

УДК 620.3:544.16

## ДОПИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ГРАФЕНА

С. Д. Шандаков, А. И. Вершинина, М. В. Ломакин, А. В. Кособуцкий, А. Г. Насибулин

## DOPING OF CARBON NANOTUBES AND GRAPHENE

S. D. Shandakov, A. I. Vershinina, M. V. Lomakin, A. V. Kosobutsky, A. G. Nasibulin

Представлен обзор основных результатов актуальных работ по методам функционализации углеродных нанотрубок и графена, изменению их свойств в результате допирования и возможному применению материалов на их основе. Рассмотрены методы ковалентного присоединения функциональных групп к графену и углеродным нанотрубкам, гетероатомного замещения и нековалентного включения наночастиц и молекул. Показаны перспективы использования химически модифицированных углеродных наноматериалов в производстве нового поколения электронных устройств, обладающих повышенной механической прочностью, гибкостью и эластичностью.

The paper presents a review of the main results of current works on the functionalization methods for carbon nanotubes and graphene, modification of their properties as a result of doping and possible use of materials based on them. The methods of covalent attachment of functional groups to graphene and carbon nanotubes, heteroatom substitution and non-covalent inclusion of nanoparticles and molecules are considered. The perspectives of the use of chemically modified carbon nanotubes and graphene in production of a new generation of electronic devices with high mechanical strength, flexibility and elasticity are shown.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, УНТ, графен, допирование, функционализация, химическая модификация.

**Keywords:** carbon nanotubes, CNT, graphene, doping, functionalization, chemical modification.

**Введение**

Графен и углеродные нанотрубки (УНТ) имеют целый набор привлекательных физико-химических свойств, таких как сверхвысокая подвижность носителей заряда, гигантская теплопроводность, высокая удельная площадь поверхности, механическая прочность и гибкость в сочетании с химической стабильностью. Выдающиеся свойства углеродных наноструктур делают их перспективными материалами для широкого применения в гибкой электронике, наноэлектронике, устройствах преобразования и хранения энергии [6; 11; 16; 23; 24; 26]. Сочетание эксклюзивных характеристик УНТ и графена дает возможность изготавливать электронные приборы со значительно более широкой функциональностью по сравнению с существующими образцами.

Поскольку характеристики УНТ и графена тесно связаны с делокализованной электронной подсистемой, очевидно, что любая химическая модификация будет оказывать существенное влияние, например, при использовании в качестве допантов элементов V – VII групп периодической таблицы. Следовательно, путем соответствующего выбора типа примеси можно управлять их электронными свойствами. Подобную модификацию принято называть допированием [13]. При этом под термином функционализация подразумевается химическое присоединение функциональных групп к УНТ и графену с целью изменения их взаимодействия с окружающей средой, в частности, при диспергации в растворе либо добавлении в различные матрицы. Данное разделение достаточно условно, поскольку одна и та же модификация может приводить к изменению целого ряда свойств, в том числе как механических, так и электронных.

Электронные свойства УНТ могут быть чувствительны к окружающей среде и без химической модификации. Например, поглощение кислорода из окру-

жающей среды проводится с помощью устройств на основе УНТ с проводимостью *p*-типа. Этот эффект был использован IBM при создании одного из первых контролируемых *p-n* переходов. Проводимость *p*-типа в одной части трубки была достигнута за счет окисления, в то время как поведение *n*-типа во второй части трубки было достигнуто за счет адсорбции ионов калия [13].

Уникальная морфология нанотрубок дает большое разнообразие возможных подходов для их легирования, в том числе традиционными для полупроводников методами *n*- или *p*-допирования путем замещения атомов углерода атомами примесей I – III или V – VII групп. В данной работе представлен анализ современного состояния методов функционализации углеродных нанотрубок и графена, позволяющих целенаправленно изменять электронные и механические характеристики углеродных материалов.

**Окислительная функционализация**

Химическое окисление широко используются для модификации инертной структуры УНТ и графена. Связывание кислородсодержащих функциональных групп с поверхностью графена изменяет тип гибридизации атомных орбиталей углерода (от  $sp^2$  к  $sp^3$ ) и приводит к новым свойствам функционализированных материалов [8; 41]. Например, с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности обнаружено, что при относительно малых концентрациях групп –ОН (одна группа –ОН на 18 атомов С) система GR-ОН (где GR – графен) остается полуметаллической, тогда как при "больших" концентрациях (одна ОН-группа на 8 атомов С) переходит к полупроводниковому типу проводимости. В то же время внесение примесей  $NH_2$  всегда приводит к появлению запрещенной щели в системе GR- $NH_2$  независимо от концентрации аминогрупп. Происходящая в результате допирования приме-

сями  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_n$ ,  $-\text{CONH}_2$  перестройка электронных спектров полупроводниковых УНТ мало зависит от вида присоединенной группы. Характерной особенностью зонных спектров рассмотренных в литературе структур является наличие частично заполненной зоны в окрестности уровня Ферми, что напрямую влияет на электропроводность УНТ.

Декорирование поверхности УНТ группами  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_n$  и др. позволяет уменьшить энергию взаимодействия соседних нанотрубок, т. е. понижает тенденцию образования пучков УНТ и, как следствие, облегчает их диспергирование в растворе. Кроме того, химически активные кислородсодержащие функциональные группы могут служить центрами для последующей сорбции ионов, химической прививки и осаждения неорганических материалов [4; 5; 7; 38]. Действуя как примеси *p*-типа, внешние группы повышают проводимость отдельных УНТ, что способствует улучшению электрических характеристик пленок на их основе. Тем не менее, любая попытка функционализации сопровождается повреждением поверхности УНТ, что может уравнивать эффект допирования, приводя в конечном итоге к ухудшению электропроводности. Для минимального окислительного повреждения был разработан ряд сравнительно мягких методов, таких как плазменное окисление [3; 43] и электрохимическое окисление [34].

В качестве окисляющих реагентов наиболее часто используют кислородсодержащие кислоты. В результате такой обработки на поверхности нанотрубок формируются различные кислородсодержащие группы – гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, карбоксильные, ангидридные, лактонные.

После функционализации (как правило, длительной и при температуре кипения смеси) наиболее часто идентифицируются гидроксильные, лактонные и карбоксильные группы. Сильными окислителями являются растворы смешанного состава,  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ , высокая активность которых обусловлена образованием активных групп  $\text{NO}_2^+$  или  $\text{OH}^+$  [42]. Для интенсификации жидкофазной функционализации применяют различные физические методы воздействия, такие как ультразвуковая обработка и УФ-облучение. Кроме растворов кислот, для допирования можно использовать и не кислотные окислители, такие как  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{KMnO}_4$ , но они имеют ограничения по степени функционализации [27; 42]. Для контролируемого изменения оптических и электронных свойств графена используются те же схемы окисления, что и для УНТ.

Особое место в методах функционализации УНТ занимает фторирование [1], поскольку этот метод позволяет присоединять фтор без разрушения структуры нанотрубок до предельно высокой поверхностной концентрации, вплоть до присоединения 1 атома фтора к 2 атомам углерода ( $\text{C}_2\text{F}$ ). Фторирование приводит к деагломерации нанотрубок за счет сил отталкивания между атомами фтора, присоединенных к поверхности. Взаимодействие между атомами фтора и полярными молекулами растворителя способствует хорошей диспергации УНТ в этом растворителе. После фторирования УНТ становятся более сильными акцепторами электронов по сравнению с УНТ в исходном состоянии

и могут являться прекурсорами дальнейшей функционализации по пути нуклеофильного замещения.

### ***P- и n-допирование нанотрубок и графена***

Гетероатомное замещение существенно модифицирует структуру на атомном уровне, поверхностную энергию, химическую активность и механические свойства УНТ и графена, что позволяет существенно расширить область потенциального применения таких материалов. Вследствие близости величин атомных радиусов, бор (B) и азот (N) являются наиболее популярными легирующими элементами в сравнении с другими элементами, такими как сера (S), фосфор (P) и кремний (Si), с большим несоответствием размеров [35].

Гетероатомы могут быть включены в решетку графена в процессе синтеза либо при последующей обработке [21; 22; 37]. Из азотсодержащих веществ предпочтительным для УНТ и графена является  $\text{NH}_3$  [21; 22], в то время как для допирования бором, фосфором и серой хорошими кандидатами являются трифенилфосфин [33] и элементарная сера или тиофен [10; 40], соответственно. В месте гетероатомного замещения на стенке УНТ могут возникать значительные изменения исходной трубчатой структуры. Например, допирование азотом приводит к бамбукоподобным структурам [35], внесение серы вызывает ветвление [32], а допирование бором приводит к появлению коленоподобного изгиба [15]. Заметим, что допирование азотом часто дает короткие УНТ, имеющие несколько бамбукоподобных отсеков [35], что может являться нежелательным эффектом. В настоящее время разработаны специальные методы N-допирования, позволяющие получать длинные УНТ с высоким выходом [21].

Ряд исследований показывает, что создание вакансий под действием химически активных газов может способствовать дополнительному связыванию с атомами примесей за счет восстановления оборванных связей [22]. Это дает возможность добиться желаемого гетероатомного замещения при высокотемпературном отжиге окисленных нанотрубок и оксида графена в присутствии соответствующих допантов [29]. Для однослойных УНТ модификация электронной конфигурации в результате допирования зависит и от хиральности.

Гетероатомное допирование графита также привлекает внимание из-за повышенной химической активности поверхности (по сравнению с инертными УНТ и графеном в исходном состоянии), возникающей после такой модификации [20] благодаря высокой поверхностной плотности заряда [31]. Исследования [14; 25] показали, что возможна химическая иммобилизация различных материалов, в том числе полимеров, металлов и оксидов металлов на легированной графитовой поверхности из-за наличия поверхностного заряда.

### ***Применение материалов на основе допированных нанотрубок и графена***

С учетом тенденции миниатюризации размеров электронных устройств, в настоящее время интенсивно развивается гибкая и эластичная электроника, одним из ключевых требований к которой становится высокий уровень механической гибкости. Применение кремния в устройствах гибкой электроники ограничено в связи с его жесткостью. В результате были предложены различ-

ные новые материалы, в число которых входят углеродные нанотрубки и графен, обладающие выдающимися упругими свойствами, а также благоприятной комбинацией электронных, оптоэлектронных и тепловых характеристик. Используемые в настоящее время оксиды металлов, таких как оксид индия-цинка (IZO) и оксид индия-олова (ITO), являются наиболее широко используемые электропроводными материалами для получения прозрачных покрытий в микроэлектронике. Тем не менее, они имеют несколько существенных недостатков, таких как высокая стоимость (обусловленная ограниченными запасами индия) и хрупкость (деформация разрушения менее 1 %) [2].

При исследовании свойств графена предполагалось, что он является перспективным материалом для прозрачных проводящих оксидных электродов вследствие высокой электропроводности, прозрачности и гибкости. Получение оксида графена в растворах может обеспечить масштабное производство для оптоэлектроники. Графен и УНТ, имеющие высокую удельную площадь поверхности, подходят также для создания энергонакопительных устройств. Перспективными устройствами накопления и хранения энергии являются суперконденсаторы. Суперконденсаторы разделяют на два типа согласно механизмам накопления заряда, а именно электрохимическим (псевдоемкость) и за счет формирования двойного электрического слоя. Оба типа требуют применения электродов высокой проводимости. Химическая модификация может увеличить число окислительно-восстановительно активных центров на поверхности УНТ и графена, а также увеличить их проводимость, что напрямую затрагивает электрофизические характеристики устройств накопления энергии. Так, в работе [8] показано, что повышение содержания функционального групп от 19 % до 27 % на поверхности восстановленного оксида графена двукратно повышает удельную емкость образцов суперконденсаторов – от 245 Ф/г до 505 Ф/г. Допированные УНТ и графен могут быть также успешно использованы в качестве анодных материалов для литий-ионных батарей [39].

В течение последних нескольких лет были приложены большие усилия, направленные на получение проводящих пленок УНТ с достаточно малым сопротивлением [9; 12]. Такие пленки имеют множество потенциальных приложений, например в качестве сенсорных панелей [17].

Ближайшей и среднесрочной целью для углеродной нанoeлектроники является использование комбинации электрических, механических и оптических свойств тонких пленок на основе УНТ и графена для замены

традиционных полупроводников с целью придания устройствам необходимых механических свойств [30; 36]. В данном направлении в последние годы были сделаны существенные шаги. В частности, в работе [19] исследованы гибкие органические ячейки памяти с использованием многослойных графеновых электродов. Новые устройства памяти на гибких подложках, использующие пленки оксида графена, были изготовлены и протестированы в [18].

Заметим, что растяжимость является ключевым параметром при выборе материалов для переносимых устройств, которые могут быть встроены в одежду или прикреплены непосредственно к коже. Режим работы таких устройств будет сопряжен с высоким уровнем деформаций и напряжений. Сетки ОУНТ со случайной ориентацией, нанесенные на эластичную подложку, выдерживают деформацию более 20 % [28], т. е. обладают значительно более высоким порогом разрушения по сравнению со стандартными материалами электроники.

### Заключение

Анализ работ по допированию УНТ и графена показывает, что разнообразные функциональные модификации углеродных наноматериалов открывают большие перспективы для их применения в различных сферах. Возможность управления характеристиками электронной подсистемы и высокая плотность носителей заряда позволяют получать гибкие прозрачные электроды и селективные по переносу заряда материалы в оптоэлектронике и спинтронике. Функционализация позволяет также управлять химической активностью УНТ и графена, которые в исходном виде являются довольно инертными структурами. Повышенная химическая активность потенциально полезна для хранения/преобразования энергии и многих других приложений. Декорирование поверхности УНТ группами –ОН, –СООН и др. приводит к уменьшению энергии взаимодействия соседних УНТ, т. е. понижает тенденцию образования пучков УНТ и, как следствие, облегчает их диспергацию в растворе.

В то же время методы широко используемой в настоящее время окислительной функционализации нуждаются в дальнейшем развитии, т. к. их неизбежным следствием является снижение подвижности носителей заряда. Необходимо использовать функционализацию фрагментально, с минимальным ухудшением транспортных свойств. При этом задача локальной модификации поверхности УНТ и графена с точным пространственным контролем еще далека от своего решения.

### Литература

1. Хабашеску В. Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 8. С. 739 – 760.
2. Chae S. H., Lee Y. H. Carbon nanotubes and grapheme towards soft Electronics // *Nano Convergence*. 2014. Vol. 1. № 15. P. 2 – 26.
3. Chen C., Ogino A., Wang X., Nagatsu M. Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by Ar/O<sub>2</sub> plasma treatment // *Diamond and Related Materials*. 2011. Vol. 20. № 2. P. 153 – 156.
4. Chen X., Wu G., Chen J., Chen X., Xie Z., Wang X. Synthesis of "clean" and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 3693 – 3695.
5. Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 228 – 240.
6. El-Kady M. F., Strong V., Dubin S., Kaner R. B. Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors // *Science*. 2012. Vol. 335. P. 1326 – 1330.

7. Fang M., Wang K., Lu H., Yang Y., Nutt S. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – P. 7098–71045.
8. Fang Y., Luo B., Jia Y., Li X., Wang B., Song Q., Kang F., Zhi L. Renewing functionalized graphene as electrodes for high-performance supercapacitors // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 6348 – 6355.
9. Feng C., Liu K., Wu J.-S., Liu L., Cheng J.-S., Zhang Y., Sun Y., Li Q., Fan S., Jiang K. Flexible, Stretchable, Transparent conducting films made from superaligned carbon nanotubes // *Adv. Funct. Mater.* 2010. Vol. 20. P. 885 – 891.
10. Gao H., Liu Z., Song L., Guo W., Gao W., Ci L., Rao A., Quan W., Vajtai R., Ajayan P. M. Synthesis of S-doped graphene by liquid precursor // *Nanotechnology.* 2012. Vol. 23. P. 275605-1 – 275605-7.
11. Georgiou T., Jalil R., Belle B. D., Britnell L., Gorbachev R. V., Morozov S. V., Kim Y.-J., Gholinia A., Haigh S. J., Makarovskiy O., Eaves L., Ponomarenko L. A., Geim A. K., Novoselov K. S., Mishchenko A. Vertical Field Effect Transistor based on Graphene-WS<sub>2</sub> Heterostructures for flexible and transparent electronics // *Nat. Nanotechnol.* 2013. Vol. 8. P. 100 – 113.
12. Ghosh A., Lee Y. H. Carbon-based electrochemical capacitors // *ChemSusChem.* 2012. Vol. 5. P. 480 – 499.
13. Glerup M., Krstić V., Ewels C., Holzinger M., Lier G. van. Doping of Carbon Nanotubes // *Doped Nanomaterials and Nanodevices*, edited by W. Chen. N. Y.: American Scientific Publishers, 2008. P. 169 – 242.
14. Haq A. U., Lim J., Yun J. M., Lee W. J., Han T. H., Kim S. O. Direct Growth of Polyaniline Chains from N-Doped Sites of Carbon Nanotubes // *Small.* 2013. Vol. 9. № 22. P. 3829 – 3833.
15. Hashim D. P., Narayanan N. T., Romo-Herrera J. M., Cullen D. A., Hahm M. G., Lezzi P., Suttle J. R., Kelk-hoff D., Munoz-Sandoval E., Ganguli S., Roy A. K., Smith D. J., Vajtai R., Sumpter B. G., Meunier V., Terrones H., Terrones M., Ajayan P. M. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions // *Sci. Rep.* 2012. Vol. 2. P. 363-1 – 363-8.
16. Hwang S. K., Lee J. M., Kim S., Park J. S., Park H. I., Ahn C. W., Lee K. J., Lee T., Kim S. O. Flexible Multilevel Resistive Memory with Controlled Charge Trap B – and N-Doped Carbon Nanotubes // *NanoLett.* 2012. Vol. 12. P. 2217 – 2221.
17. Jang S., Jang H., Lee Y., Suh D., Baik S., Hong B. H., Ahn J. H. Flexible, transparent single-walled carbon nanotube transistors with graphene electrodes // *Nanotechnology.* 2010. Vol. 21. P. 425201.
18. Jeong H. Y., Kim J. Y., Kim J. W., Hwang J. O., Kim J. E., Lee J. Y., Yoon T. H., Cho B. J., Kim S. O., Ruoff R. S., Choi S. Y. Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications // *Nano letters.* 2010. Vol. 10. P. 4381 – 4386.
19. Ji Y., Lee S., Cho B., Song S., Lee T. Flexible organic memory devices with multilayer graphene electrodes // *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. P. 5995 – 6000.
20. Ju M. J., Kim J. C., Choi H.-J., Choi I. T., Kim S. G., Lim K., Ko J., Lee J.-J., Jeon I.-Y., Baek J.-B., Kim H. K. N-doped graphene nanoplatelets as superior metal-free counter electrodes for organic dye-sensitized solar cells // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7. P. 5243 – 5250.
21. Lee D. H., Lee W. J., Kim S. O. Highly Efficient Vertical Growth of Wall-Number-Selected, N-Doped Carbon Nanotube Arrays // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. P. 1427 – 1432.
22. Lee J. M., Park J. S., Lee S. H., Kim H., Yoo S., Kim S. O. Selective Electron- or Hole-Transport Enhancement in Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells with N- or B-Doped Carbon Nanotubes // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 629 – 633.
23. Lee S. W., Yabuuchi N., Gallant B. M., Chen S., Kim B.-S., Hammond P. T., Shao-Horn Y. High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes // *Nat. Nanotechnol.* 2010. Vol. 5. P. 531 – 537.
24. Lee S.-K., Jang H. Y., Jang S., Choi E., Hong B. H., Lee J., Park S., Ahn J.-H. All Graphene-Based Thin Film Transistors on Flexible Plastic Substrates // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 3472 – 3476.
25. Lee W. J., Lee J. M., Kochuveedu S. T., Han T. H., Jeong H. Y., Park M., Yun J. M., Kwon J., No K., Kim D. H., Kim S. O. Biomaterialized N-Doped CNT/TiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanowires for Visible Light Photocatalysis // *ACS Nano.* 2012. Vol. 6. P. 935 – 943.
26. Maiti U. N., Lee W. J., Lee J. M., Oh Y., Kim J. Y., Kim J. E., Shim J., Han T. H., Kim S. O. 25<sup>th</sup> Anniversary Article: Chemically Modified / Doped Carbon Nanotubes & Graphene for Optimized Nanostructures & Nanodevices // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 40 – 67.
27. Marega R., Accorsi G., Meneghetti M., Parisini A., Prato M., Bonifazi D. Cap removal and shortening of double-walled and very-thin multi-walled carbon nanotubes under mild oxidative // *Carbon.* 2009. Vol. 47. P. 675 – 682.
28. Maune H., Bockrath M. Elastomeric carbon nanotube circuits for local strain sensing // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 173131.
29. Park S., Hu Y., Hwang J. O., Lee E.-S., Casabianca L. B., Cai W., Potts J. R., Ha H.-W., Chen S., Oh J., Kim S. O., Kim Y.-H., Ishii Y., Ruoff R. S. Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping // *Nat. Commun.* 2012. Vol. 3. P. 638 – 641.
30. Park S. J., Kwon O. S., Lee S. H., Song H. S., Park T. H., Jang J. Ultrasensitive flexible graphene based field-effect transistor (FET)-type bioelectronic nose // *Nanoletters.* 2012. Vol. 12. P. 5082 – 5090.
31. Qu L., Liu Y., Baek J.-B., Dai L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells // *ACS Nano.* 2010. Vol. 4. P. 1321 – 1326.
32. Romo-Herrera J. M., Sumpter B. G., Cullen D. A., Terrones H., Cruz-Silva E., Smith D. J., Meunier V., Terrones M. An atomistic branching mechanism for carbon nanotubes: sulfur as the triggering agent // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 2948 – 2953.
33. Some S., Kim J., Lee K., Kulkarni A., Yoon Y., Lee S., Kim T., Lee H. Highly Air-Stable Phosphorus-Doped n-Type Graphene Field-Effect Transistors // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24. – P. 5481–5486.

34. Sorgenfrei S., Chiu C.-Y., Gonzalez R. L., Yu Y.-J., Kim P., Nuckolls C., Shepard K. L. Label-free single-molecule detection of DNA hybridization kinetics with a carbon nanotube field-effect transistor // *Nat. Nanotechnol.* 2011. Vol. 6. P. 126 – 132.
35. Sumpter B. G., Meunier V., Romo-Herrera J. M., Cruz-Silva E., Cullen D. A., Terrones H., Smith D. J., Terrones M. Nitrogen-mediated carbon nanotube growth: Diameter reduction, metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation // *ACS Nano.* 2007. Vol. 1. P. 369 – 375.
36. Sun D. M., Liu C., Ren W. C., Cheng H. M. A review of carbon nanotube- and graphene-based flexible thin-film transistors // *Small.* 2013. Vol. 9. P. 1188 – 1205.
37. Sun L., Wang L., Tian C., Tan T., Xie Y., Shi K., Li M., Fu H. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage // *RSC Adv.* 2012. Vol. 2. P. 4498 – 4506.
38. Tian Y., Gao B., Morales V.L., Wu L., Wang Y., Munoz-Carpena R., Cao C., Huang Q., Yang L. Methods of using carbon nanotubes as filter media to remove aqueous heavy metals // *Chemical Engineering Journal.* 2012. Vol. 210. P. 557 – 563.
39. Wu Z.-S., Ren W., Xu L., Li F., Cheng H.-M. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries // *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. P. 5463 – 5471.
40. Xu J., Dong G., Jin C., Huang M., Guan L. Sulfur and Nitrogen Co-Doped, Few-Layered Graphene Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Oxygen-Reduction Reaction // *Chem Sus Chem.* 2013. Vol. 6. P. 493 – 499.
41. Yan J. A., Chou M. Y. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82. P. 125403-1 – 125403-10.
42. Zhang J., Zou H., Qing Q., Yang Y., Li Q., Liu Z., Guo X., Du Z. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107. P. 3712 – 3718.
43. Zhao B., Zhang L., Wang X., Yang J. Surface functionalization of vertically-aligned carbon nanotube forests by radio-frequency Ar/O<sub>2</sub> plasma // *Carbon.* 2012. Vol. 50. P. 2710 – 2716.

**Информация об авторах:**

**Шандаков Сергей Дмитриевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой экспериментальной физики физического факультета КемГУ, sergey.shandakov@gmail.com.

**Sergey D. Shandakov** – Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Head of the Department of Experimental Physics, Kemerovo State University.

**Вершинина Анна Игоревна** – аспирант кафедры экспериментальной физики физического факультета КемГУ, annaver89@mail.ru.

**Anna I. Verшинina** – post-graduate student at the Department of Experimental Physics, Kemerovo State University. (Научный руководитель – С. Д. Шандаков).

**Ломакин Максим Владимирович** – аспирант кафедры экспериментальной физики физического факультета КемГУ, maximius13@yandex.ru.

**Maksim V. Lomakin** – post-graduate student at the Department of Experimental Physics, Kemerovo State University. (Научный руководитель – С. Д. Шандаков).

**Кособуцкий Алексей Владимирович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИУ КемГУ, kosobutsky@kemsu.ru.

**Alexey V. Kosobutsky** – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Associate at the Division for Science and Research, Kemerovo State University.

**Насибулин Альберт Галиевич** – доктор технических наук, профессор Сколковского института науки и технологии, a.nasibulin@skoltech.ru.

**Albert G. Nasibulin** – Doctor of Technical Science, Professor at Skolkovo Institute of Science and Technology.

*Статья поступила в редколлегию 28.04.2015 г.*