14 раз более реакционноспособен, чем двуслойный. Механизм реакции, вероятно, включает 1) перенос электрона от фотовозбужденного графена к адсорбированным молекулам пероксида бензоила, 2) образование промежуточного анион-радикала пероксида бензоила, 3) его необратимый распад с образованием фенильного радикала, 4) реакцию фенильного радикала с графеновой поверхностью с образованием sp^3 -дефектных центров на базальной плоскости графена. Отмечается, что в отсутствие облучения реакция не идет, хотя для нанотрубок ранее проводилась функционализация в аналогичной системе без облучения.²⁰³ Это может быть связано с низкой дефектностью графена, полученного механическим путем.

3. Реакции с солями диазония

Реакции с солями диазония ранее использовали для присоединения арильных групп к поверхности углеродных нанотрубок⁸⁷ и других углеродных материалов и теперь применяют для графенов, приготовленных различными методами: восстановлением ОГ,^{123, 201} растворением или механическим расщеплением РГ,^{182, 200} эпитаксиальным ростом,¹⁶⁵ механическим отслаиванием,¹⁹⁹ разворачиванием углеродных нанотрубок.¹⁵⁸

Авторы работы²⁰¹ ввели в процесс восстановления ОГ до ХВГ дополнительную стадию — реакцию с солью диазония (рис. 10, а). Сначала проводили предварительное восстановление тетрагидридоборатом натрия, затем реакцию с

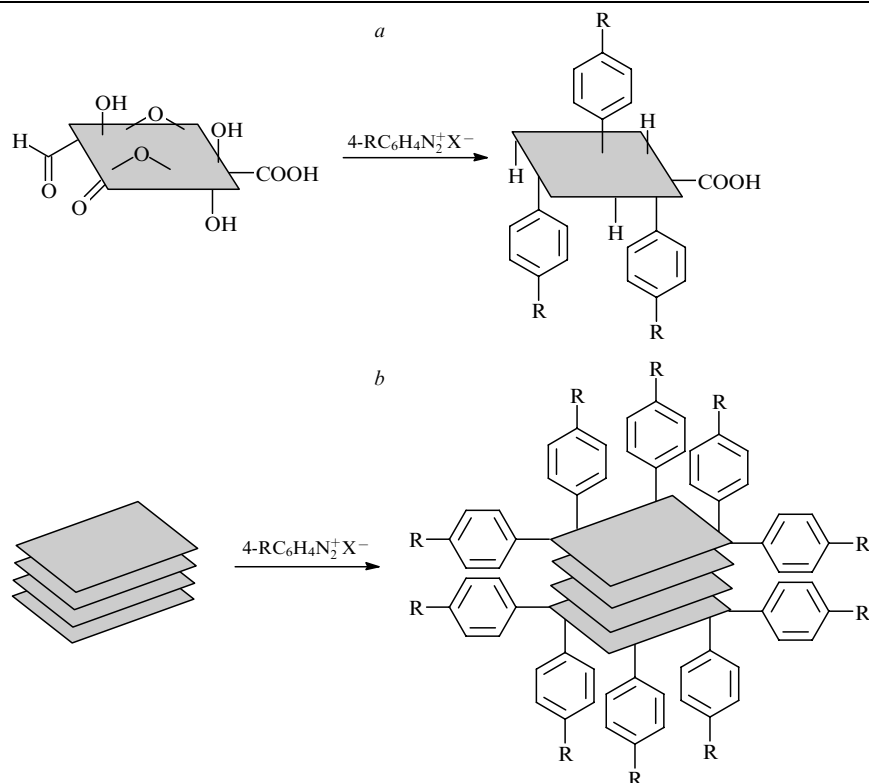


Рис. 10. Взаимодействие графеновых материалов с солями диазония. *a* — восстановление и функционализация ОГ арильными группами посредством реакции с солями диазония;¹²³ *b* — расщепление РГ путем избирательной функционализации краев¹⁸² ($\text{R} = \text{NO}_2$,^{123, 158, 159, 165, 199, 200} Br (см.^{123, 159, 182, 200}), Cl ,^{123, 159, 200} I ,²⁰⁰ OMe ,^{123, 159} SO_3H ,²⁰¹ CO_2H ,²⁰⁰ $\text{C}\equiv\text{CH}$,²⁰⁰ $\text{C}\equiv\text{N}$ (см.²⁰⁰)).

диазониевой солью сульфаниловой кислоты, на последнем этапе продукт восстанавливали гидразином. Ковалентное введение групп $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ перед восстановлением позволило избежать агрегации графеновых листов. Конечный продукт после восстановления гидразином содержал небольшое количество групп SO_3H , которые, с одной стороны, обеспечивали его хорошую растворимость в воде (до $2 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$), а с другой стороны, не сильно снижали проводящие свойства ($1250 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$). В работе¹²³ функционализацию ОГ с участием солей диазония состава $4\text{-R}-\text{Ar}-\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ ($\text{R} = \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}$) осуществляли не перед восстановлением, а после него с целью получения графена, ковалентно связанного с арильными группами (см. рис. 10,а). Процесс проводили в присутствии додецилбензолсульфоната натрия, что позволило работать с более концентрированными дисперсиями ОГ и повысить количество присоединенных групп. Восстановление ОГ сопровождается частичным возвращением ароматичности, что обеспечивает поверхность, необходимую для присоединения арильных заместителей. Продукты представляли собой одно- и двуслойные графены, вероятно, функционализированные с двух сторон, и хорошо диспергировались в ДМФА, N-МП и диметилацетамиде ($1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$).

Авторы работы¹⁶⁵ «пришили» нитрофенильные группы к эпитаксиально выращенному графену путем реакции с солью диазония. Механизм реакции включает спонтанный перенос электрона от графена к соли диазония. Проведено также электрохимическое восстановление групп NO_2 до NH_2 . Показана прочность связей С–С между арильными группами и графеновой поверхностью.

Еще одно использование солей диазония для получения модифицированных графенов — это проведение их реакции с объемным РГ (см. рис. 10,б).¹⁸² Бромфенильные группы присоединялись по краям графитовых плоскостей; последующая УЗ-обработка такого материала в ДМФА позволила получить стабильную дисперсию ковалентно модифицированного графена с концентрацией $0.01\text{--}0.02 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Другой вариант — механическое смешение в ступке РГ, полученного термическим восстановлением ОГ, с различными солями диазония в присутствии ионной жидкости.²⁰⁰ Полученные таким способом графеновые производные также были растворимы в ДМФА. Растворимость продуктов с арилгалогенидными или арилнитрозаместителями была выше ($0.25\text{--}0.45 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$), чем с заместителями типа $\text{Ar}-\text{CO}_2\text{H}$, $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}$ ($0.02\text{--}0.04 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$).

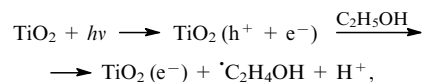
Модифицирование солями диазония возможно и для нанесенных на подложку механически отщепленного графена¹⁹⁹ и графеновых нанолент, полученных химическим разворачиванием нанотрубок.¹⁵⁸ Установлено, что однослойные графены в 10 раз более реакционноспособны, чем многослойные, при этом краевые атомы углерода в два раза более реакционноспособны, чем атомы в плоскости.¹⁹⁹ В случае графеновых нанолент, модифицированных арильными группами, отмечено влияние ковалентного модифицирования на электронные свойства нанолент, предложена кинетическая модель для описания процесса.¹⁵⁸

3. Нанесение наночастиц неорганических соединений

В настоящее время активно исследуются процессы нанесения (декорирования) на графеновые поверхности каталитических частиц металлов (платины,^{204–207} золота,^{205, 208–213} палладия^{205, 214}) и оксидов металлов (TiO_2 ,^{143, 215} ZnO ,²¹⁶ SnO_2 ,^{217, 218} NiO ,²¹⁸ MnO_2 ,²¹⁸ Mn_3O_4 (см.²¹⁹)) в связи с перспективностью таких композитов для применения в ката-

лизе, топливных элементах и других областях. Данной теме посвящен недавно опубликованный обзор¹⁶³, здесь же мы только кратко остановимся на основных подходах к получению нанокompозитов.

Диоксид титана и оксид цинка относятся к полупроводникам с широкой запрещенной зоной и обладают фотокаталитической активностью при УФ-облучении: электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости, оставляя положительно заряженные «дырки». Благодаря таким электронным свойствам частицы TiO_2 и ZnO могут быть использованы для восстановления ОГ при простом смешивании суспензий обоих веществ под действием УФ-облучения, например:^{143, 163, 216}



h^+ — «дырка».

Продуктом реакции является частично восстановленный ОГ с частицами TiO_2 или ZnO на поверхности. Частицы оксидов, вероятно, связаны с поверхностью ОГ за счет взаимодействия с карбоксильными группами, которые не затрагиваются при восстановлении.¹⁴³

Метод позволяет получать однослойные графены с нанесенными частицами диоксида титана размера $2\text{--}7 \text{ нм}$. Во время приготовления композитов с ZnO удобно следить за взаимодействием компонентов по степени тушения люминесценции ZnO при добавлении дисперсий ОГ.¹⁶³

Частицы металлов диспергируют на поверхности графена путем смешивания предшественника металла (соли или кислоты, например Na_2PdCl_4 , HAuCl_4 , H_2PtCl_6), дисперсии графена или ОГ и восстановителя, и образующиеся наночастицы металла стабилизируются на поверхности ХВГ.^{163, 208, 209} Возможно как одновременное восстановление ОГ и предшественника металлических частиц, так и последовательное. Показано, что функциональные группы ОГ являются центрами нуклеации наночастиц металлов.^{163, 209} Полученные нанокompозиты можно нанести в виде пленки на платиновые или углеродные электроды для электрокаталитических применений. Ведутся работы, направленные на одновременное нанесение на графеновую поверхность частиц полупроводника и металла для процессов разложения воды (рис. 11).¹⁶³ В таких системах полупроводник будет поглощать свет и инициировать реакцию окисления, а плоскость ХВГ должна доставлять электроны вдоль двумерной углеродной решетки к наночастице платины, тем самым облегчая процесс восстановления. Способность листов ХВГ к переносу электронов также интересна для применения в солнечных батареях на основе наноструктур.

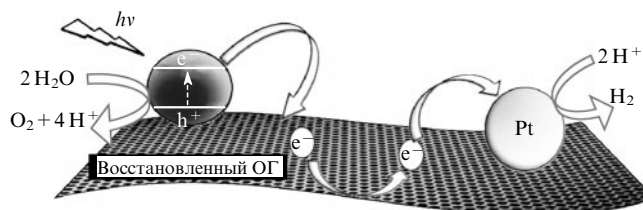


Рис. 11. Схема селективного процесса разложения воды на двух различных каталитических центрах, нанесенных на единственный графеновый лист.¹⁶³

IV. Заключение

Наиболее актуальным вопросом химии графена является возможность контроля и тонкой регулировки свойств синтезируемых графенов — их дефектности, размеров, содержания функциональных групп, наличие которых для одних применений является недостатком, а для других — необходимым условием. Для проведения стехиометрических реакций с графеновой поверхностью представляет интерес создание в решетке периодических деформаций (дефектов) с повышенной реакционной способностью. Существует проблема разделения графеновых материалов по их полидисперсности, и в этом направлении уже начаты первые исследования.^{63, 73, 220} В работах с графеновыми нанолентами требуется разработка надежных методов целенаправленного синтеза нанолент с краями типа «кресло» или «зигзаг», природа которых влияет на электронные свойства таких материалов. Представляет интерес направленное изменение оптических свойств графеновых материалов путем контролируемого восстановления ОГ или его специфической функционализации. Точный контроль границы между р-допированными и п-допированными областями графена может привести к успеху при конструировании в графене электронно-дырочного р–п-перехода.

Графеновые материалы чрезвычайно перспективны для целого ряда применений, начиная от электроники и кончая медициной. В связи с этим одной из первоочередных задач на данный момент остается разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза графена и его коллоидных дисперсий, позволяющих получать графеновые материалы в больших количествах.

Литература

1. H.P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1893 (1994)
2. A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007)
3. C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 7752 (2009)
4. C.N.R. Rao, A.K. Sood, R. Voggu, K.S. Subrahmanyam. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 572 (2010)
5. B. Jang, A. Zhamu. *J. Mater. Sci.*, **43**, 5092 (2008)
6. A.K. Geim. *Science*, **324**, 1530 (2009)
7. M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner. *Chem. Rev.*, **110**, 132 (2010)
8. C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin. *Carbon*, **48**, 2127 (2010)
9. S. Wang, P.K. Ang, Z. Wang, A.L.L. Tang, J.T.L. Thong, K.P. Loh. *Nano Lett.*, **10**, 92 (2010)
10. A.H. Castro Neto. *Mater. Today*, **13** (3), 12 (2010)
11. S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, R.B. Kaner. *Nano Lett.*, **7**, 3394 (2007)
12. I. Jung, D.A. Dikin, R.D. Piner, R.S. Ruoff. *Nano Lett.*, **8**, 4283 (2008)
13. G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 270 (2008)
14. G. Eda, M. Chhowalla. *Nano Lett.*, **9**, 814 (2009)
15. X. Wang, L. Zhi, K. Müllen. *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008)
16. Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5856 (2008)
17. G. Eda, Y.-Y. Lin, S. Miller, C.-W. Chen, W.-F. Su, M. Chhowalla. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 233305 (2008)
18. S. Unarunotai, Y. Murata, C.E. Chialvo, N. Mason, I. Petrov, R.G. Nuzzo, J.S. Moore, J.A. Rogers. *Adv. Mater.*, **22**, 1072 (2010)
19. J.K. Wassei, R.B. Kaner. *Mater. Today*, **13** (3), 52 (2010)
20. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff. *Nature (London)*, **442**, 282 (2006)
21. T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K. Prud'homme, L.C. Brinson. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 327 (2008)
22. A. Yu, P. Ramesh, M.E. Itkis, E. Bekyarova, R.C. Haddon. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7565 (2007)
23. S. Park, D.A. Dikin, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15801 (2009)
24. K.P. Loh, Q. Bao, P.K. Ang, J. Yang. *J. Mater. Chem.*, **20**, 2277 (2010)
25. H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko. *Macromolecules*, **43**, 6515 (2010)
26. A.V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram. *Chem. Mater.*, **21**, 5004 (2009)
27. M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff. *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008)
28. G. Srinivas, Y. Zhu, R. Piner, N. Skipper, M. Ellerby, R. Ruoff. *Carbon*, **48**, 630 (2010)
29. K.S. Subrahmanyam, S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj, C.N.R. Rao. *J. Mater. Chem.*, **18**, 1517 (2008)
30. N. Mohanty, V. Berry. *Nano Lett.*, **8**, 4469 (2008)
31. A.J. Patil, J.L. Vickery, T.B. Scott, S. Mann. *Adv. Mater.*, **21**, 3159 (2009)
32. J.T. Robinson, F.K. Perkins, E.S. Snow, Z. Wei, P.E. Sheehan. *Nano Lett.*, **8**, 3137 (2008)
33. C.-H. Lu, H.-H. Yang, C.-L. Zhu, X. Chen, G.-N. Chen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 4785 (2009)
34. H. Jang, Y.-K. Kim, H.-M. Kwon, W.-S. Yeo, D.-E. Kim, D.-H. Min. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 5703 (2010)
35. H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U. Hofmann. In *Proceedings of the 5th Conference on Carbon*. Pergamon Press, Oxford, 1962. P. 73
36. H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U. Hofmann. *Z. Naturforsch. B*, **17**, 150 (1962)
37. M. Eizenberg, J.M. Blakely. *Surf. Sci.*, **82**, 228 (1979)
38. T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, C. Oshima. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 768 (1990)
39. C. Oshima, A. Nagashima. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 1 (1997)
40. A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren. *Surf. Sci.*, **48**, 463 (1975)
41. A.M. Affoune, B.L.V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama. *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 17 (2001)
42. H. Shioyama. *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 499 (2001)
43. L.M. Viculis, J.J. Mack, R.B. Kaner. *Science*, **299**, 1361 (2003)
44. L.M. Viculis, J.J. Mack, O.M. Mayer, H.T. Hahn, R.B. Kaner. *J. Mater. Chem.*, **15**, 974 (2005)
45. X. Lu, M. Yu, H. Huang, R.S. Ruoff. *Nanotechnology*, **10**, 269 (1999)
46. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science*, **306**, 666 (2004)
47. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 10451 (2005)
48. J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth. *Nature (London)*, **446**, 60 (2007)
49. M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1276 (2007)
50. Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen. *Nano Res.*, **1**, 273 (2008)
51. M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito. *Nano Lett.*, **10**, 751 (2010)
52. J. Kim, F. Kim, J. Huang. *Mater. Today*, **13** (3), 28 (2010)
53. J. Hass, W.A. de Heer, E.H. Conrad. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 323202 (2008)

54. K.S.Kim, Y.Zhao, H.Jang, S.Y.Lee, J.M.Kim, K.S.Kim, J.-H.Ahn, P.Kim, J.-Y.Choi, B.H.Hong. *Nature (London)*, **457**, 706 (2009)
55. A.Reina, X.Jia, J.Ho, D.Nezich, H.Son, V.Bulovic, M.S.Dresselhaus, J.Kong. *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009)
56. C.Berger, Z.Song, X.Li, X.Wu, N.Brown, C.Naud, D.Mayou, T.Li, J.Hass, A.N.Marchenkov, E.H.Conrad, P.N.First, W.A.de Heer. *Science*, **312**, 1191 (2006)
57. K.S.Subrahmanyam, L.S.Panchakarla, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4257 (2009)
58. L.Zhi, K.Müllen. *J. Mater. Chem.*, **18**, 1472 (2008)
59. X.Yang, X.Dou, A.Rouhanipour, L.Zhi, H.J.Räder, K.Müllen. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4216 (2008)
60. S.Park, R.S.Ruoff. *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 217 (2009)
61. J.Zhu. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 528 (2008)
62. G.Cravotto, P.Cintas. *Chem. – Eur. J.*, **16**, 5246 (2010)
63. A.A.Green, M.C.Hersam. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 544 (2010)
64. Y.Zhu, S.Murali, W.Cai, X.Li, J.W.Suk, J.R.Potts, R.S.Ruoff. *Adv. Mater.*, **22**, 3906 (2010)
65. C.N.R.Rao, K.Biswas, K.S.Subrahmanyam, A.Govindaraj. *J. Mater. Chem.*, **19**, 2457 (2009)
66. C.N.R.Rao, K.S.Subrahmanyam, H.S.S.Ramakrishna Matte, B.Abdulhakeem, A.Govindaraj, B.Das, P.Kumar, A.Ghosh, D.J.Late. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 054502 (2010)
67. Y.Hernandez, V.Nicolosi, M.Lotya, F.M.Blighe, Z.Sun, S.De, I.T.McGovern, B.Holland, M.Byrne, Y.K.Gun'ko, J.J.Boland, P.Niraj, G.Duesberg, S.Krishnamurthy, R.Goodhue, J.Hutchison, V.Scardaci, A.C.Ferrari, J.N.Coleman. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 563 (2008)
68. C.E.Hamilton, J.R.Lomeda, Z.Sun, J.M.Tour, A.R.Barron. *Nano Lett.*, **9**, 3460 (2009)
69. Y.Hernandez, M.Lotya, D.Rickard, S.D.Bergin, J.N.Coleman. *Langmuir*, **26**, 3208 (2010)
70. J.Wang, Y.Hernandez, M.Lotya, J.N.Coleman, W.J.Blau. *Adv. Mater.*, **21**, 2430 (2009)
71. A.B.Bourlino, V.Georgakilas, R.Zboril, T.A.Steriotis, A.K.Stubos. *Small*, **5**, 1841 (2009)
72. M.Lotya, Y.Hernandez, P.J.King, R.J.Smith, V.Nicolosi, L.S.Karlsson, F.M.Blighe, S.De, Z.Wang, I.T.McGovern, G.S.Duesberg, J.N.Coleman. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3611 (2009)
73. A.A.Green, M.C.Hersam. *Nano Lett.*, **9**, 4031 (2009)
74. Y.Liang, D.Wu, X.Feng, K.Müllen. *Adv. Mater.*, **21**, 1679 (2009)
75. M.Lotya, P.J.King, U.Khan, S.De, J.N.Coleman. *ACS Nano*, **4**, 3155 (2010)
76. S.Stankovich, R.D.Piner, X.Chen, N.Wu, S.T.Nguyen, R.S.Ruoff. *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006)
77. Y.Liu, L.Gao, J.Sun, Y.Wang, J.Zhang. *Nanotechnology*, **20**, 465605 (2009)
78. X.Li, X.Wang, L.Zhang, S.Lee, H.Dai. *Science*, **319**, 1229 (2008)
79. R.Hao, W.Qian, L.Zhang, Y.Hou. *Chem. Commun.*, 6576 (2008)
80. Q.Su, S.Pang, V.Alijani, C.Li, X.Feng, K.Müllen. *Adv. Mater.*, **21**, 3191 (2009)
81. X.Dong, C.Y.Su, W.Zhang, J.Zhao, Q.Ling, W.Huang, P.Chen, L.-J.Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2164 (2010)
82. H.Liu, J.Gao, M.Xue, N.Zhu, M.Zhang, T.Cao. *Langmuir*, **25**, 12006 (2009)
83. F.Li, Y.Bao, J.Chai, Q.Zhang, D.Han, L.Niu. *Langmuir*, **26**, 12314 (2010)
84. X.Dong, Y.Shi, Y.Zhao, D.Chen, J.Ye, Y.Yao, F.Gao, Z.Ni, T.Yu, Z.Shen, Y.Huang, P.Chen, L.-J.Li. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 135501 (2009)
85. J.N.Coleman. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3680 (2009)
86. L.Vaisman, H.D.Wagner, G.Marom. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **128–130**, 37 (2006)
87. D.Tasis, N.Tagmatarchis, A.Bianco, M.Prato. *Chem. Rev.*, **106**, 1105 (2006)
88. P.Blake, P.D.Brimicombe, R.R.Nair, T.J.Booth, D.Jiang, F.Schedin, L.A.Ponomarenko, S.V.Morozov, H.F.Gleeson, E.W.Hill, A.K.Geim, K.S.Novoselov. *Nano Lett.*, **8**, 1704 (2008)
89. S.Vadukumpully, J.Paul, S.Valiyaveetil. *Carbon*, **47**, 3288 (2009)
90. C.E.Hamilton, J.R.Lomeda, Z.Sun, J.M.Tour, A.R.Barron. *Nano Res.*, **3**, 138 (2010)
91. A.Celzard, J.F.Marêché, G.Furdin. *Prog. Mater. Sci.*, **50**, 93 (2005)
92. G.Furdin. *Fuel*, **77**, 479 (1998)
93. D.D.L.Chung. *J. Mater. Sci.*, **22**, 4190 (1987)
94. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus. *Adv. Phys.*, **51**, 1 (2002)
95. G.Chen, W.Weng, D.Wu, C.Wu, J.Lu, P.Wang, X.Chen. *Carbon*, **42**, 753 (2004)
96. L.M.Veca, M.J.Meziani, W.Wang, X.Wang, F.Lu, P.Zhang, Y.Lin, R.Fee, J.W.Connell, Y.-P.Sun. *Adv. Mater.*, **21**, 2088 (2009)
97. A.E.Teplykh, S.G.Bogdanov, Y.A.Dorofeev, A.N.Pirogov, Y.N.Skryabin, V.G.Makotchenko, A.S.Nazarov, V.E.Fedorov. *Cryst. Rep.*, **51** (Suppl. 1), 62 (2006)
98. S.G.Bogdanov, E.Z.Valiev, Y.A.Dorofeev, A.N.Pirogov, Y.N.Skryabin, V.G.Makotchenko, A.S.Nazarov, V.E.Fedorov. *Cryst. Rep.*, **51** (Suppl. 1), 12 (2006)
99. E.D.Grayfer, A.S.Nazarov, V.G.Makotchenko, S.-J.Kim, V.E.Fedorov. *J. Mater. Chem.*, **21**, 3410 (2011)
100. J.H.Lee, D.W.Shin, V.G.Makotchenko, A.S.Nazarov, V.E.Fedorov, Y.H.Kim, J.-Y.Choi, J.M.Kim, J.-B.Yoo. *Adv. Mater.*, **21**, 4383 (2009)
101. J.H.Lee, D.W.Shin, V.G.Makotchenko, A.S.Nazarov, V.E.Fedorov, J.H.Yoo, S.M.Yu, J.-Y.Choi, J.M.Kim, J.-B.Yoo. *Small*, **6**, 58 (2010)
102. Z.Osváth, A.Darabont, P.Nemes-Incze, E.Horváth, Z.E.Horváth, L.P.Biró. *Carbon*, **45**, 3022 (2007)
103. W.Qian, R.Hao, Y.Hou, Y.Tian, C.Shen, H.Gao, X.Liang. *Nano Res.*, **2**, 706 (2009)
104. I.Janowska, K.Chizari, O.Ersen, S.Zafeiratos, D.Soubane, V.Da Costa, V.Speisser, C.Boeglin, M.Houllé, D.Bégin, D.Plee, M.-J.Ledoux, C.Pham-Huu. *Nano Res.*, **3**, 126 (2010)
105. S.Stankovich, D.A.Dikin, R.D.Piner, K.A.Kohlhaas, A.Kleinhammes, Y.Jia, Y.Wu, S.T.Nguyen, R.S.Ruoff. *Carbon*, **45**, 1558 (2007)
106. D.R.Dreyer, S.Park, W.Bielawski, R.S.Ruoff. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2010)
107. G.Eda, M.Chhowalla. *Adv. Mater.*, **22**, 2392 (2010)
108. B.C.Brodie. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **149**, 249 (1859)
109. L.Staudenmaier. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **31**, 1481 (1898)
110. W.S.Hummers, R.E.Offeman. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958)
111. N.I.Kovtyukhova, P.J.Ollivier, B.R.Martin, T.E.Mallouk, S.A.Chizhik, E.V.Buzaneva, A.D.Gorchinskiy. *Chem. Mater.*, **11**, 771 (1999)
112. A.Buchsteiner, A.Lerf, J.Pieper. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22328 (2006)
113. A.Lerf, H.He, M.Forster, J.Klinowski. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477 (1998)
114. H.-K.Jeong, Y.P.Lee, R.J.W.E.Lahaye, M.-H.Park, K.H.An, I.J.Kim, C.-W.Yang, C.Y.Park, R.S.Ruoff, Y.H.Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1362 (2008)
115. T.Szabó, O.Berkési, P.Forgó, K.Josepovits, Y.Sanakis, D.Petridis, I.Dékány. *Chem. Mater.*, **18**, 2740 (2006)
116. G.I.Titelman, V.Gelman, S.Bron, R.L.Khalfin, Y.Cohen, H.Bianco-Peled. *Carbon*, **43**, 641 (2005)
117. D.Cai, M.Song. *J. Mater. Chem.*, **17**, 3678 (2007)
118. J.I.Paredes, S.Villar-Rodil, A.Martínez-Alonso, J.M.D.Tascón. *Langmuir*, **24**, 10560 (2008)
119. Y.Zhu, M.D.Stoller, W.Cai, A.Velamakanni, R.D.Piner, D.Chen, R.S.Ruoff. *ACS Nano*, **4**, 1227 (2010)
120. S.Park, J.An, I.Jung, R.D.Piner, S.J.An, X.Li, A.Velamakanni, R.S.Ruoff. *Nano Lett.*, **9**, 1593 (2009)

121. A.B.Bourlinos, D.Gournis, D.Petridis, T.Szabó, A.Szeri, I.Dékány. *Langmuir*, **19**, 6050 (2003)
122. D.Li, M.B.Müller, S.Gilje, R.B.Kaner, G.G.Wallace. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101 (2008)
123. J.R.Lomeda, C.D.Doyle, D.V.Kosynkin, W.-F.Hwang, J.M.Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16201 (2008)
124. V.C.Tung, M.J.Allen, Y.Yang, R.B.Kaner. *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 25 (2009)
125. G.Wang, J.Yang, J.Park, X.Gou, B.Wang, H.Liu, J.Yao. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8192 (2008)
126. H.-J.Shin, K.K.Kim, A.Benayad, S.-M.Yoon, H.K.Park, I.-S.Jung, M.H.Jin, H.-K.Jeong, J.M.Kim, J.-Y.Choi, Y.H.Lee. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1987 (2009)
127. W.Gao, L.B.Aleman, L.Ci, P.M.Ajayan. *Nat. Chem.*, **1**, 403 (2009)
128. Y.Chen, X.Zhang, P.Yu, Y.Ma. *Chem. Commun.*, 4527 (2009)
129. N.Mohanty, A.Nagaraja, J.Armeo, V.Berry. *Small*, **6**, 226 (2010)
130. Z.Fan, K.Wang, T.Wei, J.Yan, L.Song, B.Shao. *Carbon*, **48**, 1686 (2010)
131. Q.Yang, X.Pan, F.Huang, K.Li. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3811 (2010)
132. S.Park, J.An, R.D.Piner, I.Jung, D.Yang, A.Velamakanni, S.T.Nguyen, R.S.Ruoff. *Chem. Mater.*, **20**, 6592 (2008)
133. X.Fan, W.Peng, Y.Li, X.Li, S.Wang, G.Zhang, F.Zhang. *Adv. Mater.*, **20**, 4490 (2008)
134. M.J.McAllister, J.-L.Li, D.H.Adamson, H.C.Schniepp, A.A.Abdala, J.Liu, M.Herrera-Alonso, D.L.Milius, R.Car, R.K.Prud'homme, I.A.Aksay. *Chem. Mater.*, **19**, 4396 (2007)
135. H.C.Schniepp, J.-L.Li, M.J.McAllister, H.Sai, M.Herrera-Alonso, D.H.Adamson, R.K.Prud'homme, R.Car, D.A.Saville, I.A.Aksay. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535 (2006)
136. O.Akhavan. *Carbon*, **48**, 509 (2010)
137. Y.Zhu, S.Murali, M.D.Stoller, A.Velamakanni, R.D.Piner, R.S.Ruoff. *Carbon*, **48**, 2118 (2010)
138. H.Wang, J.T.Robinson, X.Li, H.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9910 (2009)
139. Y.Zhou, Q.Bao, L.A.L.Tang, Y.Zhong, K.P.Loh. *Chem. Mater.*, **21**, 2950 (2009)
140. C.Nethravathi, M.Rajamathi. *Carbon*, **46**, 1994 (2008)
141. W.Chen, L.Yan, P.R.Bangal. *Carbon*, **48**, 1146 (2010)
142. H.-L.Guo, X.-F.Wang, Q.-Y.Qian, F.-B.Wang, X.-H.Xia. *ACS Nano*, **3**, 2653 (2009)
143. G.Williams, B.Seger, P.V.Kamat. *ACS Nano*, **2**, 1487 (2008)
144. E.Widenkvist, D.W.Boukhvalov, S.Rubino, S.Akhtar, J.Lu, R.A.Quinlan, M.I.Katsnelson, K.Leifer, H.Grennberg, U.Jansson. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 112003 (2009)
145. N.-W.Pu, C.-A.Wang, Y.Sung, Y.-M.Liu, M.-D.Ger. *Mater. Lett.*, **63**, 1987 (2009)
146. C.Vallés, C.Drummond, H.Saadaoui, C.A.Furtado, M.He, O.Roubeau, L.Ortolani, M.Monthieux, A.Pénicaud. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15802 (2008)
147. X.Li, G.Zhang, X.Bai, X.Sun, X.Wang, E.Wang, H.Dai. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 538 (2008)
148. H.Wang, X.Wang, X.Li, H.Dai. *Nano Res.*, **2**, 336 (2009)
149. P.K.Ang, S.Wang, Q.Bao, J.T.L.Thong, K.P.Loh. *ACS Nano*, **3**, 3587 (2009)
150. L.Jiao, L.Zhang, X.Wang, G.Diankov, H.Dai. *Nature (London)*, **458**, 877 (2009)
151. D.V.Kosynkin, A.L.Higginbotham, A.Sinitskii, J.R.Lomeda, A.Dimiev, B.K.Price, J.M.Tour. *Nature (London)*, **458**, 872 (2009)
152. Z.Zhang, Z.Sun, J.Yao, D.V.Kosynkin, J.M.Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13460 (2009)
153. A.G.Cano-Márquez, F.J.Rodríguez-Macías, J.Campos-Delgado, C.G.Espinosa-González, F.Tristán-López, D.Ramírez-González, D.A.Cullen, D.J.Smith, M.Terrones, Y.I.Vega-Cantú. *Nano Lett.*, **9**, 1527 (2009)
154. I.Janowska, O.Ersen, T.Jacob, P.Vennégues, D.Bégin, M.-J.Ledoux, C.Pharm-Huu. *Appl. Catal., A*, **371**, 22 (2009)
155. A.L.Elías, A.R.Botello-Méndez, D.Meneses-Rodriguez, V.J.González, D.Ramírez-González, L.Ci, E.Muñoz-Sandoval, P.M.Ajayan, H.Terrones, M.Terrones. *Nano Lett.*, **10**, 366 (2010)
156. L.Jiao, X.Wang, G.Diankov, H.Wang, H.Dai. *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 321 (2010)
157. M.Terrones. *ACS Nano*, **4**, 1775 (2010)
158. A.Sinitskii, A.Dimiev, D.A.Corley, A.A.Fursina, D.V.Kosynkin, J.M.Tour. *ACS Nano*, **4**, 1949 (2010)
159. Y.Zhu, A.L.Higginbotham, J.M.Tour. *Chem. Mater.*, **21**, 5284 (2009)
160. S.Wang, L.A.I.Tang, Q.Bao, M.Lin, S.Deng, B.M.Goh, K.P.Loh. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16832 (2009)
161. K.A.Worsley, P.Ramesh, S.K.Mandal, S.Niyogi, M.E.Itkis, R.C.Haddon. *Chem. Phys. Lett.*, **445**, 51 (2007)
162. M.Choucair, P.Thordarson, J.A.Stride. *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 30 (2009)
163. P.V.Kamat. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 520 (2010)
164. C.Shan, H.Yang, D.Han, Q.Zhang, A.Ivaska, L.Niu. *Langmuir*, **25**, 12030 (2009)
165. E.Bekyarova, M.E.Itkis, P.Ramesh, C.Berger, M.Sprinkle, W.A.de Heer, R.C.Haddon. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1336 (2009)
166. J.O.Sofa, A.S.Chaudhari, G.D.Barber. *Phys. Rev. B*, **75**, 153401 (2007)
167. D.C.Elias, R.R.Nair, T.M.G.Mohiuddin, S.V.Morozov, P.Blake, M.P.Halsall, A.C.Ferrari, D.W.Boukhvalov, M.I.Katsnelson, A.K.Geim, K.S.Novoselov. *Science*, **323**, 610 (2009)
168. Z.Luo, T.Yu, K.-j.Kim, Z.Ni, Y.You, S.Lim, Z.Shen, S.Wang, J.Lin. *ACS Nano*, **3**, 1781 (2009)
169. S.Ryu, M.Y.Han, J.Maultzsch, T.F.Heinz, P.Kim, M.L.Steigerwald, L.E.Brus. *Nano Lett.*, **8**, 4597 (2008)
170. Y.Sato, H.Watano, R.Hagiwara, Y.Ito. *Carbon*, **44**, 664 (2006)
171. S.Pekker, J.-P.Salvetat, E.Jakab, J.-M.Bonard, L.Forró. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7938 (2001)
172. D.E.Bergbreiter, J.M.Killough. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2126 (1978)
173. S.Bittolo Bon, L.Valentini, R.Verdejo, J.L.García Fierro, L.Peponi, M.A.Lopez-Manchado, J.M.Kenny. *Chem. Mater.*, **21**, 3433 (2009)
174. S.Bittolo Bon, L.Valentini, R.M.Moustafa, F.M.Jradi, B.R.Kaafarani, R.Verdejo, M.A.Lopez-Manchado, J.M.Kenny. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11252 (2010)
175. L.Valentini, M.Cardinali, S.Bittolo Bon, D.Bagnis, R.Verdejo, M.A.Lopez-Manchado, J.M.Kenny. *J. Mater. Chem.*, **20**, 995 (2010)
176. R.R.Nair, W.Ren, R.Jalil, I.Riaz, V.G.Kravets, L.Britnell, P.Blake, F.Schedin, A.S.Mayorov, S.Yuan, M.I.Katsnelson, H.-M.Cheng, W.Strupinski, L.G.Bulusheva, A.V.Okotrub, I.V.Grigorieva, A.N.Grigorenko, K.S.Novoselov, A.K.Geim. *Small*, **6**, 2877 (2010)
177. J.T.Robinson, J.S.Burgess, C.E.Junkermeier, S.C.Badescu, T.L.Reinecke, F.K.Perkins, M.K.Zalalutdinov, J.W.Baldwin, J.C.Culbertson, P.E.Sheehan, E.S.Snow. *Nano Lett.*, **10**, 3001 (2010)
178. F.Withers, M.Dubois, A.K.Savchenko. *Phys. Rev. B*, **82**, 073403 (2010)
179. H.Liu, S.Ryu, Z.Chen, M.L.Steigerwald, C.Nuckolls, L.E.Brus. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17099 (2009)
180. M.Quintana, K.Spyrou, M.Grzeczak, W.R.Browne, P.Rudolf, M.Prato. *ACS Nano*, **4**, 3527 (2010)
181. X.Sun, Z.Liu, K.Welsher, J.T.Robinson, A.Goodwin, S.Zaric, H.Dai. *Nano Res.*, **1**, 203 (2008)
182. Z.Sun, S.-i.Kohama, Z.Zhang, J.R.Lomeda, J.M.Tour. *Nano Res.*, **3**, 117 (2010)
183. S.Niyogi, E.Bekyarova, M.E.Itkis, J.L.McWilliams, M.A.Hamon, R.C.Haddon. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7720 (2006)

184. Y.Cao, J.Feng, P.Wu. *Carbon*, **48**, 1683 (2010)
185. Z.Liu, J.T.Robinson, X.Sun, H.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10876 (2008)
186. Y.Xu, Z.Liu, Xid.Zhang, Y.Wang, J.Tian, Y.Huang, Y.Ma, Xia.Zhang, Y.Chen. *Adv. Mater.*, **21**, 1275 (2009)
187. Z.-B.Liu, Y.-F.Xu, X.-Y.Zhang, X.-L.Zhang, Y.-S.Chen, J.-G.Tian. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9681 (2009)
188. X.Zhang, Y.Huang, Y.Wang, Y.Ma, Z.Liu, Y.Chen. *Carbon*, **47**, 334 (2009)
189. S.Wang, P.-J.Chia, L.-L.Chua, L.-H.Zhao, R.-Q.Png, S.Sivaramakrishnan, M.Zhou, R.G.-S.Goh, R.H.Friend, A.T.-S.We, P.K.-H.Ho. *Adv. Mater.*, **20**, 3440 (2008)
190. H.Yang, C.Shan, F.Li, D.Han, Q.Zhang, L.Niu. *Chem. Commun.*, 3880 (2009)
191. L.M.Veca, F.Lu, M.J.Meziani, L.Cao, P.Zhang, G.Qi, L.Qu, M.Shrestha, Y.-P.Sun. *Chem. Commun.*, 2565 (2009)
192. H.J.Salavagione, M.A.Gómez, G.Martínez. *Macromolecules*, **42**, 6331 (2009)
193. S.Stankovich, R.D.Piner, S.B.T.Nguyen, R.S.Ruoff. *Carbon*, **44**, 3342 (2006)
194. C.Xu, X.Wu, J.Zhu, X.Wang. *Carbon*, **46**, 386 (2008)
195. R.Salvio, S.Krabbenborg, W.J.M.Naber, A.H.Velders, D.N.Reinhoudt, W.G.van der Wiel. *Chem. – Eur. J.*, **15**, 8235 (2009)
196. V.Georgakilas, A.B.Bourlinos, R.Zboril, T.A.Steriotis, P.Dallas, A.K.Stubos, C.Trapalis. *Chem. Commun.*, **46**, 1766 (2010)
197. J.Shen, Y.Hu, C.Li, C.Qin, M.Ye. *Small*, **5**, 82 (2009)
198. N.Liu, F.Luo, H.Wu, Y.Liu, C.Zhang, J.Chen. *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1518 (2008)
199. R.Sharma, J.H.Baik, C.J.Perera, M.S.Strano. *Nano Lett.*, **10**, 398 (2010)
200. Z.Jin, J.R.Lomeda, B.K.Price, W.Lu, Y.Zhu, J.M.Tour. *Chem. Mater.*, **21**, 3045 (2009)
201. Y.Si, E.T.Samulski. *Nano Lett.*, **8**, 1679 (2008)
202. Y.Ying, R.K.Saini, F.Liang, A.K.Sadana, W.E.Billups. *Org. Lett.*, **5**, 1471 (2003)
203. F.Liang, J.M.Beach, P.K.Rai, W.Guo, R.H.Hauge, M.Pasquali, R.E.Smalley, W.E.Billups. *Chem. Mater.*, **18**, 1520 (2006)
204. B.Seger, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 7990 (2009)
205. C.Xu, X.Wang, J.Zhu. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19841 (2008)
206. E.Yoo, T.Okata, T.Akita, M.Kohyama, J.Nakamura, I.Honma. *Nano Lett.*, **9**, 2255 (2009)
207. Y.Si, E.T.Samulski. *Chem. Mater.*, **20**, 6792 (2008)
208. R.Muszynski, B.Seger, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5263 (2008)
209. G.Goncalves, P.A.A.P.Marques, C.M.Granadeiro, H.I.S.Nogueira, M.K.Singh, J.Grácio. *Chem. Mater.*, **21**, 4796 (2009)
210. K.Jasuja, V.Berry. *ACS Nano*, **3**, 2358 (2009)
211. Y.-K.Kim, H.-K.Na, Y.W.Lee, H.Jang, S.W.Han, D.-H.Min. *Chem. Commun.*, **46**, 3185 (2010)
212. B.-S.Kong, J.Geng, H.-T.Jung. *Chem. Commun.*, 2174 (2009)
213. Y.-K.Kim, H.-K.Na, D.-H.Min. *Langmuir*, **26**, 13065 (2010)
214. R.S.Sundaram, C.Gómez-Navarro, K.Balasubramanian, M.Burghard, K.Kern. *Adv. Mater.*, **20**, 3050 (2008)
215. D.Wang, D.Choi, J.Li, Z.Yang, Z.Nie, R.Kou, D.Hu, C.Wang, L.V.Saraf, J.Zhang, I.A.Aksay, J.Liu. *ACS Nano*, **3**, 907 (2009)
216. G.Williams, P.V.Kamat. *Langmuir*, **25**, 13869 (2009)
217. S.-M.Paek, E.Yoo, I.Honma. *Nano Lett.*, **9**, 72 (2009)
218. D.Wang, R.Kou, D.Choi, Z.Yang, Z.Nie, J.Li, L.V.Saraf, D.Hu, J.Zhang, G.L.Graff, J.Liu, M.A.Pope, I.A.Aksay. *ACS Nano*, **4**, 1587 (2010)
219. H.Wang, L.-F.Cui, Y.Yang, H.Sanchez Casalongue, J.T.Robinson, Y.Liang, Y.Cui, H.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13978 (2010)
220. Z.-S.Wu, W.Ren, L.Gao, B.Liu, C.Jiang, H.-M.Cheng. *Carbon*, **47**, 493 (2009)

GRAPHENE: CHEMICAL APPROACHES TO THE SYNTHESIS AND MODIFICATION

E.D.Grayfer, V.G.Makotchenko, A.S.Nazarov, S.-J.Kim, V.E.Fedorov

*A.V.Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–9489
Ewha Womans University
120750 Seoul, Republic of Korea, Fax +82(2)3277–3419*

Published data on the new carbon nanomaterial, graphene, are described systematically from the chemist's standpoint. The attention is focused on the chemical methods of the synthesis of graphene-like materials from various precursors: natural and expanded graphite, graphite oxide, intercalated graphite compounds, etc. Approaches to the chemical modification of the graphene plane by various reagents and routes for the preparation of colloid dispersions of graphene are considered.
Bibliography — 220 references.

Received 28th August 2010