

УДК 54.052, 54.058

DOI: 10.15372/ChUR20202550

Исследование природы функциональных групп графеновых мембран методом ИК-спектроскопии

М. А. СЕЙТЖАНОВА¹, С. А. ЯШНИК², З. Р. ИСМАГИЛОВ³, С. Р. ХАЙРУЛИН², З. А. МАНСУРОВ^{1,4}, А. А. МОНТАЕВА⁵¹Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
Алматы (Казахстан)

E-mail: Seitzhanova.makpal@kaznu.kz

²Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)³Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)⁴Институт проблем горения,
Алматы (Казахстан)⁵Школа-гимназия № 136 им. М. Дулатова,
Алматы (Казахстан)

(Поступила 21.02.20, после доработки 02.09.20)

Аннотация

С целью разработки эффективных материалов для мембранной технологии опреснения воды изготовлены графеновые мембраны и исследована природа их функциональных групп методом ИК-спектроскопии. Графеновые мембраны получали двумя способами: 1) вакуумная фильтрация; 2) иммерсионное осаждение. В качестве графеновых материалов использовали оксид графена (коммерческий образец) и графен (лабораторный образец, полученный ступенчатой карбонизацией рисовой шелухи). Данные ИК-спектров диффузного отражения мембран (ИКС-ДО), изготовленных с использованием графена, указывают на низкую дефектность его однослойной графитовой структуры, тогда как мембраны на основе оксида графена помимо графеновых слоев содержат аморфный углерод с sp^3 -гибридизованными атомами и кислородсодержащие функциональные группы (преимущественно карбоксильные и фенольные). Проведены испытания мембран на эффективность фильтрации соле-содержащих растворов (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaSO_4 и MgSO_4) и удаления солей. Анализ опресненных растворов методом атомно-абсорбционной пламенно-эмиссионной спектроскопии показал, что эффективность очистки составила 74–80 % для мембран, полученных способом вакуумной фильтрации.

Ключевые слова: графен, оксид графена, рисовая шелуха, мембрана, ИК-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема опреснения морской воды усугубляется быстрым увеличением населения планеты (более 80 млн человек в год), поэтому к 2025 г. минимум 2 млрд человек будут систематически испытывать острый дефицит пресной воды. Потребление пресной воды в зависимости от места проживания варьируется от 19 до 380 л на человека в сутки. Также известно, что 70 % водных ресурсов пла-

неты составляют соленые воды морей и океанов. Каждый килограмм морской воды содержит в среднем 35 г различных солей; основные растворенные вещества – ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} [1, 2]. В условиях ограниченности ресурсов пресной воды и роста ее потребления актуально усовершенствование технологий опреснения воды.

Опреснение – процесс удаления из воды растворенных в ней солей до показателей, соответствующих нормативам питьевого и промыш-

ленного водоснабжения. Использование мембран для опреснения воды растет с каждым годом [3–6] благодаря развитию нанотехнологий и созданию наноматериалов, позволивших улучшить структуру и свойства водопроницаемых мембран [7, 8]. Среди наноматериалов особые перспективы для опреснения морской воды имеет графен. Графен – это двумерная аллотропная модификация углерода с гексагональной кристаллической решеткой толщиной в один атом углерода; атомы углерода в sp^2 -гибридном состоянии соединены между собой σ - и π -связями [9, 10]. Опреснительные мембраны из традиционных материалов, чаще всего пластика, для прочности приходится делать довольно толстыми. Графен в десятки раз прочнее пластика, поэтому мембрана может быть намного тоньше и пропускать воду гораздо быстрее. Также графен способен задерживать более крупные молекулы загрязнителей, в том числе сульфата магния и декстрина [11]. Широкому внедрению графена препятствуют высокая стоимость его получения и отсутствие методики производства графена в промышленных масштабах. Для снижения себестоимости таких мембран графен или оксид графена наносят в виде тонкой пленки на коммерческую мембрану, в этом случае мембрана обеспечивает фильтрационные свойства, а графен – опреснительные характеристики мембраны в целом. Наличие поверхностных функциональных групп в оксиде графена позволяет изготавливать на его основе композитные материалы. В результате взаимодействия, включающего образование водородных связей и электростатическое притяжение [12], оксид графена на поверхности мембраны преимущественно через карбоксильные группы связывается с амино- или гидроксильными группами модифицирующего компонента мембраны [11, 12]. Однако “закрепление” графена на поверхности мембраны в большинстве случаев обусловлено поверхностными силами – гидрофобным взаимодействием [11].

Удаление присутствующих в воде катионов и анионов происходит по механизмам ионного обмена, хемосорбции или физической адсорбции с формированием анион-катионных пар или установлением ковалентных, водородных, вандер-ваальсовых и электростатических взаимодействий с функциональными группами графена. Сорбционная способность графеновых мембран в опреснении морской воды напрямую зависит от типа и концентрации функциональных групп на ее поверхности. Поэтому информация о природе функциональных групп графена и его производных (оксида графена и восстанов-

ленного оксида графена) важна для прогнозирования их сорбционных свойств и целесообразности использования графеновой мембраны для опреснения воды определенного состава.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – быстрый и не требующий разрушения образцов способ получения информации о химической структуре материала. Надежная идентификация отдельных функциональных групп в ИК-спектрах основана на специфической частоте колебаний, свойственной каждой химической связи. Считается, что чистый графен не имеет характеристических полос поглощения графеновой структуры [13, 14], образованной углеродом в sp^2 -гибридизации, тогда как материалы на основе графена – оксид графена и восстановленный оксид графена – содержат кислородсодержащие группы и поглощают в области ИК-излучения [13–22]. Оксид графена содержит преимущественно гидроксильные [17], фенольные [18], карбонильные [17, 19], карбоксильные [15, 19–22], арильные [15, 20, 21], эфирные [15, 17], фосфорсодержащие и другие функциональные группы в зависимости от способа получения. Предполагается, что кислородсодержащие функциональные группы связаны с sp^3 -гибридизованными атомами углерода и различаются расположением относительно графитовой плоскости, например, гидроксильные и эфирно-эпоксидные группы расположены сверху и снизу от нее [17], а карбонильные и карбоксильные группы – по краям или внутри плоскости [21]. Между графеновыми слоями могут образовываться водородные связи [19]. Детальное обсуждение отнесения полос поглощения, наблюдаемых в углеродсодержащих материалах, опубликовано в обзорных работах [23, 24].

В настоящей работе с помощью метода ИК-спектроскопии диффузного отражения проведено подробное исследование природы функциональных групп на поверхности графена и полученных двумя разными способами на его основе графеновых мембран. Идентификацию функциональных групп проводили на основе литературных данных. Оценена эффективность мембран в удалении некоторых солей (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ и $MgSO_4$) из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В работе использован коммерческий порошок оксида графена (GO) производства XFNANO (Nanjing XFNANO Materials Tech Co., Ltd., Ки-

тай). Порошок GO имеет боковой размер 1 мкм при толщине 0.8–1.2 нм, его чистота составляет более 99 %.

Графен был получен четырехступенчатым методом из рисовой шелухи [25, 26], включающим стадии предварительной карбонизации, десицикации, активации с КОН и эксфоляции. Согласно данным элементного анализа, синтезированный порошок графена содержал ~70 мас. % углерода и 0–30 мас. % неорганических веществ, включающих К, Fe, Si. Для удаления неорганического вещества далее проводили стадию очистки и функционализации.

Для получения нанесенных графеновых мембран использовали коммерческие мембраны Владипор микрофльтрационные типа MFAS-SPA (ЗАО НТЦ “Владипор”, Россия) на основе ацетата целлюлозы, диаметр 47 мм, размер пор 1.5–3 мкм, общая пористость 80–85 % (табл. 1, образец № 1, рис. 1).

Получение графеновых мембран

Условия приготовления и общие характеристики мембран приведены в табл. 1.

Мембраны на основе графеновых материалов получали двумя способами: вакуумной филь-

ТАБЛИЦА 1
Общие характеристики полученных графеновых мембран

Номер образца	Название	Характеристики	Условия получения
1	Коммерческая мембрана	Мембрана Владипор, тип MFAS-SPA	Исходный материал
2	Мембрана на основе коммерческого оксида графена (GO)	Микропористая мембрана, модифицированная оксидом графена (коммерческим)	Мембрана получена способом вакуумной фильтрации
3	Мембрана на основе графена	Микропористая мембрана, модифицированная графеном (из рисовой шелухи)	Мембрана получена способом вакуумной фильтрации. Графен получен методом активации рисовой шелухи с КОН при 850 °С
4	PVDF фильтр на основе смеси оксида графена и графена	Макропористый фильтр. Частицы одинакового размера и хрупкие агрегаты. Частицы в виде листов	Фильтр получен способом иммерсионного осаждения (метод NIPS) с использованием GO и графена

Примечание. PVDF – поливинилидендифторид.

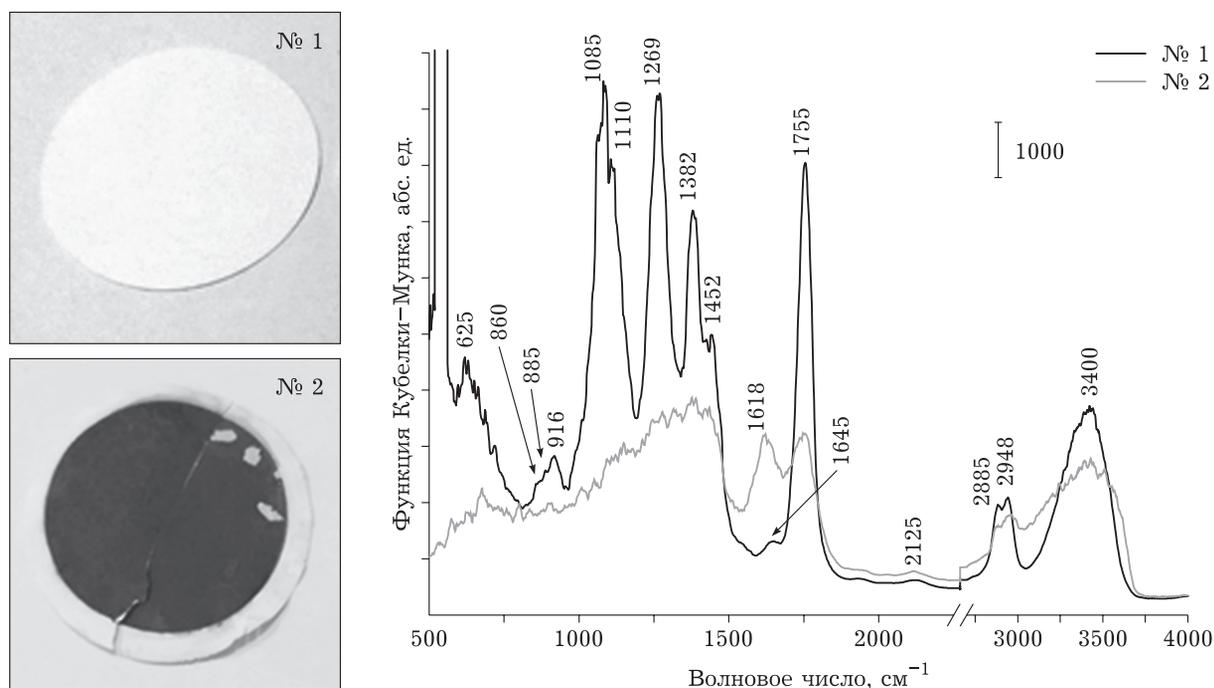


Рис. 1. ИКС-ДО образцов мембран №1 (коммерческая мембрана на основе смеси ацетатов) и № 2 (коммерческая мембрана с нанесенным коммерческим оксидом графена).

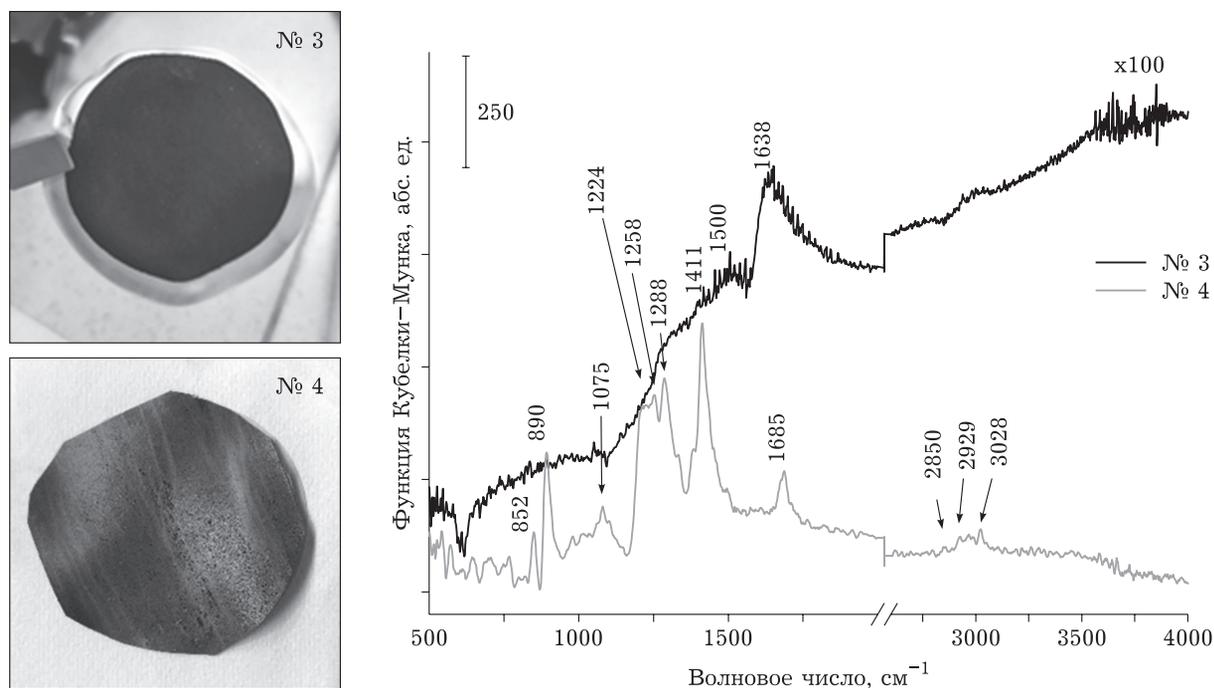


Рис. 2. ИК-ДО образцов мембран № 3 (мембрана с нанесенным графеном, полученным из рисовой шелухи) и № 4 (фильтр на основе смеси поливинилидендифторида (PVDF), поливинилпирролидона с оксидом графена и графеном).

трацией и методом иммерсионного осаждения (метод NIPS) [27]. В первом случае порошок GO (см. табл. 1, образец № 2, рис. 1) или графена (см. табл. 1, образец № 3, рис. 2) диспергировали в деионизированной воде и обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч. Затем 40 мл полученной суспензии (0.01 мг/мл) фильтровали через мембрану (площадь фильтрации 38 мм²) при давлении 0.8 бар и комнатной температуре, в результате чего формировался тонкий слой GO или графена на поверхности мембраны. Полученные мембраны на основе графеновых материалов сушили в вакууме (давление 0.95 бар) при 40 °С в течение 40 ч.

По второму способу 0.5 г поливинилидендифторида (PVDF) и 4 мл 1-метил-2-пирролидона помещали в термостойкий стеклянный стакан, нагревали до 50 °С и перемешивали в течение 1 ч для получения однородного раствора полимера. Затем 0.1 г смеси графена и GO (в массовом соотношении 1 : 1) диспергировали с помощью ультразвука в небольшом количестве 1-метил-2-пирролидона (2 мл). Длительность обработки ультразвуком составляла 30 мин. Полученную однородную дисперсию добавляли в однородный раствор PVDF. Затем в дисперсную суспензию PVDF/GO/графен вносили 0.1 г поливинилпирролидона (PVP) и осторожно перемешивали в течение 1 ч до образования однородной суспензии. Полученную суспензию обрабатывали ультра-

звуком для дегазации. Гомогенный литейный раствор был отлит на стеклянную пластину (с регулировкой толщины 400 мкм) и погружен в коагуляционную ванну, содержащую воду в качестве нерастворителя. Полученную мембрану (см. табл. 1, образец № 4, рис. 2) выдерживали в коагуляционной бане в течение 24 ч для обеспечения полной инверсии фазы.

Исследование методом ИК-спектроскопии

Природу функциональных групп на поверхности мембран изучали методом ИК-спектроскопии с помощью спектрометра Cary-660 FTIR (Agilent Technologies, США) в режиме диффузного отражения на приставке DiffusIR™ (Pike Technology, США) в интервале волновых чисел 4500–500 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и накоплением 256 сканов (для улучшения качества спектров и соотношения сигнал/шум). ИК-спектры диффузного отражения (ИК-ДО) представлены в координатах: функция Кубелки–Мунка, $F(R)$, – волновое число, без корректировки базовой линии.

Методика изучения опреснения воды с помощью мембран

Испытания мембран на эффективность фильтрации соледержащих растворов и удаления солей из них проводились с использованием

лабораторного вакуумного фильтрационного устройства при давлении 0,8 бар. Для этого соли NaCl, KCl, MgCl₂, CaSO₄ и MgSO₄ растворяли в дистиллированной воде. Исходные концентрации солей составляли, г/л: 27,3 (NaCl), 0,7 (KCl), 2,275 (MgCl₂), 1,225 (CaSO₄), 2,275 (MgSO₄). Состав профильтрованных через мембраны растворов изучали с помощью атомно-абсорбционного пламенно-эмиссионного спектрофотометра AA-6200 (Shimadzu, Япония) в Центре физико-химических исследований и анализа (Алматы, Казахстан) при следующих режимах дискретизации: оптическая система – двухлучевая, монохроматор – Черни-Тернера, спектральный диапазон – 190–900 нм, спектральный промежуток – 0,2, 0,7 нм (переключение вручную), корректор фона – дейтерий, одновременное включение (один работает, другой – греет).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обессоливающие свойства полученных мембран исследовали по их способности удалять из растворов соли (NaCl, KCl, MgCl₂, CaSO₄ и MgSO₄). После фильтрации исходных растворов через образцы мембран № 2 и № 3 концентрации солей снижались до 6,64 (NaCl), 0,18 (KCl), 0,19 (MgCl₂), 0,28 (CaSO₄), 0,46 г/л (MgSO₄). Анализ опресненных растворов методом атомно-абсорбционной пламенно-эмиссионной спектрофотометрии показал, что эффективность очистки воды с помощью мембран, полученных способом вакуумной фильтрации, составляла 74–80 % по перечисленным солям. В случае мембраны, полученной методом иммерсионного осаждения, этот показатель не превышает 50 %. Исходя из этого можно сделать вывод, что получение мембран путем вакуумной фильтрации (как коммерческого ГО, так и графена из рисовой шелухи) намного перспективнее.

Внешний вид и ИКС-ДО образцов мембран приведены на рис. 1 и 2. Для удобства анализа спектры скомпонованы с учетом интенсивности наблюдаемых полос поглощения (п. п.).

ИК-спектр исходной мембраны (№ 1) содержит интенсивные п. п. 3400, 2948, 2885, 1755, 1452, 1382, 1269, 1085–1110, 860–916, 625 см⁻¹, которые полностью описывают колебания отдельных карбоксилатных (R–COOH) групп [28]. Так, п. п. 1755 см⁻¹ относится к валентным колебаниям C=O в неионизованных карбоксильных группах (–COOH), при этом доля ионизированных –COO⁻ групп очень мала (п. п. 1645 см⁻¹ [29]). Полосы 2885 и 2948 см⁻¹, характерные для сим-

метричных и асимметричных валентных колебаний связи C–H в CH₃-фрагментах [30–32] органических кислот, также указывают на присутствие карбоксилатных групп в составе материала мембраны. Дополнительные п. п. 1452, 1382 и 1085–1110 см⁻¹ в спектре материала относятся к асимметричным, симметричным и вращательным деформационным колебаниям H–C–H в CH₃-фрагментах карбоксилатов соответственно. Полосы 3400 (широкая) и 1385 см⁻¹ соответствуют валентным и деформационным колебаниям связи O–H в свободных, а п. п. 915–885 см⁻¹ (широкая) в водородосвязанных –COOH группах уксусной кислоты. Полосы 1265–1205 и 1190–1075 см⁻¹ обусловлены валентными и деформационными колебаниями C–O-связи в –COO-группах соответственно, п. п. 665–590 см⁻¹ – деформационными колебаниями C=O [28].

В ИК-спектре микропористой мембраны с нанесенным оксидом графена (см. рис. 1, образец № 2) присутствуют п. п., характерные для исходной мембраны (см. рис. 1, образец № 1): 3400, 2885, 2948, 1755, 1452–1050 и 625 см⁻¹, но их интенсивность существенно снижается, и пропадает расщепление полос в области 1452–1050 см⁻¹. Это может указывать на взаимодействие оксида графена, нанесенного на поверхность мембраны, с ее функциональными группами. Однако нам не удалось повысить качество ИКС-ДО и четко зарегистрировать характеристические полосы функциональных групп оксида графена, описанные в [13–22]. Из всех перечисленных в обзоре [23] п. п. в спектре образца № 2 наблюдаются только полоса 1618 см⁻¹ и асимметрия полосы с центром около 3400 см⁻¹. Согласно работе [33], полоса в области 1560–1600 см⁻¹ соответствует E_{1u} моде в графитовых структурах, однако в спектре образца № 2 отсутствует вторая п. п. в области 820–860 см⁻¹, относящаяся к колебательной моде A_{2u} графита. Полосу поглощения 1618 см⁻¹ можно также связать с функциональными группами оксида графена, например с валентными колебаниями –C=C связи в ароматических или полиароматических структурах (графитовые или графеновые слои [15, 20, 22], нафталин, антрацен [28]) или –C=O связи в хинолиноподобных структурах [28]. Согласно литературным данным, упомянутые функциональные группы проявляются в областях 1618–1620 [15, 20], 1620–1580 [28] и 1690–1655 см⁻¹ [24, 28]. Асимметрия полосы 3400 см⁻¹ в сторону меньших волновых чисел может быть обусловлена вкладом валентных колебаний связи O–H в составе карбоксильных (3300–2500 см⁻¹ [17]) или фенольных (3214 см⁻¹ [17, 18])

групп оксида графена, использованного для приготовления мембраны; их деформационные колебания выделить не удалось в силу плохого разрешения полос в области спектра $<1500\text{ см}^{-1}$.

Образец № 3 оказался наиболее неудачным для анализа его функциональных групп методом ИК-спектроскопии. Его спектр имел наименьшую интенсивность и всего две п. п. около 1638 и 1500 см^{-1} , которые можно анализировать. Наблюдаемые проявления согласуются с составом мембраны. Для ее приготовления был использован графен, полученный методом активации рисовой шелухи с КОН при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$. По мнению авторов работ [13, 14], чистый графен не имеет характеристических пиков, соответствующих графеновой структуре в ИК-спектроскопии. С другой стороны, п. п. 1638 и 1500 см^{-1} с большой долей вероятности обусловлены валентным колебанием $\text{C}=\text{C}$ связей в ароматических [15, 20], полиароматических [28] или графитоподобных [33] структурах. Высокая температура синтеза, по-видимому, приводит к низкой степени дефектности графена.

В ИК-спектре мембраны № 4, которая получена смешением оксида графена и графена с PVP, присутствуют интенсивные п. п. 852 , 890 , 1025 , 1224 , 1258 , 1288 , 1411 , 1685 , 2850 , 2929 , 2965 и 3028 см^{-1} . Как указано выше, полосы 1685 и $852\text{--}890\text{ см}^{-1}$ находятся в области колебательных мод E_{1u} и A_{2u} графитоподобных структур [33]. При этом п. п. 1224 , 1258 и 1288 см^{-1} могут быть обусловлены дефектностью графитоподобной структуры. Широкая полоса в области $1220\text{--}1290\text{ см}^{-1}$ наблюдалась в спектре N-содержащих углеродных нанотрубок [33] и нановолокон [34] и была связана авторами с нарушением трансляционной симметрии дефектной графитоподобной структуры. Пара п. п. 2850 и 2965 см^{-1} характерна CH_3 -группам и соответствует симметричным и асимметричным (соответственно) валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ связей в них. В этом случае дополнительные полосы 1411 и 1025 см^{-1} в спектре мембраны № 4 относятся к деформационным и вращательным колебаниям $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ в CH_3 -группах соответственно. Эти полосы указывают на наличие в составе мембраны углерода с sp^3 -гибридизацией. Пара п. п. 2929 и 3028 см^{-1} характерна CH_2 - и $=\text{C}-\text{H}$ -группам в ациклических и ароматических соединениях соответственно. С другой стороны, в спектре образца № 4 некоторые полосы можно связать с характеристическими п. п. связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ от кислородсодержащих групп оксида графена, например: эпоксидных ($852\text{--}890$, $1215\text{--}1230$ и 1280 см^{-1} – дефор-

мационные, асимметричные и симметричные валентные колебания связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ соответственно [15]), карбоксильных (1025 и 1411 см^{-1} – валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ [15]) и спиртовых и фенольных групп ($1405\text{--}1415\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания связей $\text{O}-\text{H}$, 1220 см^{-1} – валентные колебания $\text{O}-\text{H}$ и $\text{ArO}-\text{H}$ [19]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние способа синтеза графеновых мембран (вакуумной фильтрации и иммерсионного осаждения) и типа графенового материала (оксид графена и/или графен) на состав функциональных групп поверхности и эффективность мембраны в опреснении воды.

В результате исследования методом ИК-спектроскопии выявлено, что спектры графеновых мембран, полученных способом вакуумной фильтрации, имеют полосы, указывающие на взаимодействие оксида графена через функциональные группы с поверхностью мембраны, на которую он нанесен. Наблюдаемые в ИК-спектре полосы с большой долей вероятности обусловлены валентным колебанием $\text{C}=\text{C}$ связей в полиароматических, графитоподобных или графеноподобных структурах графена и его оксида. Графеновые мембраны, полученные способом иммерсионного осаждения, имеют полосы, характерные CH_2 - и $=\text{C}-\text{H}$ -группам в ациклических и ароматических соединениях. Для мембран, полученных обоими способами и содержащими оксид графена в своем составе, проявляются колебания функциональных кислородсодержащих групп, преимущественно карбоксильных и фенольных.

Испытания графеновых мембран на эффективность фильтрации соледержащих растворов (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaSO_4 и MgSO_4) с последующим анализом опресненных растворов методом атомно-абсорбционной пламенно-эмиссионной спектроскопии показали зависимость скорости фильтрации и эффективности опреснения от способа синтеза мембраны. Выявлено, что эффективность опреснения с помощью мембраны, полученной методом иммерсионного осаждения, составляет не более 50% , тогда как в случае мембран, полученных методом вакуумной фильтрации, – $74\text{--}80\%$. Кроме того, использование вакуумной фильтрации для производства фильтрующих мембран из оксида графена и графена обеспечивает высокую скорость фильтрования, что указывает на перспективность применения данного метода при разработке эффективных материалов для мембранной технологии опреснения воды.

ИК-исследования мембран выполнены в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект № АААА-А17-117041710086-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nayar K. G., Sharqawy M. H., Banchik L. D., Lienhard J. H. Thermophysical properties of seawater: A review and new correlations that include pressure dependence // *Desalination*. 2016. Vol. 390. P. 1–24.
- Panagopoulos A., Haralambous K. J., Loizidou M. Desalination brine disposal methods and treatment technologies // *The Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 693. Article 133545.
- Elimelech M., Phillip W. A. The future of seawater desalination: Energy, technology, and environment // *Science*. 2011. Vol. 333. P. 712–717.
- Yang Z., Ma X.-H., Tang C. Y. Recent development of novel membranes for desalination // *Desalination*. 2018. Vol. 434. P. 37–59.
- Boretti A., Al-Zubaidy S., Vaclavikova M., Al-Abri M., Castelletto S., Mikhailovsky S. Outlook for graphene-based desalination membranes // *NPJ Clean Water*. 2018. Vol. 1. Article 5.
- Shen Y.-X., Saboe P. O., Sines I. T., Erbakan M., Kumar M. Biomimetic membranes: A review // *Journal of Membrane Science*. 2014. Vol. 454. P. 359–381.
- Werber J. R., Osuji C. O., Elimelech M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes // *Nature Reviews Materials*. 2016. Article 16018.
- Humprik T., Lee J., O'Hern S. C., Fellman B. A., Baig M. A., Hassan S. F., Atieh M. A., Rahman F., Laoui T., Karnik R., Wang E. N. Nanostructured materials for water desalination // *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22, No. 29. Article 292001.
- Wang E. N., Karnik R. Graphene cleans up water // *Nature Nanotechnology*. 2012. Vol. 7. P. 552–554.
- Geim A., Novoselov K. The rise of graphene // *Nature Materials*. 2007. Vol. 6. P. 183–191.
- Mahmoud K. A., Mansoor B., Mansour A., Khraisheh M. Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination // *Desalination*. 2015. Vol. 356. P. 208–225.
- Song N., Gao X., Ma Z., Wang X., Wei Y., Gao C. A review of graphene-based separation membrane: Materials, characteristics, preparation and applications // *Desalination*. 2018. Vol. 437. P. 59–72.
- Sangermano M., Marchi S., Valentini L., Bon S. B., Fabbrì P. Transparent and conductive graphene oxide/Poly(ethylene glycol) diacrylate coatings obtained by photopolymerization // *Macromol. Mater. Eng.* 2011. Vol. 296, Ed. 5. P. 401–407.
- Kumar P. A., Singh K., Hussain S., Hui K. N., Hui K. S., Eom J., Jung J., Singh J. Graphene: Synthesis, properties and application in transparent electronic devices // *Rev. Adv. Sci. Eng.* 2013. Vol. 2, No. 4. P. 238–258.
- Obreja A. C., Cristea D., Gavrilă R., Schiopu V., Dinescu A., Danila M., Comanescu F. Isocyanate functionalized graphene/P3HT based nanocomposites // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 276. P. 458–467.
- Ramachandran R., Mani V., Chen S. M., Saraswathi R., Lou B. S. Recent trends in graphene based electrode materials for energy storage devices and sensors applications // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. P. 11680–11694.
- Chhabra V. A., Deep A., Kaur R., Kumar R. Functionalization of graphene using carboxylation process // *International Journal for Science and Emerging Technologies with Latest Trends*. 2012. Vol. 4, No. 1. P. 13–19.
- Xu C., Li J., Wang X., Wang J., Wan L., Li Y., Zhang M., Shang X., Yang Y. Synthesis of hemin functionalized graphene and its application as a counter electrode in dye-sensitized solar cells // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 132. P. 858–864.
- Thakur S., Karak N. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts // *Carbon*. 2012. Vol. 50, No. 14. P. 5331–5339.
- Chang D. W., Lee E. K., Park E., Yu Y. H., Choi H. J., Jeon I. Y., Sohn G. J., Shin D., Park N., Oh J. H., Dai L., Baek J. B. Nitrogen-doped graphene nanoplatelets from simple solution edge-functionalization for N-type field-effect transistors // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. P. 8981–8988.
- Zhang H., Han X., Yang Z., Zou J., Tang H. Enhanced adsorption of methylene blue on graphene oxide by tuning the oxidation degree of graphene oxide // *J. Nanomater. Mol. Nanotechnol.* 2013. Vol. S1. Article 003.
- Stankovich S., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets // *Carbon*. 2006. Vol. 44, No. 15. P. 3342–3347.
- Țucureanu V., Matei A., Avram A. M. FTIR spectroscopy for carbon family study // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 46, No. 6. P. 502–520.
- Yan P., Zhang B., Wu K.-H., Su D., Qi W. Surface chemistry of nanocarbon: Characterization strategies from the viewpoint of catalysis and energy conversion // *Carbon*. 2019. Vol. 143. P. 915–936.
- Seitzhanova M. A., Chenchik D. I., Mansurov Z. A., Di Capua R. Development of a method of obtaining graphene layers from rice husk // *Functional Nanostructures Proceedings*. 2017. Vol. 1 (3). P. 6–8.
- Seitzhanova M. A., Chenchik D. I., Yeleuov M. A., Mansurov Z. A., Di Capua R., Elibaeva N. S. Synthesis and characterization of graphene layers from rice husks // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. 2018. Vol. 2. P. 12–18.
- Hebbar R. S., Isloor A. M., Prabhu B., Inamuddin, Asiri A. M., Ismail A. F. Removal of metal ions and humic acids through polyetherimide membrane with grafted bentonite clay // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8 Article 4665.
- Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley & Sons Ltd., 3d Ed., 2004. 366 p.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
- Zielke U., Huttinger K. J., Hoffman W. P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry // *Carbon*. 1996. Vol. 34, No. 8. P. 983–998.
- Mckinnon J. T., Meyer E., Howard J. B. Infrared analysis of flame-generated PAH samples // *Combustion and Flame*. 1996. Vol. 105, No. 1–2. P. 161–166.
- Wang L., Song C., Song J., Lv G., Pang H., Zhang W. Aliphatic C–H and oxygenated surface functional groups of diesel in-cylinder soot: Characterizations and impact on soot oxidation behavior // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2013. Vol. 34, No. 2. P. 3099–3106.
- Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Podyacheva O. Yu., Ischenko A. V., Kibis L. S., Boronin A. I., Chesalov Y. A., Kochubey D. I., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Buryakov T. I., Tkachev E. N. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibres // *Carbon*. 2009. Vol. 47, No. 8. P. 1922–1929.
- Shaffer M. S. P., Fan X., Windle A. H. Dispersion and packing of carbon nanotubes // *Carbon*. 1998. Vol. 36, No. 11. P. 1603–1612.