

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

Қуанбай Гүлден

«Графен негізіндегі аэрогельдердің өндірісі және қасиеттері»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫСҚ

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор

_____ Р.Е. Бейсенов

«____» _____ 2020 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Графен негізіндегі аэрогельдердің өндірісі және қасиеттері»


5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

Орындаған

Қуанбай Г.Е.

Пікір беруші:

PhD доктор

_____ 

«__» мамыр 2020 ж.

Ғылыми жетекшісі:

PhD доктор

_____ Манабаев Н.К.

«__» мамыр 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

ҚОРҒАУҒА

ЖІБЕРІЛДІ

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор

_____ Р.Е. Бейсенов

«_____» _____ 2020 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Қуанбай Гүлден

Тақырыбы: «Графен негізіндегі аэрогельдердің өндірісі және қасиеттері»
Университет ректорының «27» қаңтар 2020 ж. №762-б бұйырығымен бекітілген
Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі « 27 » мамыр 2020 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

1) Графен аэрогелі туралы мәлімет , 2) Графен аэрогелін алу

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

а) Графен аэрогелі құрылымы , қасиеттері , қолдану аясы

б) Графен аэрогелін алу әдістері

в) Графен аэрогелін алу

Ұсынылған негізгі әдебиет атаулары: Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels // Advanced Materials. - 2013. - Vol.25. – P.2219-2223., Zhang X.Vol., Sui Z.Y., Xu B., Yue S.F., Luo Y.J., Zhan W.P., Liu B. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol.21. – P.6494- 6497., Султанов Ф.Р., Бейсенов Р.Е., Мансуров З.А., Pei S.S. Исследование гидрофобных и сорбционных свойств аэрогелей на основе углеродных нанотрубок // Материалы VIII Международного симпозиума “Физика и химия углеродных материалов / наноинженерия”. - Алматы, 2014. - С.94-98.

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдер	Ескертулер
Әдеби шолу	23.01.2020 - 28.01.2020	
Тәжірибелік бөлім	02.03.2020 – 07.03.2020	
Дипломдық жұмысты алдын – ала қорғау	27.04.2020	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған **қолтаңбалары**
(жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлім атауы	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Н.К. Манабаев, PhD докторы		
Тәжірибелік жұмыстар			
Нормоконтролер	А.Б. Телешева , PhD докторы		

Ғылыми жетекші _____ Манабаев Н.К

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____ Қуанбай Г.Е.

Күні « » _____ 2020 ж

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс: 33 – беттен, 7 - суреттен, 65 – пайдаланған әдебиет көзінен, 56 - сілтемеден тұрады.

Түйінді сөздер: аэрогель, графен оксиді, супергидрофобтық қасиет, полимерлі композит, суперконденсатор.

Дипломдық жұмыс тақырыбы: «Графен негізіндегі аэрогельдердің өндірісі және қасиеттері»

Зерттеу нысаны: графен оксиді, аэрогель алу әдістері.

Жұмыстың мақсаты: графен оксиді негізіндегі аэрогельді алу, оның қасиеттерін зерттеу

Жұмыстың мақсаты: Графен оксиді негізіндегі аэрогель алу әдістерімен танысу.

Жұмыстың мақсатына жету үшін алынған міндеттер:

АНДАТПА

Кіріспе бөлімінде графен оксиді негізіндегі аэрогельдің қазіргі дамуы мен қолданылуы көрсетілген. Графен және басқа көміртекті наноматериалдар негізіндегі аэрогельдер аса жеңіл заттарға жатады, олардағы сұйық фаза толығымен газ тәрізді затқа ауыстырылады, өз кезегінде графен аэрогельі ең жеңіл материал деп саналады, осыған дейін ұзақ уақыт бойы көш осы орынды аэрографит иеленген . Аэрогельдер төмен тығыздығымен, жоғарғы меншікті ауданымен және гидрофобтығымен ерекшеленеді. Графен және графен негізіндегі материалдар жоғары потенциалға ие, әсіресе энергияны сақтау технологиясында. Осы материалдан жасалған үш өлшемді (3D) құрылымдардың арқасында олардың энергия сақтау құрылғыларын өндіру мен пайдаланудағы маңызы артты. Жаңа нано материалдардың - аэрогельдердің әсерлі қасиеттері қоршаған ортаны қорғаудан бастап медицина мен электроникаға дейінгі әртүрлі салаларда оларды қолдану мәселелерін шешу үшін ғалымдар үлкен қызығушылық тудырады.

Түйін сөздер: аэрогель; графен оксиді; супергидрофобия; суперконденсатор

АННОТАЦИЯ

В работе представлены современные ходы развития и применения аэрогеля на основе оксида графена. Аэрогели на основе оксида графена и других углеродных наноматериалов относятся к сверхлегким материалам, в которых жидкая фаза целиком замещена газообразной. Равным образом аэрографен получил название наиболее легкого материала, тем самым обогнав рекорд аэрографита, в течении долгого времени сохранявшего за собой первое место. Аэрогель имеет высокую удельную площадь поверхности, низкую плотность и высокие показатели гидрофобности. Графен и материалы на основе графена обладают высоким потенциалом, особенно в технологии накопления энергии. Благодаря трехмерным (3D) структурам, разработанным из этого материала, их важность в производстве и применении устройств накопления энергии возросла. Необыкновенные свойства новых наноматериалов - аэрогелей, вызывает большое внимание ученых в различных областях, для поиска применений, от защиты окружающей среды до медицины и электротехники.

Ключевые слова: аэрогель; оксид графена; супергидрофобность; суперконденсатор

ANNOTATION

The article presents the current development and application of aerogel based on graphene oxide. Aerogels based on graphene and other carbon nanomaterials belong to ultralight substances in which the liquid phase is completely replaced by a gaseous one. In turn, graphene aerogel is called the lightest material, thereby outstripping the record of aerographite, which has remained a leader for a long time. Aerogels are characterized by low density, high specific surface area and high hydrophobicity. Graphene and graphene-based materials have high potential, especially in energy storage technology. Thanks to the three-dimensional (3D) structures developed from this material, their importance in the production and use of energy storage devices has increased. The impressive properties of new nano materials - aerogels, are of great interest to scientists to solve the problem of finding their application in various fields, from environmental protection to medicine and electronics.

Key words: aerogel; graphene oxide; superhydrophobicity; supercapacitor.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	10
1	Аналитикалық шолу	11
2	Көміртекті наноматериалдар (CNM) негізінде аэрогельдер шығарудың негізгі әдістері және олардың физика-химиялық қасиеттері	11
2.1	Графен оксиді негізіндегі аэрогельдер: синтезі мен қасиеттері	12
2.2	Композитті супер кеуекті және супергидрофобты аэрогельдер	13
2.3	Химиялық буды тұндыру (CVD) көміртекті наноматериалдық аэрогельдерді алу әдісі ретінде	14
3	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	16
4	Көміртекті наноматериалдық аэрогельдерді қолдану	17
	ҚОРЫТЫНДЫ	25
	ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	26

КІРІСПЕ

Қазіргі уақытта әлемдік ғылымда көміртекті наноматериалдардан наноаэрогельдер (графен, көміртекті нанотүтікшелер, нанофибралар және т.б.) жасау жұмыстары жүруде. Бұл зерттеу аймағы АҚШ, Қытай, Ұлыбритания сияқты бірқатар дамыған елдерде қарқынды дамыды. Қазақстан Республикасы үшін бұл зерттеу саласы да өте өзекті.

Кремний мен глиноземнан полимерлі-көміртекті аэрогельдерге дейінгі аэрогельдер алу саласындағы ғылымның дамуы шамамен 60 жыл бұрын басталды. Соңғы 20 жыл ішінде пиролизтік көміртегі, көміртекті нанофибрлер, көміртекті нанотүтікшелер, графит және графен негізінде аэрогельдер алу жұмыстары жүргізілді. Төменгі тығыздығымен және жоғары меншікті ауданымен, электр өткізгіштіктің болуымен сипатталатын көміртегі аэрогельдерінің жоғары кеуектілігі, осының бәрі оларды катализаторлар, жасанды бұлшықеттер, суперконденсаторларға, сорбенттер мен газ сенсорларына пайдалану перспективаларын тудырады.

Аэрогельдер - сұйық фаза толығымен газға ауыстырылатын гель болып табылатын материалдар класы. Мұндай материалдар төмен тығыздыққа ие және бірқатар ерекше қасиеттерді көрсетеді: қаттылық, мөлдірлік, жылу кедергісі, өте төмен жылу өткізгіштік. Аморфты кремний диоксиді, глинозем, сондай-ақ хром және қалайы оксидтеріне негізделген аэрогельдер жиі кездеседі. 1990-шы жылдардың басында көміртекті аэрогельдің алғашқы үлгілері алынды.

Алғашқы көміртегі аэрогелді 1989 жылы (проф. Пекала) резорцин-формальдегиді(РФ) аэрогелін карбондаумен алынды. Өз кезегінде, ол жоғары кеуекті аморфты графит көбіктерінің бір түрі ретінде қарастырылады. РФ аэрогелін алудың негізгі идеясы резорцинол формальдегидінің жоғары температуралы пиролизі (1000-1200 ° С) жоғары қысым немесе инертті газ атмосферасында жүзеге асырылды. 1996 жылы Hanzawa et. al көміртегі диоксидінің әсерінен көміртегі қаңқасын ультрадыбыстық жандандыру арқылы ерекше беткі қабаты бар көміртекті РФ аэрогелін алудың жаңа тәсілін ойластырды.

Аэрогельдердің алуан түрлілігін ескере отырып, көміртекті наноматериалдарға негізделген аэрогельдер одан әрі зерттеу үшін қызықты, өйткені олардың ерекше қасиеттері - өте төмен тығыздығы, төмен жылу өткізгіштігі, жоғары икемділігімен (бірнеше рет қысылғаннан және созылғаннан кейін пішінді қалпына келтіру мүмкіндігі) және органикалық сұйықтықтарды сіңіру қабілетіне байланысты. Соңғы қасиет мұнайдың төгілуін жою үшін пайдаланыла алады.

2 Көміртекті наноматериалдар негізінде аэрогельдер өндірудің негізгі әдістері және олардың физика-химиялық қасиеттері.

Жұмыстың үлкен көлемі көміртекті наноматериалдарға негізделген ультра жеңіл, суперпоралы және серпімді аэрогельдерді алу заңдылықтарын зерттеуге арналған. Синтезде қолданылатын КНМ бастапқы түрінің соңғы өнімнің қасиетіне әсерін зерттеу қызықты болып көрінеді. Зерттеуде ең көп таралған және қызықты болып келетін аэрогель синтезінің келесі бағыттары:

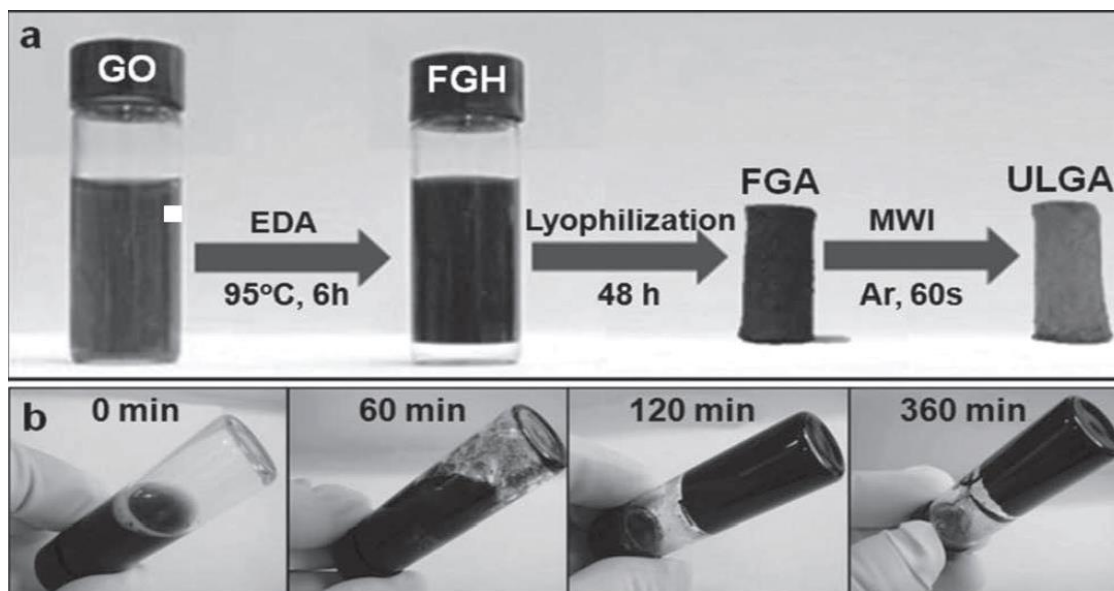
1. Үш өлшемді кеуекті құрылымды құра отырып, графен оксидін химиялық қалпына келтіру;
2. Графен оксидін химиялық қалпына келтіру кезінде түзілген көміртекті нанотүтікшелер мен графен негізіндегі композициялық аэрогельдер;
3. Химиялық буды тұндыру әдісі (CVD – Chemical Vapor Deposition) нәтижесінде супергидрофобты аэрогельдер пайда болады;

Графен - екі атомдық наноматериал, бір атомның құрамында sp^2 -гибридтендірілген көміртегі бар, ол өзінің ерекше қасиеттерімен ғалымдарға үлкен қызығушылық тудырады: бетінің нақты ауданы $2600 \text{ м}^2 / \text{г}$, жоғары жылу өткізгіштік[8], жоғары механикалық қаттылық пен Юнг модулі 1000 ГПа , электрокаталитикалық белсенділігі [10] және оптикалық қасиеттерімен [11].

2.1 Графен оксиді негізіндегі аэрогельдер: синтезі мен қасиеттері.

Бүгінгі таңда көптеген жұмыстар графенге арналған, оның таңқаларлық және ерекше қасиеттерін ескере отырып, оның негізінде аэрогельдер шығару перспективті болып табылады.

Көбінесе осы бағытқа арналған қазіргі заман әдебиеттерінде көптеген шығармалар графен оксидін аэрогель синтезінің бастапқы материалы ретінде қолданумен байланысты. Ғалымдар этилен диамиімен химиялық төмендету кезінде графен оксиді негізіндегі ультра жеңіл және икемді (механикалық жүктемелерден кейін бұрынғы пішінін қалпына келтіруге қабілетті) аэрогельдер шығару саласында үлкен жұмыс жасады. Граф оксидінің сулы дисперсиясына белгілі бір мөлшерде тотықсыздандырғыш қосылды. Алынған қоспасы шыны ыдыста герметикалық түрде герметикаланған және 6 сағат 95°C температурада қыздырылған, бұл жағдайда байланыс түзіліп, гидрогелдің жалпы құрылымы пайда болған (1-сурет). Граф оксидінің химиялық тотықсыздануы кезінде функционалды гидроксигрупптары аминтоптарымен алмастырылады, ал бұл өз кезегінде өздері арасында байланыс түзетін графен қабаттарының құрылымына да әсер етеді.



1 Сурет – а - Графен аэрогельін алу процесінің иллюстрациясы ,
 б - Гидрогель құрылымының уақыт функциясы ретінде қалыптасуының
 фотосуреттері[12].

Гидрогельді алғаннан кейін ол 48 сағат ішінде қатып кептірілді, нәтижесінде функционалды графен аэрогелі пайда болды, барлық еріткіш аэрогель құрылымынан толығымен шығарылды. Сублимациялық кептіру кезінде еріткіш қатты-мұз күйден лезде сұйық күйде болмай, газ тәрізді күйге өтеді. Осылайша, сұйық азотпен аэрогель құрамында жылдам мұздату кезінде пайда болған мұздың микробөлшектері құрылымның кеуектілігін бұзбайды. Тұрақтандыру үшін аэрогель кварцтық түтік реакторына салынып, ауаны толығымен шығару үшін 20 минут ішінде аргонмен тазартылды. Барлық реактордан ауаны аргон ағынымен сығып алғаннан кейін, аэрогель микротолқынды өңдеуден өтті, нәтижесінде жоғары температурада ультра жеңіл аэрогельдердің құрылымы пайда болды.

Графен оксидінің химиялық тотықсыздануында тотықсыздандырғыш агентке көп көңіл бөлінеді. Тотықсыздандырғыш құрылымның пайда болуына, сонымен қатар аэрогельдің механикалық қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Жұмыста көрсетілгендей, олардың ең көп тарағандары L-аскорбин қышқылы, NaHSO_3 , N_2H_4 . Сондай-ақ гидротермальды тотықсыздануға негізделген аэрогельдер алу әдістері де белгілі, яғни тотықсыздандырғышсыз. Гидрогельдің максималды мөлшері этилендиаминнің тотықсыздандырғыш агент ретінде төмендету агентін қолданған кезде байқалады. Графен қабаттарының шетіндегі амин топтары күшті байланыстар түзеді, олардың қатысуымен құлдырау аз болады.

Графен аэрогельдерінің қасиеттерін зерттеген кезде олардың гидрофобтығы маңызды параметр болып табылады. Авторлар графен аэрогельдерінің беттерінің жетілмегендігіне байланысты табиғи гидрофобтығы бар екендігін көрсетті, оларды фторлы силанмен өңдегеннен кейін олар

супергидрофобты қасиеттерін көрсете бастайды, сумен жанасу бұрышы 160° жетеді. Осы ерекше қасиеттерге байланысты аэрогельдерді сонымен қатар өзін-өзі тазартатын немесе төмен тығыздығы бар суды кетіретін беттер ретінде де қолдануға болады.

Жұмыстың авторлары салыстырмалы тығыздығы 4,4-тен 7,9 мг / см³ дейін тотықсызданған графен оксидінің негізінде аэрогельдер синтездеді, бұл ауада да, органикалық сұйықтықтың көлемінде де жоғары сығымдылықты көрсетті [17]. Аэрогель сонымен қатар қарапайым отпен қалпына келтіруге мүмкіндік беретін отқа төзімді қасиеттерге ие екендігі қызықтырады. Аэрогелдің кеуектілігі 99,6% болды, ал оның бетіне тамшы судың жанасу бұрышы 155° құрайды. Бұл органикалығына және еріткіш табиғатына байланысты сорбциялық қабілеті 100 ден 250 г / г дейін, бұл оларды органикалық сұйықтықтарға сорбент ретінде қолдануға мүмкіндік береді (сур.2) . Өзінің гидрофобтығына байланысты аэрогель органикалық сұйықтықтарды іріктеп сіңіріп жатқанда судың бетінде орналасады. Сіңірілген органикалық сұйықтықты аэрогельді жандырумен алып тастауға болады. Өзін-өзі ұйымдастыру құбылысы (өзін-өзі жинау) бұрыннан бері нанотехнологияда жаңа материалдар жасаудың басты стратегияларының бірі ретінде танылған. Құрылымы мен қасиеттерінің арқасында графен ұзақ уақыт бойы жаңа қасиеттері мен функциялары бар жаңа материалдарды өздігінен құрастыруға арналған әмбебап наноқабатты құрылыстық материалға айналды [18].

Графен негізіндегі аэрогельдер синтезінде ультрадыбыстың әсерінен үш өлшемді құрылымды қалыптастыруға көп жұмыс жасалды. Коллоидтық химияда коллоидтар арасында электростатикалық итерілісу күші арқылы гель түзу процесі ретінде кеңінен танымал.

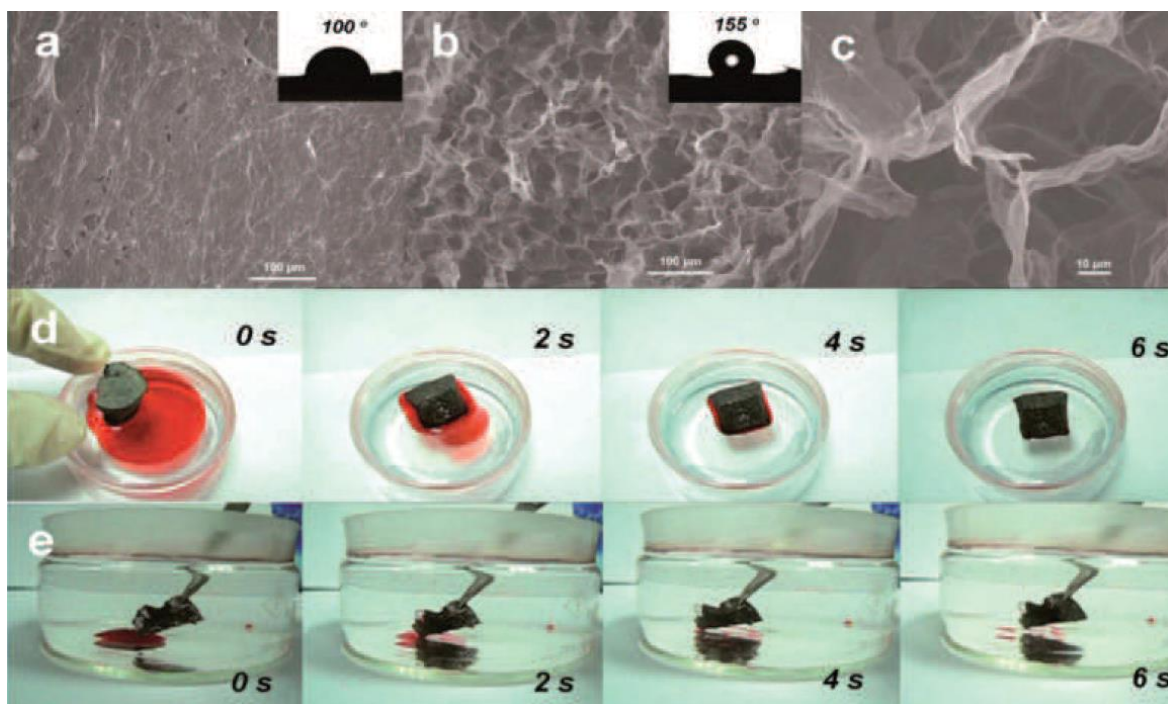
Бұл принципті графит оксидіне де қолдануға болады. Графит оксиді - үш өлшемді графен құрылымына дербес жинала алатын гидрофобты компонентпен де, гидрофильді тотыққан топтармен де ұсынылатын екі өлшемді біріктірілген амфифильді полиэлектролиттерден тұратын құрылым.

Gao [20] мен әріптестері тығыздығы бақыланатын ультра жеңіл аэрогельдердің макроскопиялық құрылымын (1D, 2D және 3D) жинаудың синергетикалық стратегиясын жасады. Монолитті үш өлшемді құрылымы бар барлық көміртекті аэрогельдер графен қабаттарының қабырғалары мен көміртегі нанотүтікшелерінен тұратын матрица түрінде синтезделді. Үлкен графен қабаттарының керемет үйлесімі және олардың көміртегі нанотүтікшелері арасындағы үйлесімділігі алынған графен аэрогелінің ерекше қасиеттерін тудырады: жоғары икемділік, өте төмен тығыздық, тамаша жылу тұрақтылығы, органикалық сұйықтықтарға жоғары сорбциялық белсенділік және жақсы электр өткізгіштік.

Графен қабаттарының базалық жазықтары арасында күшті π - π қапталуы және Вандер-Ваальс күштерінің салдарынан бөлек графен қабаттары қайтымсыз агрегатқа ие болады. Сонымен, графен қабаттарының макроскопиялық құрылымдарға агрегациясын болдырмау графен негізіндегі

микро құрылымдарды синтездеудегі маңызды міндет болып табылады. Осыған байланысты бір қабатты графен оксидін алу үшін сүзу - қатты бөлшектерді сұйықтықтан бөлудің тиімді әдісі ретінде қабылданды. Бұл құбылыс бағытталған ағымның әсерінен өзін-өзі ұйымдастыру деп аталды[21-23]. Графен қабаттарын сулы дисперсияларын вакуумды сүзгілеу жолымен дайындады, содан кейін кептіру жүргізілді. Кептіруден кейін графеннің жеке қабаттары параллельді түрде жиналып, бағытталған құрылымы бар ықшам пленкалар жасайды.

Өзін-өзі ұйымдастыруға негізделген тәсіл де жасалды. Ол реактордың қалаған пішінін таңдау арқылы графен аэрогелі пішінін таңдау мүмкіндігі қызықтырады. Тек реактор түрін өзгертіп, мысалы конустар тәрізді, сфералық және алмұрт тәрізді әр түрлі формадағы графен гидрогельдерін синтездеуге болатыны көрсесілді. Өздігінен құрастыру кезінде түзілген гидрогельдің шөгу процесі изотропты процесс болып табылады, ол графен гидрогельдері мен бақыланатын формалары бар гидро-аэрогельдерді шығаруды қамтиды.



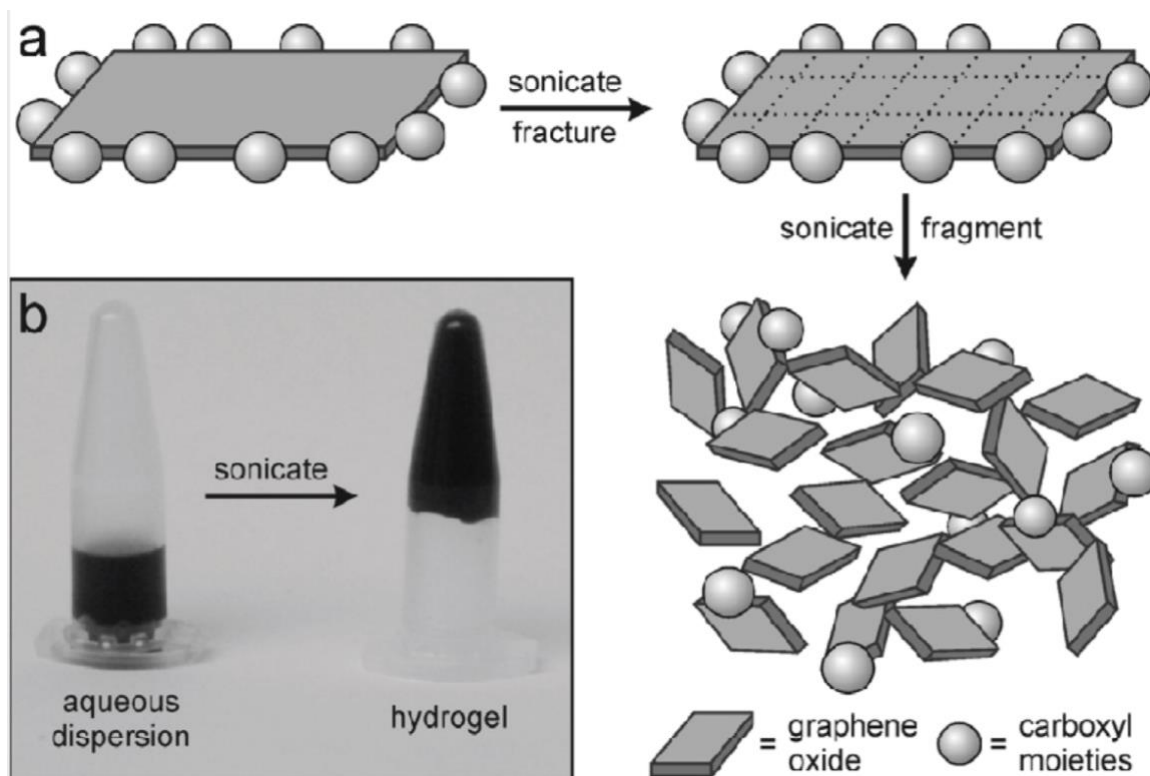
2 Сурет - SEM құрылымы кеуектілігін көрсететін (b, c - аэрогельдің көлденең қимасы) беткі қабаттың бейнесі; d - сорылған n-декандық аэрогель сорбциясының суреті: су беті, e - су астындағы түрлі түсті n-декандардың аэрогельді сорбциясы[17]

Жұмыста ультрадыбыстық өндеудің графен гидрогелінің түзілуіне әсері көрсетілген.. Графен оксиді суының дисперсиясы ультрадыбыстық толқындарға ұшырады[25]. Ультрадыбыспен ұсақтау арқылы графен қабаттарының мөлшері азаяды. Осылайша, тұрақтандырғыш функционалды карбоксил тобы жоқ графеннің нано қабатының жаңа жиегін оның синтезделген

материал қабатының шетімен байланыстыратын аймағына шығару(3-сурет а). Алынған ядролық магниттік-резонанстық спектроскопия, ИК-спектроскопия және рентген-фотоэлектронды спектроскопияның нәтижелері бойынша ультрадыбыстық өңдеу графен оксиді қабаттарының химиялық жұмысына әсер етпейді, өйткені нәтижелер өңдеуге дейін және кейін бірдей болды. Гель түзу процесі 30 минуттан кейін байқалады, ығысу модулі 0,3 кПа болатын салыстырмалы түрде әлсіз гидрогель түзіледі. Алайда ультрадыбыстық өңдеу уақытының 120 минутқа артуы 1,6 кПа ығысу модулімен тығыз байланысқан гидрогельдің пайда болуына әкеледі. Гельдің физикалық қасиеттерін жақсартуды графен қабатының жаңадан алынған фрагментінде функционалды тұрақтандыратын карбоксил топтарының болмауымен түсіндіруге болады. Сондай-ақ алынған гидрогельдердің ультрадыбыстық өңдеу кезінде гелдің критикалық концентрациясы өте төмен, 0,050-ден 0,125 мг / мл дейін.

Графен қабаттарын монолитті құрылымға жинаудың көптеген тәсілдері қысқа уақыт ішінде жасалды. Дегенмен, тіркелген әдістердің көпшілігінің кемшілігі - нәтижесінде графен қабаттарының тығыз қапталуы, ол оның кеуектілігі төмендеуіне[26,27] әкеледі. Осы құбылысты ескере отырып, өте тиімді стратегияны проф. Han[28] зерттеу тобы ұсынды. Стратегия функционализацияның, лиофилизацияның және микротолқынды сәулеленудің кезеңдерінен тұрады, олардың жиынтық қорытындысы кеуектілігі 99,8% дейін, электр өткізгіш ультражеңіл графен аэрогелін қалыптастыруға әкеледі. Бұл графен аэрогелінің құрылымында пайда болған үлкен қуыстарды толтырғыш құрамы төмен өткізгіш нанокомпозиттер қалыптастыру үшін иондық полимерлермен толтыруға болады.

Алынған мәліметтер негізінде полимер ерітіндісінде аэрогельді қарапайым табудан тұратын тікелей полимер инфильтрациясының жаңа әдісі жасалды. Нәтижесінде, ультражеңіл аэрогель – электр өткізгіш қасиетке ие, құрамында аз мөлшерде графен-0.4 мас.% құрайды және полимерлі композиттен тұрады. Бұл тәсіл бұрын ультрадыбыстық өңдеу және араластыру арқылы алынған полимерлі композиттерді алу процесін едәуір жеңілдетті, осылайша олардың қолдануға болатын практикалық мүмкіндіктерін ашты.



3 Сурет - Ультрадыбыс әсерінен графен оксидінің наноқабаттарының сынуы мен бөліну процесін көрсететін диаграмма, содан кейінгі гелтүзу; b - ультрадыбыстық өңдеуден кейін графиттік оксидтің (сол жақта) гидрогельге (оң жақта) дайындалған сулы дисперсиясының өзгеруі [25].

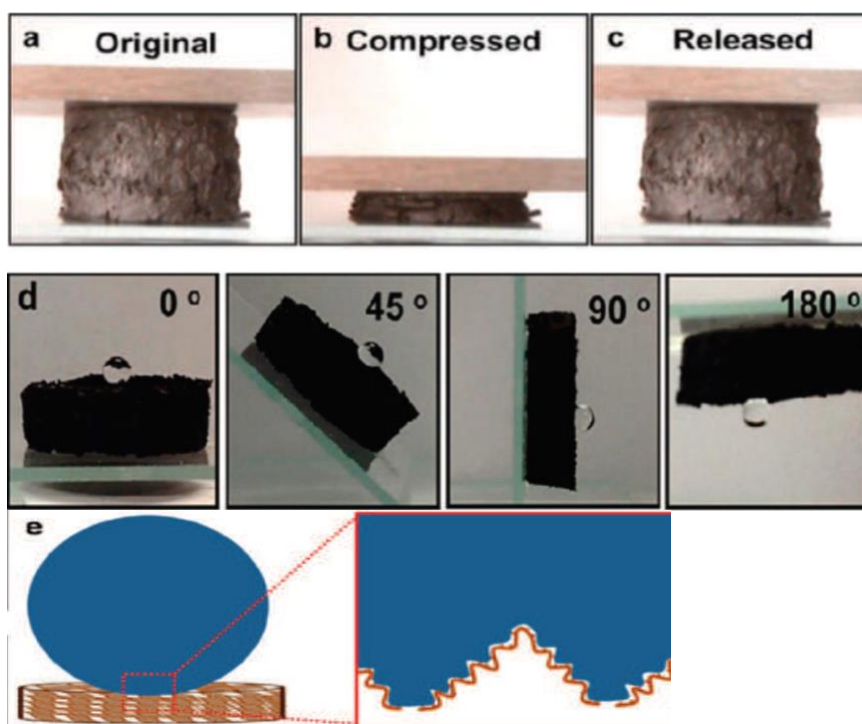
Біртекті ерітінді алу үшін эпоксидті шайыр (E44), қатайтқыш (полиамид) және белгілі бір масса қатынасындағы ацетон химиялық стаканда араластырылды. Осыдан кейін, ультражеңіл аэрогельді (дайындау процесі жоғарыда сипатталған[12]) толығымен берілген сұйықтыққа барырылады, оны вакуумдауға және ацетон қоспадан толықтай шығарылғанға дейін 1 сағат бойы 60°C дейін қыздырды. Осыдан кейін графен негізіндегі аэрогельдер стаканнан алынып, вакуумда 12 сағат кептіріледі. Салыстыру үшін көміртекті нанотүтікшелерге негізделген аэрогельдер синтезделді, олар полимерлі инфильтрацияға ұшырады.

Полимер енгізілгеннен кейін аэрогельдердің мөлшері мен морфологиясы аздап өзгерді, бірақ графеннің өткізгіш қабаттары жақсы сақталды. Толық қатқаннан кейін үлгілер бұрынғы өлшемдерін сақтап қалды, бұл графен қабаттарынан жасалған дене өзінің пішінін жақсы сақтағанын растайды. Алынған композиттердің электр өткізгіштігі екі зонд әдісімен өлшенді. Нәтижелерді салыстыру үшін эпоксидті шайырдың өткізгіштігі өлшенді. Эпоксидті шайырдың өткізгіштік көрсеткіші 10^{-7}Sm^{-1} , ол оның изоляциялық қасиеттерін көрсетеді. Толтырғыштар ретінде графен мен УНТ-ге негізделген композициялар оқшаулау қасиеттерін көрсетеді, олардың өткізгіштігі эпоксидті

шайырмен бірдей. Ультра жеңіл графен аэрогеліне және эпоксидті шайырға негізделген композиттің өткізгіштігі 7 орынға өсті, бұл электр өткізгіштіктің жақсарғанын растады.

2.2 Композитті супер кеуекті және супергибробты аэрогельдер.

Көміртекті аэрогельдер - көміртек монолиттерінің өте тартымды түрі, олардың жеңіл салмағы, жоғары кеуектілігі, бетінің жоғары меншікті ауданы және электр өткізгіштігі арқасында практикалық маңызы бар. Мұндай құрылымдарды химиялық әдістермен золгель арқылы алынған полимерлі аэрогельдерді карбонизациялау арқылы, сонымен қатар көміртекті нанотүтікшелер, нанопибрлер, графен және олардың композиттері сияқты соңғы наноматериалдарды өздігінен құрастыру арқылы алуға болады. Соған қарамастан, нақты қосымшаларды іздеумен графен аэрогельдерінің функцияларын кеңейту мәселесі өте өзекті және әрі қарай дамуды, сонымен қатар жаңа композициялық материалдарды жасауды қажет етеді.



4 Сурет - а-с - Композицияны сығу процесінің фотосуреттері; d - айналу кезінде композиттің бетіндегі тамшы су; тамшы судың композиттің беті мен байланысын электрондық-сызба арқылы көрсету [29]

Проф. Qiu жетекшілігімен Далиан Технологиялық Университетінің ғалымдар тобы көміртекті наноматериалдарға негізделген аэрогельдердің қасиеттерін зерттеу мен жетілдіруде үлкен жетістіктерге қол жеткізді. Өз жұмысында [29] олар графен және полидиметилсилосан негізіндегі

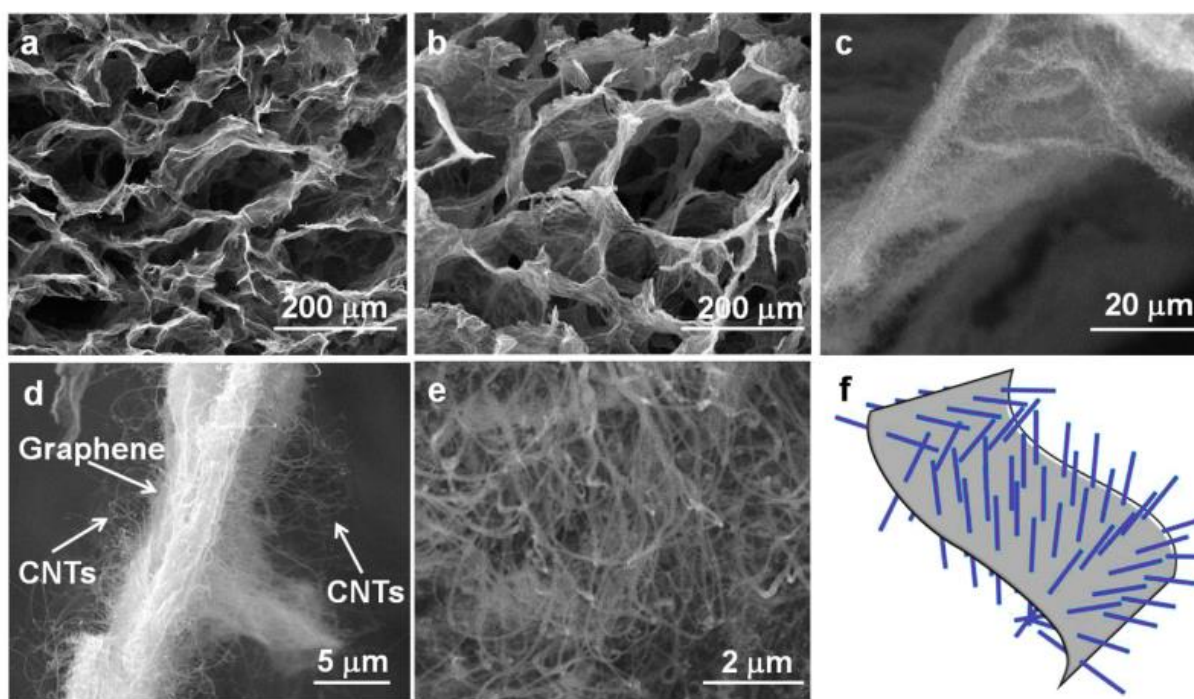
композициялық аэрогель алды, оның құрылымында полимер қабаттары графен қабырғаларына біркелкі түседі. Алынған құрылым сығылуға механикалық төзімділіктің едәуір артуымен, сонымен қатар қайталанған жүктемелер жағдайында бұрынғы пішініне оралу мүмкіндігімен сипатталады (4-сурет а). Композит тамаша электромеханикалық қасиеттерімен ие, асондай-ақ сызықты қатынаста аэрогельдің сығылуына бағынышты. Сондай-ақ [29], «жабысқақ» гидрофобтылықтың бірегей жағдайы анықталды, онда тамшы су беткейге сырғып кетпей мықтап бекітіліп, беті 180° айналдырылған кезде де сырғанамайды (4-сурет, б). Алынған композиттер сенсорларды, орындаушы механизмды, биохимия мен жасанды ұлпаларға арналған материалдарды қоса, көптеген ықтимал қосымшалар үшін пайдалы болуы мүмкін.

Графен аэрогельдерінің маңызды қасиеттерінің бірі - икемділік, жүктелгеннен кейін оның алдыңғы пішінін қалпына келтіру. Қысылғаннан кейін, бастапқы пішінін серпімді қалпына келтіретін жеңіл материалдар кеңінен қолданылады [30]. Көміртекті нанотүтіктер серпімділік, механикалық тұрақтылыққа және төмен тығыздыққа ие, сондықтан олар спонжтарды [31.32] және оларға негізделген аэрогельдерді дайындауда қолданылады [33.34]. Алайда, нанотүтікшеге негізделген көміртекті спонждар мен аэрогельдердің барлығы бірдей құрылымдық қысылудан өтпейді [33]. Немесе олар деформацияға ұшырайды, бірақ циклдық әсер еткенде қалпына келу қасиеті әлсірейді. Ғалымдар тобы [30] көміртекті нанотүтікшелеріне негізделген серпімді емес аэрогельді графен енгізу арқылы супер серпімді материалға айналдыруға болатындығын көрсетті. Авторлар [30] көміртекті нанотүтікшелер негізінде аэрогельді алдын-ала полиакрилонитрилмен жабу арқылы көміртекті нанотүтіктер мен графеннен аэрогельді синтездеді. Осыдан кейін, екі сатылы пиролизді қолдана отырып, құрылымына графен енгізілді. Көміртекті нанотүтікшелерге негізделген аэрогельдің тығыздығы 8,8 мг / мл, графеннің енуімен 14,0 мг / мл дейін өсті, бұл өз кезегінде кеуектілігі 99% -дан астам көлем фракциясын 0,0067-ден 0,009-ға дейін арттырды.

Көміртекті нанотүтікшелер мен графенге негізделген аэрогель 13106-дан астам жүктеме циклімен бұрынғы пішінін қалпына келтіреді. Сонымен қатар, графен нанотүтікшелердің құрылымдық тұтастығына немесе нанотүтік массивтерінің сығылуы мен кеуектілігіне әсер етпейді. Графеннің енгізілуі Юнг модулін және -6 [30] коэффициентімен энергияны сақтау модулін арттырады. Профессор Qiu графен және көміртегі нанотүтікшелері негізінде композитті аэрогельдерді синтездеудің өте қызықты әдісін ұсынды [35]. Көбінесе кедір-бұдырлы беттерде супергидрофобия пайда болады, бұл бет пен судың арасында қалып қалған ауа кесірінен. Осы фактіні ескере отырып, көміртегі нанотүтікшелері, дәлірек айтқанда олардың тігінен реттелген массивтері, олардың үлкен ара қатынасына, химиялық инерттілігіне және гидрофобтығына байланысты супергидрофобты беттерді құру мақсатында зерттелді [38]. Жұмыс барысында [35] графенге және көміртекті нанотүтіктерге негізделген композициялық аэрогельдер жылдам микротолқынды сәулелендіру әдісімен алынды, онда графен қабаттары көміртекті нанотүтіктердің тігінен реттелген

массивтерімен қапталды, бұл өз кезегінде материалдың жалпы супергидрофобтылығын құрайды. Алынған графен аэрогельді [12] ферроцен қосылған ацетон ерітіндісіне салынып, кептірілді. Ферроценнің ыдырауы нәтижесінде аэрогель құрылымында нанотүтікшелердің өсуі үшін тез микротолқынды сәулеленуге ұшырады. Құрылған темір мен циклопентадиенилдің бөлшектері графен аэрогелінің құрылымында көміртекті нанотүтікшелердің өсуіне катализатор және көміртек көзі ретінде қызмет етті (5-сурет).

Ішкі көлемнің үлкендігі, кеуектерінің өлшемінің келетіндігі, қысылуымен графен және көміртекті аэрогель негізіндегі композит майлар мен мұнай өнімдерінің сорбциясының жоғары қарқыны мен көлемін көрсетеді. Сонымен қатар оларды қайталап пайдалану мүмкіндігі маңызды.



5 Сурет - a, b - графен және көміртегі нанотүтікшелеріне негізделген композициялық аэрогелдің бетіндегі SEM кескіндері; a, b, e - композиттің қатты қабырғаларының SEM кескіндері; f - графен аэрогелінің қабырғаларында тігінен реттелген көміртекті нанотүтікшелердің схемалық суреттемесі [35].

Кеуекті құрылымды қалыптастыру үшін матрица қызметін атқаратын көміртекті нанотүтікшелер мен хитозан негізінде аэродельдер алу мүмкіндігі көрсетілген [39]. Алынған аэрогельдер жоғары гидрофобты қасиеттерімен сипатталады. Сонымен қатар, органикалық еріткіштерге қатысты сорбциялық сипаттамалары өте жоғары, бұл олардың әрі қарай синтезделуін және су өткізбейтін, қайта пайдаланылатын сорбенттер ретінде пайдалану мақсатында терең зерттеу мүмкіндігін білдіреді.

Зерттеулер көрсеткендей, аэрогель құрылымындағы хитозан мөлшерінің жоғарылауымен аэрогелдің механикалық қасиеттері жақсарады. Бірақ сонымен бірге сынаманың тығыздығы да артады, бұл оның сорбциялық белсенділігіне теріс әсер етеді. Кейбір мұнай өнімдеріне қатысты көміртекті нанотүтікшелер мен хитозан негізіндегі аэрогельдердің сорбциялық қабілеті зерттелді [39]. Сорбцияның ең жоғары қасиеттеріне хитозан мөлшері ең төмен аэрогель ие екендігі анықталды, оның тығыздығы басқалардан едәуір төмен. 1 г сынама 87 г дейін дизель отынын адсорбциялауға қабілетті.

Композиттік аэрогельдерді синтездеу мәселелерін шешудің балама жолдарын іздеу - кезек күттірмейтін мәселе, нәтижесінде өнімнің өзіндік құнын едәуір төмендетуге болады, демек оларды қолдану мүмкіндігі үшін орын табу керек. Альтернатива ретінде проф. Qiu жетекшілігіндегі топ көмірді сұйырту арқылы алынған қалдық негізінде композитті синтездеу әдісін ұсынды. Бастапқыда жаңа композиттің құрылымын құра отырып, химиялық булардың тұндыру процесіне ұшыраған көміртекті спонжтарды шығару процесі жүргізілді. Жоғары ерігіштігі және карбонизациялалу мүмкіндігі сұйытылған көмірдің қалған бөлігін синтездеу кезінде көміртектің жақсы көзі етеді. Көміртекті спонжтың тесіктері 500 мкм дейін кеуектілігі 95 об. %. Сұйытылған көмірдің қалған бөлшектері спонжтың бетіне біртекті бөлініп, химиялық будың тұндыру процесінің катализаторы ретінде әрекет етеді. Химиялық буды тұндырғаннан кейін, спонжтың бүкіл беті сыртқы диаметрі 20-дан 100 Нм-ге дейін және бірнеше ондаған микрометр ұзындығы бар көміртекті нанопиберлермен жабылғандығы анықталды. Көміртекті нанопиберлерге және көміртекті спонжтарға негізделген композит сонымен қатар оның құрылымында пайда болатын гидрофобтығы мен капиллярлық әсерлердің жиынтығы арқылы мұнай мен суды селективті бөлуге үміткер болып табылады [40].

2.3 Химиялық буды тұндыру (CVD) көміртекті наноматериалдық аэрогельдерді алу әдісі ретінде.

Будың тұндыру әдісі - бұл жоғары тазалықтағы қатты материалдарды өндіруге арналған плазма-химиялық процесс. Қазіргі уақытта CVD әдісі көмегімен графен, көміртекті нанотүтікшелер, көміртекті талшықтар және синтетикалық гауһар өндірісі бойынша көптеген жұмыстар жүргізілуде. Сонымен қатар, бұл әдіс көміртек материалдары - аэрогельдер негізінде 3D құрылымдарын алуға тиімді [41].

Жұмыста [42] көрсетілгендей 3D графені CVD әдісі арқылы никельді кеуекті құрылымды төсеніш ретінде және этанолды көміртек көзі ретінде қолданады. Бұл жағдайда никель төсенішін тұз қышқылымен әсер етіп, оңай алып тастауға болады, ол графен аэрогелінің үш өлшемді құрылымын қалыптасты. Алынған монолит бір немесе бірнеше графен қабаттарынан құйылған макропорлармен (100-200 мкм) ұсынылған. 2D графенімен

салыстырғанда, монокристалл гидрофобты, өйткені Cassie-Baxter[43,44] беті моделінде сипатталғандай, оның астында графен кеуектерімен қапталған ауа қалталары пайда болады. Қалай дегенмен де, бұл супергидрофобтылықты көрсетпейді.

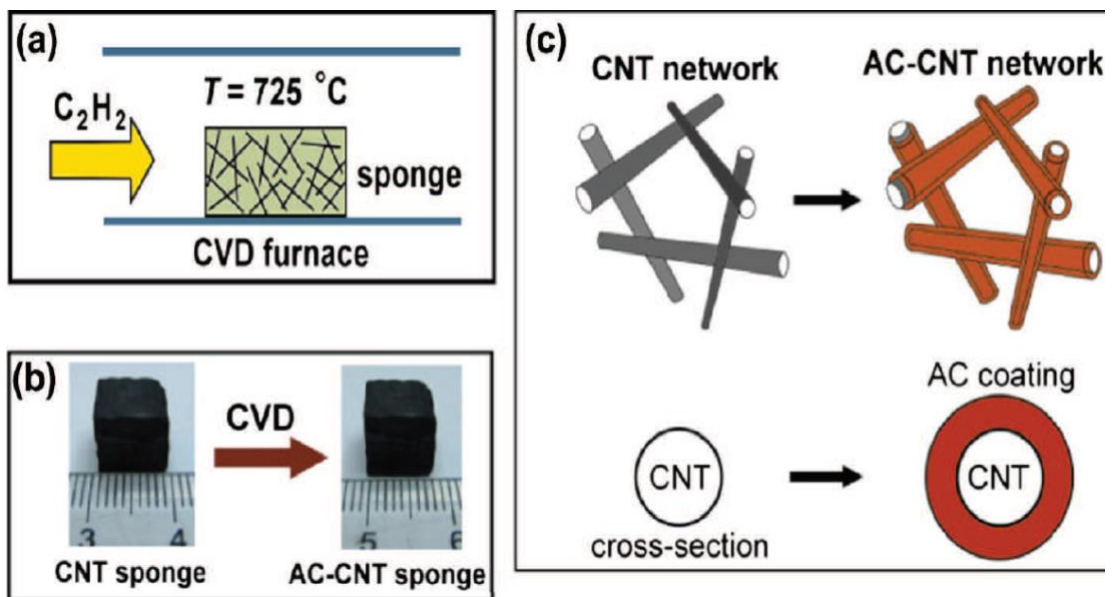
Бастапқы гидрофобты жоғарылату үшін бетінің кедір-бұдырлығын арттыру қажет. Осы идеяның негізінде гидрофобтығын арттыру үшін көміртекті нанотүтікшелер кеңінен қолданылды, ал көміртекті нанотүтікшелердің табиғи гидрофобтығы және олардың туындыларының наноқұрылымдары да ескерілді [45].

Жұмыста [46] графен мен көміртекті нанотүтіктерге негізделген үш өлшемді композитті синтездеу үшін екі сатылы CVD процесі жасалды. Никель төсенішінде үш өлшемді графен өскеннен кейін ол көміртегі нанотүтікшелерінің өсуіне катализатор ретінде қызмет ететін 0,1 мМ никель нитраты бар этанолдағы полиэтилен гликолдың 10% ерітіндісіне орналастырылды. 2 минуттан кейін оларды шығарып, ауада кептірді. Көміртекті нанотүтікшелердің көбеюі этанолды көміртек көзі ретінде 40 минут ішінде 750 ° C деңгейінде көрсетті. Соңында тұз қышқылында еру арқылы никель төсеніші жойылды. Алынған композиттің тығыздығы - 6,92 мг / см³. Үш өлшемді графен көміртекті нанотүтіктердің тігінен реттелген торларына тірек ретінде қызмет етеді.

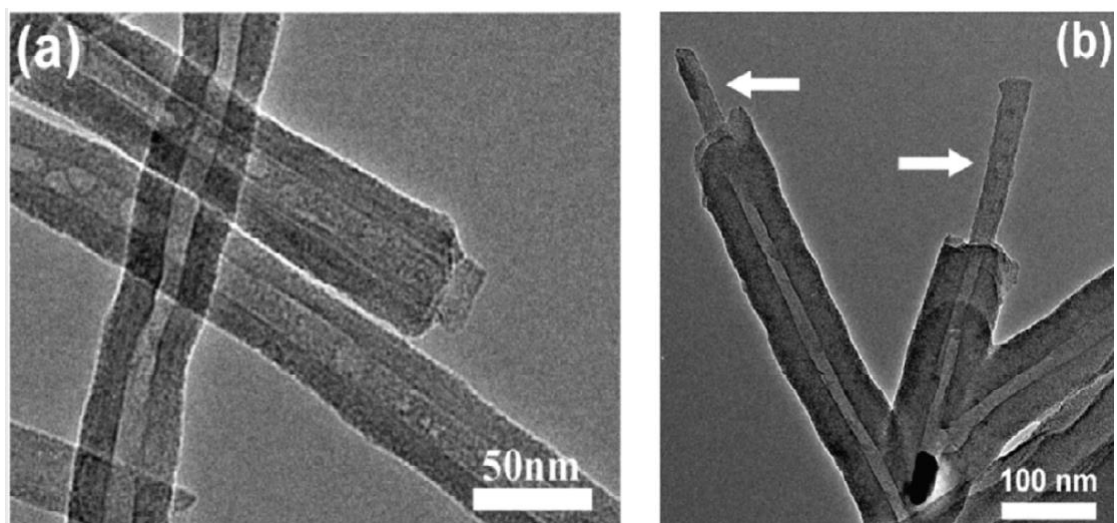
Бұл зерттеу 2D графен мен 1D көміртекті нанотүтікшелер арасындағы синергетикалық интеграцияны көрсетеді, бұл олардың жаңа қолдану аясын көрсетеді [47–49]. Сонымен қатар, жұмыста үш өлшемді графен түрлендіргіш құрылымдар мен энергия сақтау кезінде 3D электрод ретінде әрекет ете алатындығы көрсетілген.

Жұмыста [50] аморфты көміртекті бүкіл кеуек құрылымында бақыланатын қалыңдығы бар жабын ретінде енгізу үшін, сондай-ақ аэрогельді құрайтын жеке көміртекті нанотүтіктер мен түйіндерге енгізу үшін CVD әдісі жасалды (6-сурет). Алынған композит жақсартылған механикалық қасиеттермен сипатталады, деформацияға қарсы көрсеткіштер графен мен көміртекті нанотүтік негізіндегі аэрогельдерге қарағанда айтарлықтай төмендейді.

Электронды микроскопия нәтижелері қабаттың қалыңдығына қарамастан, нанотүтікшелердің бүкіл ұзындығында біркелкі болатындығын көрсетті. Қаптау құрылымы көміртекті нанотүтікшелердің шетінде айқын көрінеді. Сондай-ақ, көміртекті нанотүтікшелер мен аморфты көміртегі бар жабынның байланыс аймағында ешқандай ақаулар болмағанын көруге болады, бұл өз кезегінде жақсы адгезиясы бар сыртқы тұндыруды көрсетеді (7-сурет) [50]. Аэрогель құрылымындағы көміртекті нанотүтікшелердің күшеюі оның механикалық сипаттамаларының жақсаруына, сонымен қатар сығылу кезіндегі құрылымдық тұрақтылыққа әкеледі.



6 Сурет - а - CVD процесіне эксперименталды қондырғы, оның ішінде $725\text{ }^\circ\text{C}$ дейін қыздырылған пеш және C_2H_2 -ны қосымша зат ретінде қосу, б - CVD процесіне дейін және одан кейінгі аэрогель негізіндегі көміртекті нанотүтікшелердің фотосы; с- көміртекті нанотүтікшелерге негізделген аэрогельдегі байланыстардың иллюстрациясы [50]



7 Сурет - а - Аморфты көміртегімен қапталған әуе парақтарының TEM кескіндері; б - CVD процесінің қысқа ұзақтығымен аморфты көміртектің жұқа қабатымен жабылған аэрогельдердің TEM кескіндері [50].

4 Көміртекті наноматериалдық аэрогельдерді қолдану.

Ауада да, суда да кездесетін улы газдар, ауыр металл иондары және органикалық еріткіштер сияқты қоршаған ортаны ластайтын көптеген заттар экологиялық тепе-теңдік пен адам денсаулығына үлкен қауіп төндіреді. Мысалы, адам ағзасында жиналатын ауыр металл иондары әртүрлі созылмалы ауруларды тудыруы мүмкін. Осылайша, ластаушы заттарды анықтаудың және жоюдың қарапайым, сезімтал және арзан әдістерін әзірлеу қажет болды.

Наноматериалдарға негізделген көптеген сезімтал сорбенттер мен анықтау құрылғылары жасалды. Атап айтқанда, өзінің ерекше химиялық, жылу, электрондық және механикалық қасиеттерімен танымал графен алынды. Қоршаған ортаға және адам денсаулығына қауіп төндіретін ауыр металл иондарын (кадмий, қорғасын, хром, сынап, мыс, мышьяк) топырақ пен судан оңай алып тастау керек. Осыған байланысты, меншікті жоғары ауданы мен ауыр металл иондарының концентрациясын және адсорбциясын күшейтетін графен мен оның туындыларын қолдану перспективті болып табылады. Құрамында $-O$, $-OH$ және $-COOH$ топтары бар металл иондарымен комплекс құрай алатын тотықсызданған графен оксиді мен графен оксиді ауыр металл иондарын алып тастау сферасында перспективі бар.

Мі [51] бастаған ғалымдар тобы графен негізінде жоғары бағытталған кеуекті құрылымы бар графен аэрогелін синтездеді. Жұмыста оны мыс ерітінділерінде (Cu^{2+}) мыс иондарына тиімді сорбент ретінде қолдану көрсетілген. Адсорбцияның жоғары деңгейі графен аэрогельдерінің кеуекті құрылымында мыс иондарының диффузиясының пайда болуымен түсіндіріледі. [52] жұмыста бірнеше қабаттардан тұратын графен оксиді Cd^{2+} (0,106 г / г) және Co^{2+} (0,068 г / г) иондарына қатысты жоғары адсорбциялық белсенділік көрсететіні және алтываленті уран (0,299г/г) иондары үшін сорбент бола алатындығы көрсетілді. Фотокаталитикалық деградация тиімді әдіс ретінде ауыр металл иондарын кетіру үшін қолданылады, көбіне $Cr(VI)$. Кәдімгі TiO_2 және ZnO фотокатализаторлары графенмен бірге таза TiO_2 және ZnO -ға қарағанда $Cr(VI)$ деградациясы үшін каталитикалық белсенділікке ие. Профессор Jiang және басқалар [54] графен оксидіне TiO_2 нанобөлшектерін ішкі тұндыру арқылы графен және TiO_2 негізіндегі кеуекті композитті синтездеп, $200^\circ C$ температурада кальцийледі. Алынған композит $Cr(VI)$ үшін $P25$ қарағанда жылдамырақ (5,4 есе) фотосуретті түрлендіруді көрсетеді. Сонымен қатар, ZnO және графен негізіндегі композит ультракүлгін сәуле әсерінен иондық $Cr(VI)$ шығарудың максималды жылдамдығын - 96% құрайды, бұл таза ZnO үшін 67% құрайды [55].

Сонымен қатар, полимерлермен немесе органикалық молекулалармен модификацияланған графен ауыр металл иондарының жақсы адсорбциясын көрсетеді. Мысалы, полипиррол мен графенге негізделген композиттің сорбциялық мәні 0,98 г / г болатын Hg^{2+} иондарын іріктеп сорып алады [56] Этилен этилендиамин-тетрасірке қышқыл / графен композициясы сорбциялық мәні 0,479 г / г [57] болатын Pb^{2+} иондарын алып тастай алады. $Cr(VI)$

иондарын этилендиаминіне және тотықсызданған графен оксидіне негізделген композит арқылы азайтуға және жоюға болады [58].

Көміртекті наноматериалға негізделген аэрогельдерді қолдану аймағы қоршаған ортаны органикалық еріткіштермен, майлармен, құрамдас бөліктермен және пестицидтермен ластанған жерлер болып табылады, олар уыттылығы мен канцерогенділігіне байланысты ескертусіз алынып тасталуы керек [65]. Осында ұсынылған жұмыстың көп бөлігі аэрогельдер мен спонжтарды қолданып судың үстінен органикалық еріткіштер мен майларды кетіру мәселесіне арналған.

Профессор Fan және басқалар [59] магниттік қасиетке ие графен оксиді мен хитозан негізінде композит жасады. Бұл магниттік композит жоғары сорбциялық көрсеткіштері (0,18 г / г), жоғары сорбциялық жылдамдығы және оларды ажырату қабілеті жоғары метилен көгілдір сорбенті ретінде пайдаланылды.

Осы зерттеу негізінде композит β -циклодестрин-хитозан мен графен оксидіне синтезделді. Ол графен оксидінің жоғары спецификалық бетінің синергетикалық әсері, β -циклодестрин гидрофобтығы, амин қышқылдарының көптігі және хитозанның гидроксил функционалды топтары, Fe_3O_4 магниттік қасиеттері арқасында бояғыштарға ерекше және жан-жақты сорбциялық белсенділікке ие болды. Оның үстіне, ол оңай қалпына келтірілді [60].

Сонымен қатар, графен және оның туындылары пестицидтерді [61.62] және фенол бар қосылыстарды жою үшін қолданылады [63.64]. [62] Графенмен қапталған кремний негізіндегі материалды ұсынды, бұл 11 органофосфор пестицидтері үшін графитке, активтендірілген көмірге, таза графенге және таза кремнийге қарағанда жоғары сорбциялық көрсеткіштерді көрсетті. Графен сонымен қатар бифенол-А үшін сорбент ретінде қолданылады, ал максималды сорбция 0,182 гр / гр жетті [63].

Графен мен оның туындылары үшін салыстырмалы түрдегі жаңа бағыт - бұл газ молекулаларын анықтау, олардың уыттылығы қаупін ескере отырып, қоршаған ортаның мониторингі үшін қажет. Жақында оның артықшылықтарын ескере отырып, графенге негізделген газ сенсорлары жасалды: электронның қозғалғыштығы, көлемнің үлкен көлеміне және шығарылатын төмен шу деңгейі. Осы жағдайда анықтау механизмі негізінен адсорбцияланған газ молекулалары мен зарядтардың ауысуына байланысты болатын графеннің өткізгіштігінің немесе кедергісінің өзгеруімен байланысты.

ҚОРЫТЫНДЫ

Осы шолу мақаласында біз соңғы зерттеулер мен синтез саласындағы дамудың негізгі нәтижелерін, көміртекті наноматериалдарға негізделген жаңа заттарды қолдану бойынша зерттеулерді қорытындылауға тырыстық. Көміртекті наноматериалдарға ерекше назар аударылады, атап айтқанда оның ішіндегі графен құрылымы мен физика-химиялық қасиеттеріне. Шолуда синтездің көптеген әдістері, графен негізіндегі материалдардың қасиеттері мен қолданылуы: сорбенттер, сезімтал детекторлар, суперконденсаторлар талданған. Алайда, бұл жетістіктер әлі де зертханалық зерттеу сатысында. Қолданыстағы проблемаларды жеңу үшін болашақта келесі негізгі мәселелерге назар аудару қажет. Біріншіден, түпкілікті өнімнің өзіндік құнын төмендету мақсатында көміртекті наноматериалдар мен олардың негізінде туынды құралдарды өндірудің жаңа әдістерін әзірлеу немесе жетілдіру. Екіншіден, сорбенттер мен сенсорлардың сезімталдығы мен таңдаулылығының жақсаруына айтарлықтай әсер ететін ластаушы заттардың белгілі бір түрімен ерекше әрекеттесетін жаңа, неғұрлым функционалды молекулаларды жасау саласында жұмыс істеу керек. Үшіншіден, қоршаған ортаны қорғау саласында көміртекті наноматериалдар мен оларға негізделген өнімдерді қолданудың анағұрлым перспективті әдістерін табу және зерттеу қажет.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Soleimani Dorcheh A., Abbasi M.H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization// Journal of Materials Processing Technology - 2008.- Vol. 199. - P.10-26.
- 2 Demilecamps A., Beauger P., Hildenbrand P., Rigacci A., Budtova V. Cellulose-silica aerogels // Carbohydrate Polymers. - 2015. - Vol.122. – P.293-300.
- 3 Maleki H., Durães L., Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. - Vol.385. – P.55-74.
- 4 Zu G., Shen J., Wei X., Ni X., Zhang Z., Wang J., Liu G. Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – Vol.357.- P.2903-2906.
- 5 Osaki Vol., Mori Vol. Characterization of nickel– alumina aerogels with high thermal stability // Journal of Non-Crystalline Solids - 2009. – Vol. 355 - P1590-1596.
- 6 Hanzawa Y., Kaneko K., Pekala R., Dresselhaus M. Activated carbon aerogels // Langmuir. – 1996. – Vol. 12. – P.6167-6169.
- 7 Stoller M.D., Park S., Zhu Y.W. Graphene-based ultracapacitors // Nano Letters. - 2008. - Vol.8. – P.3498-3502.
- 8 Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. - 2004. – Vol.306. - P666-669.
- 9 Lee P., Wei X., Kysar J.W. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science. - 2008. – Vol.321.- P.385-388.
- 10 He H.K., Gao P. Graphene nanosheets decorated with Pd, Pt, Au, and Ag nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalysis applications // Science China Chemistry. - 2011. – Vol.54. – P.397-404.
- 11 Liu G.L., Yu P.L., Chen P.P. A new type of covalent-functional graphene donor-acceptor hybrid and its improved photoelectrochemical performance // Science China Chemistry. - 2011.- Vol.54. - P.397-404.
- 12 Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels // Advanced Materials. - 2013. - Vol.25. – P.2219-2223.
- 13 Zhang X. Vol., Sui Z.Y., Xu B., Yue S.F., Luo Y.J., Zhan W.P., Liu B. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol.21. – P.6494- 6497.
- 14 Yan L.F., Chen W.F. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures // Nanoscale. – 2011. - Vol.3. - P.3132-3137.

- 15 Xu Y.X., Sheng K.X., Li P., Shi G.Q. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process // ACS Nano. – 2010. - Vol.4.- P.4324-4330.
- 16 Lin Y., Ehlert G.J., Bukowsky P., Sodano H.A. Superhydrophobic Functionalized Graphene Aerogels // ACS Applied Materials and Interfaces. - 2011. - Vol.3.– P.2200-2203.
- 17 Li J., Li J., Meng H., Xie S., Zhang B., Li L., Ma H., Zhang J., Yu M. Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids // Journal of Materials Chemistry A. - 2014. – Vol.2. - P.2934-2941.
- 18 Vanmaekelbergh D. Self-assembly of colloidal nanocrystals as route to novel classes of nanostructured materials // Nano Today. - 2011.- Vol.6.- P.419-437.
- 19 Li D., Kaner R.B. Materials science: Graphene-Based Materials // Science. - 2008. - Vol.320. – P.1170-1171.
- 20 Sun H.Y., Xu Z., Gao P. Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels // Advanced Materials. – 2013. – Vol.25. - P.2554-2560.
- 21 Li D, Muller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets // Nature Nanotechnology. – 2008. – Vol.3. – P.101-105.
- 22 Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H.B., Evmenenko G., Nguyen S.Vol., Ruoff R.S. Preparation and characterization of graphene oxide paper // Nature. 2007. Vol.448. P.457-460.
- 23 Xu Y.X., Bai H., Lu G.W., Li P., Shi G.Q. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets // Journal of the American Chemical Society 2008 - Vol 130 P5856-5857
- 24 Wufeng Ch., Lifeng Ya. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures // Nanoscale. – 2011.- Vol.3.- P.3132-3137.
- 25 Compton O.C., An Z., Putz K.W., Hong B.J., Hauser B.G., Brinson L.C., Nguyen S.B.T. Additive-free hydrogelation of graphene oxide by ultrasonication. Carbon. – 2012. – Vol.50. – P.3399-3406.
- 26 Xu Y.X., Sheng K.X., Li P., Shi G.Q. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process // ACS Nano. – 2010. - Vol.4. – P.4324-4330.
- 27 Zhang X.Vol., Sui Z.Y., Xu B., Yue S.F., Luo Y.J., Zhan W.P. Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol.21. - P.3634-3640.
- 28 Hu H., Zhao Z., Zhou Q., Zhou Y., Qiu J. Direct polymer infiltration of graphene aerogels for the production of conductive nanocomposite // Proceedings of International Conference "Carbon". – Rio de Janeiro, Brazil, 2013. - P.152-155
- 29 Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Polymer/Graphene Hybrid Aerogel with High Compressibility, Conductivity, and "Sticky" Superhydrophobicity // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2014. – Vol.6. – P.3242-3249.

30 Kim K.H., Youngseok Oh., Islam M.F. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue // *Nature Nanotechnology*. - 2012. – Vol. 10. – P.1-5.

31 Suhr J. Fatigue resistance of aligned carbon nanotube arrays under cyclic compression // *Nature Nanotechnology*. - 2007. - Vol.2. – P.417-421.

32 Aliev A.E. Giant-stroke, superelastic carbon nanotube aerogel muscles // *Science*. – 2009. – Vol.323. – P.1575-1578.

33 Bryning M.B. Carbon nanotube aerogels // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P.661-664.

34 Kim K.H., Vural M., Islam M.F. Single wall carbon nanotube aerogel-based elastic conductors // *Advanced Materials*. - 2011. Vol.23. P.2865-2869.

35 Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Compressible Carbon Nanotube - Graphene Hybrid Aerogels with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Oil Sorption // *Environmental Science and Technology Letters*. - 2014. – Vol. 1. – P.214-220.

36 Gao X.F. Jiang L. Water-Repellent Legs of Water Striders // *Nature*, 2004, - Vol.432, - P.36.

37 Dong XP, Chen J., Ma YW, Wang J., Chan-Park MB, Liu XM, Wang LH, Huang W., Chen P. Superhydrophobic and Superoleophilic Hybrid Foam of Graphene and Carbon Nanotube for Selective Removal of Oils or Organic Solvents from the Surface of Water // *Chemical Communications*.- 2012. – Vol.48. - P.10660-10662.

38 Ci L.J., Manikoth S.M., Li X.S., Vajtai R., Ajayan P.M. Ultrathick Freestanding Aligned Carbon Nanotube Films // *Advanced Materials*. – 2007.- Vol. 19. - P.3300-3303.

39 Султанов Ф.Р., Бейсенов Р.Е., Мансуров З.А., Пеи S.S. Исследование гидрофобных и сорбционных свойств аэрогелей на основе углеродных нанотрубок // *Материалы VIII Международного симпозиума “Физика и химия углеродных материалов / наноинженерия”*. - Алматы, 2014. - С.94-98.

40 Xiao N., Zhou Y., Ling Zh., Qiu J. Synthesis of a carbon nanofiber/carbon foam composite from coal liquefaction residue for the separation of oil and water // *Carbon*. – 2013. -Vol.59. – P.530-536.

41 Chen Z.P., Ren W.P., Gao L.B., Liu B.L., Pei S.F., Cheng H.M. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition // *Nat. Mater.* – 2011.- Vol.10. - P.424-428.

42 Yong Y.P., Dong X.P., Chan-Park M.B., Song H., Chen P. Macroporous and Monolithic Anode Based on Polyaniline Hybridized Three-Dimensional Graphene for High-Performance Microbial Fuel Cells // *ACS Nano*. – 2012. - Vol.6. - P.2394-2400.

43 Marmur A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be // *Langmuir*. - 2003. – Vol. 19. - P.8343-8348.

44 Larmour LA., Bell S.E.J., Saunders G.P. Remarkably Simple Fabrication of Superhydrophobic Surfaces Using Electroless Galvanic Deposition // *Angewandte Chemie. International Edition*. - 2007. -Vol.46. - P1710-1712.

45 Moura FP.P, Lago R.M. Catalytic growth of carbon nanotubes and nanofibers on vermiculite to produce floatable hydrophobic "nanosponges" for oil spill remediation // *Applied Catalysis*. -2009. - Vol.90.- P.436-440.

46 Dong X., Chen J., Ma Y., Wang J., Chan-Park M.B., Liu X., Wang L., Huang W., Chen P. Peptidic macrocyclization via palladium-catalyzed chemoselective indole C-2 arylation // *Chemical Communications*.-2012 - Vol.48.- P.11644-11646.

47 Dong X.P., Xing G.P., Mary M.B.P., Shi WH, Xiao N., Wang J, Yan Q.Y., Sum Vol.P., Huang W., Chen P. The formation of a carbon nanotube-graphene oxide core-shell structure and its possible applications// *Carbon* - 2011. -Vol.49. -P.5071-5078.

48 Lee S.H., Lee D.H., Lee W.J., Kim S.O. Tailored Assembly of Carbon Nanotubes and Graphene // *Advanced Functional Materials*. - 2011.- Vol.21.- P.1338-1354.

49 Dai L.M., Chang D.W., Jack J.B., Lu W. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage // *Small*. - 2012. -Vol.8. -P.1130-1166.

50 Zhao W., Li Y., Wang S., He X., Shang Yu., Peng Q., Wang Ch. Du Sh, Gui X, Yang Y., Yuan Q., Shi E., Wu Sh., Xu W., Cao A. Elastic improvement of carbon nanotube sponges by depositing amorphous carbon coating // *Carbon*. - 2014. - Vol.76. – P.19-26.

51 Mi X, Huang G.B., Xie W.V.S. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu²⁺ ions // *Carbon*. - 2012.- Vol.50. – P.4856-4864.

52 Zhao G.X., Li J.X, Ren X.M. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management // *Environmental Science and Technology*, - 2011. - Vol.45 - P.10454-10462.

53 Li Z.J., Chen F, Yuan L.Y. Uranium (VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions // *Chemical Engineering Journal*. - 2012. - Vol.210. - P.539-546.

54 Jiang G.D. Lin Z.F, Chen P TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants // *Carbon*. 2011.- Vol.49. – P.2693-2701.

55 Liu X.J., Pan L.K. Zhao Q.F. UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal* - 2012. - Vol. 183. - P.238-243.

56 Chandra V., Kim K S. Highly selective adsorption of Hg²⁺ by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite // *Chemical Communications*. -2011. - Vol.47.- P.3942-3944.

57 Madarang P.J., Kim H.Y, Gao G.H. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal // *ACS Applied Materials and Interfaces*. - 2012. - Vol.4. -P.1186-1193.

58 Ma H.L. Zhang Y.W., Hu Q.H. Chemical reduction and removal of Cr (VI) from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide // *Journal of Materials Chemistry*. 2012.-Vol.22. -P.5914-5916.

59 Fan L.L. Luo P.N., Li XJ. Preparation of novel magnetic chitosan graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue // Bioresource Technology. - 2012. – Vol.114. – P.703-706.

60 Fan L.L., Luo P.N. Sun M. Synthesis of magnetic B-cyclodextrin-chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal // Colloid Surface B. -2013. – Vol.103. - P.601-607.

61 Maliyekkal M., Sreepasad Vol.S. Krishnan D. Graphene: A reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides // 2012. - vol.IOJ.-LN-Z4J. Vol.22.- P.5914-5916, Small. – 2013. - Vol.9. – P.273-283.

62 Liu X Vol Zhang H.Y., Ma Y.Q. Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water // Journal of Materials Chemistry A. - 2013. Vol.1. P.1875-1884.

63 Xu J., Wang L., Zhu Y.F. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption // Langmuir - 2012. - Vol.28. - P.8418-8425.

64 Ma H.W., Shen J.F. Shi M. Significant enhanced performance for thodamine B. phenol and Cr VI) removal by B12WO6 nanocomposites via reduced graphene oxide modification // Appl Catal B: Environ. - 2012. - Vol. 121-122. - P.198-205.

65 Sultanov F.R., Pei S.S., Auyelkhankeyzy M., Smagulova G., Lesbayev B., Mansurov ZA. Aerogels Based on Graphene Oxide with Addition of Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties // Eurasian Chemico-Technological Journal. - 2014. Vol.16. - P.263-267

Сілтемелер

1 Soleimani DorchehA, Abbasi MH (2008) JMater Process Tech 199:10-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060>

2 Demilecamps A, Beauger C. IHildenbrand C, Rigacci A, Budtova T (2015) Carbohyd Polym 122:293-300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.022>

3 Maleki H. Durães L, Portugal A (2014) J Non-Cryst Solids 385:55-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnonerysel.2013.10.017>

4. Zu G. Shen J. Wei X, Ni X. Zhang Z, Wang J. Liu G (2011)J Non-Cryst Solids 357: 2903-2906. <http://dx.doi.org/10.1016/j.Jnonerysol.2011.03.031>

5 Osaki T. MoriT (2009) J Nol-Cryst Solids 355:1590-1596. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.006>

6 Hanzawa Y, Kaneko K. Pekala R. Dressellhaus M (1996) Langmuir 12:6167-6169 <http://dx.doi.org/10.1021/la960481t>

7 Stoller MD, Park S. Zhu YW (2008) Narno Lett 8:3498-3502. <http://dx.doi.org/10.1021/nl802558y>

8 Novoselov KS. Geim AK, Morozov SV (2004) Science 306:666-669. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>

9 Tee C. Wei X, Kysar JW (2008) Science 321:385-388, <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>

- 10 He HK, Gao C (2011) Science China Chemistry 54:397-404. <http://dx.doi.org/10.1007/s11426-010-4191-9>
- 11 Liu GL, Yu CL, Chen CC (2011). Science China Chemistry 54:1622-1626. <http://dx.doi.org/10.1007/s11426-011-4366-z>
- 12 Hu H, Zhao Z, Wan W, Gogotsi Yu, Qiu J (2013) Adv Mater 25:2219-2223. <http://dx.doi.org/10.1002/admma.201204530>
- 13 Zhang XT, Sui ZY, Xu B, Yuc SF, Luo YJ, Zhan WC, Liu B (2011) J Mater Chem 21:6494-6497. <http://dx.doi.org/10.1039/cljm10239g>
- 14 Yan LF, Chen WF (2011) Nanoscale 3:3132-3137. <http://dx.doi.org/10.1039/clnr10355c>
- 15 Xu YX, Sheng KX, Li C, Shi GQ (2010) ACS Nano 4:4324-4330. <http://dx.doi.org/10.1021/nn101187z>
- 16 Lin Y, Ehlert GJ, Bukowsky C, Sodano HA (2011) ACS Applied Materials & Interfaces 3:2200-2203. <http://dx.doi.org/10.1021/am200527j>
- 17 Li I, Li J, Meng H, Xie S, Zhang B, Li L, Ma H, Zhang J, Yu M (2014) J Mater Chem A 2:2934-2941. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta14725h>
- 18 Vanmackelbergh D (2011) Nano Today 6:419-437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2011.06.005>
- 19 LiD, Kaner RB (2008) Science 320:1170-1171. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1158180>
- 20 Sun HY, Xu Z, Gao C (2013) Adv Mater 25:2554-2560 <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201201576>
- 21 Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG (2008) Nat Nanotechnol 3:101-105. <http://dx.doi.org/10.1038/nna-no.2007.451>
- 22 Dikin DA, Stankovich S, Zimney EJ, Piner RD, Dommett GHB, Evmenenko G, Nguyen ST, Ruoff RS (2007) Nature 448:457-460. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06016>
- 23 Xu YX, Bai H, Lu GW, Li C, Shi GQ (2008) J Am Chem Soc 130:5856-5857. <http://dx.doi.org/10.1021/ja800745y>
- 24 Wufeng C, Lifeng Y (2011) Nanoscale 3:3132-3137. <http://dx.doi.org/10.1039/clnr10355c>
- 25 Compton OC, An Z, Putz KW, Hong BJ, Hauser BG, Brinson LC, Nguyen SBT (2012) Carbon 50:3399-3406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cerbon.2012.01.061>
- 26 Xu YX, Sheng KX, Li C, Shi GQ (2010) ACS Nano 4:4324-4330. <http://dx.doi.org/10.1021/nn101187z>
- 27 Zhang XT, Sui ZY, Xu B, Yuc SF, Luo YJ, Zhan WC (2011). J Mater Chem 21:3634-3640. <http://dx.doi.org/10.1039/cojm03827j>
- 28 Hu H, Zhao Z, Zhou Q, Zhiou Y, Qiu J (2013) Direct polymer infiltration of graphene aerogels for the production of conductive nanocomposite. Proceedings of International Conference "Carbon", Rio de Janeiro, Brazil. P.152-155
- 29 Hu H, Zhan Z, Wan W, Gogotsi Yu, Qiu J (2014) ACS Applied Materials & Interfaces 6:3242-3249. <http://dx.doi.org/10.1021/am4050647>
- 30 Kim KH, Youngseok Oh, Islam MF (2012) Nat Nanotechnol 10:1-5. <http://dx.doi.org/10.1038/NNANO.2012.118>

- 31 Suhr J (2007) Nat Nanotechnol 2:417-421. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.186>
- 32 Aliev AE (2009) Science 323 1575-1578. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1168312>
- 33 Bryning MB (2007) Adv Mater 19:661-664. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200601748>
- 34 Kim KH, Vural M, Islam MF (2011) Adv Mater 23:2865-2869 <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201100310>
- 35 Hu H, Zhao Z, Wan W, Gogotsi Yu, Qiu J (2014) Environmental Science & Technology Letters 1:214-220. <http://dx.doi.org/10.1021/ez500021w1038/130036>
- 36 Gao XF, Jiang L (2004) Nature 432:36. <http://dx.doi.org/10.1038/432036a>
- 37 Dong XC, Chen J, Ma YW, Wang J, Chan-Park MB, Liu XM, Wang LH, Huang W, Chen P (2012) Chem Commun 48:10660 -10662. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc35844a>
- 38 CILJ, Manikoth SM, LIXS, Vajtai R, Ajayan PM (2007) Adv Mater 19:3300-3303. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200602974>
- 39 Sultanov FR, Bejsenov RE, Mansurov ZA, Pei SS (2014) Study of hydrophobic and sorption properties of aerogels based on carbon nanotubes [Issledovanie gidrofobnyh i sorbcionnyh svojstv ajerogelej na osnove uglerodnyh nanotrubok]. Proceedings of VII International symposium "Physics and Chemistry of Carbon Materials / Nanoengineering" [Materialy VIII mezhdunarodnogo simpoziuma «Fizika i himiya uglerodnyh materialov/Nanoinzheneriya»], Almaty, Kazakhstan. P.94-98. (in Russian)
- 40 Xiao N, Zhou Y, Ling Zh, Qiu J (2013) Carbon 59:530-536. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.051>
- 41 Chen ZP, Ren WC, Gao LB, Liu BL, Pei SF, Cheng HM (2011) Nat Mater 10:424-428. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3001>
- 42 Yong YC, Dong XC, Chan-Park MB, Song H, Chen P (2012) ACS Nano 6:2394-2400. <http://dx.doi.org/10.1021/nn204656d>
- 43 Marmur A (2003) Langmuir 19:8343-8348. <http://dx.doi.org/10.1021/la0344682>
- 44 Larmour IA, Bell SEJ, Saunders GC (2007) Angew Chem Int Edit 46:1710-1712. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200604596>
- 45 Moura FCC, Lago RM (2009) Appl Catal B-Environ 90:436-440. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.04.003>
- 46 Dong X, Chen J, Ma Y, Wang J, Chan-Park MB, Liu X, Wang L, Huang W, Chen P (2012) Chem Commun 48:11644-11646. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc36962a>
- 47 Dong XC, Xing GC, Mary MBC, Shi WH, Xiao N, Wang J, Yan QY, Sum TC, Huang W, Chen P (2011) Carbon 49:5071 - 5078. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.025>
- 48 Lee SH, Lee DH, Lee WJ, Kim SO (2011) Adv Funct Mater 21:1338-1354. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201002048>

- 49 Dai LM, Chang DW, Jaek JB, Lu W (2012) *Small* 8:1130-1166.
<http://dx.doi.org/10.1002/sml.201101594>
- 50 Zhao W, Li Y, Wang S, He X, Shang Yu, Peng Q, Wang Ch, Du Sh, Gui X, Yang Y, Yuan Q, Shi E, Wu Sh, Xu W, Cao A (2014) *Carbon* 76:19-26.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.032>
- 51 Mi X, Huang GB, Xie WS (2012) *Carbon* 50:4856-4864.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.013>
- 52 Zhao GX, Li JX, Ren XM (2011) *Environ Sci Technol* 45:10454-10462.
<http://dx.doi.org/10.1021/es203439v>
- 53 Li ZJ, Chen F, Yuan LY (2012) *Chem Eng J* 210:539-546.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.030>
- 54 Jiang GD, Lin ZF, Chen C (2011) *Carbon* 49:2693-2701.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.059>
- 55 Liu XJ, Pan LK, Zhao QF (2012) *Chem Eng J* 183:238-243.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.068>
- 56 Chandra V, Kim KS (2011) *Chem Commun* 47:3942-3944.
<http://dx.doi.org/10.1039/clcc00005e>