

УДК 541.13 + 543.07 + 57.087.9 + 549.212

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНА В БИОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

А. Н. Решетиллов^{1,4} ✉, В. В. Колесов², С. П. Губин³, В. А. Алфёров⁴

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г. К. Скрыбина Российской академии наук, 142290, Московская обл., Пушкино пр. Науки, 5

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009, Москва, ул. Моховая, 11/7

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тульский государственный университет», 300012, Тула, пр. Ленина, 92

✉ E-mail: anamol@ibpm.pushchino.ru

Поступила в редакцию 27.11.14 г.

Рассмотрено применение графена при формировании электродов биотопливных элементов. Графен обладает рядом важных характеристик, среди которых в первую очередь отмечают высокую механическую прочность, высокую электропроводность, высокую удельную поверхность, биосовместимость, структурную своеобразность молекулы, а также возможность производить химическую модификацию структуры. Рассмотрено получение, свойства графена и его оксидов, а также особенности использования графена как основы электродов в биотопливных элементах.

Ключевые слова: графен, высокая удельная поверхность, химическая модификация, материал для электродов, биотопливный элемент.

THE APPLICATION OF GRAPHENE IN BIOFUEL CELLS

A. N. Reshetilov^{1,4} ✉, V. V. Kolesov², S. P. Gubin³, V. A. Alferov⁴

¹Federal state budgetary institution of science, G. K. Skryabin Institute of biochemistry and physiology of microorganisms, Russian Academy of Sciences, 5, Nauki ave., Pushchino, Moscow region, 142290, Russia

²Federal state budgetary institution of science, V. A. Kotelnikov Institute of radio technology and electronics, Russian Academy of Sciences, 11/7, Mokhovaya st., Moscow, 125009, Russia

³Federal state budgetary institution of science, N. S. Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry, Russian Academy of Sciences, 31, Leninsky ave., Moscow, 119991, Russia

⁴Federal state budgetary educational institution of higher professional education, «Tula state university», 92, Lenina ave., Tula, 300012, Russia

✉ E-mail: anamol@ibpm.pushchino.ru

Received 27.11.14

This work considers the application of graphene while forming the electrodes in biofuel cells. Graphene displays a number of important characteristics including first of all good mechanical properties, high thermal conductivity, high specific surface area, biocompatibility, structural peculiarities of a molecule, is available for chemical modification of the structure. Fabrication, properties of graphene and its oxide were considered and the peculiarities of the application of graphene as a basic material for electrodes in biofuel cells are also discussed.

Key words: grapheme, high specific surface area, chemical modification, material for electrodes, biofuel cells.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время к графену (Гр) проявляется большой интерес в различных областях наук, в том числе в биологии и биотехнологии. Гр представляет собой двумерный наноматериал, обладающий высокими электрической проводимостью и механической прочностью, рядом других свойств, цен-

ных при конструировании электронных устройств. Обнаружено, что Гр хорошо совместим с биоматериалом, что позволяет использовать его при формировании биосенсоров и биотопливных элементов (БТЭ). БТЭ является устройством, в котором биокатализатор превращает энергию окисления органических субстратов/биотоплива в электрическую энергию. Гр можно использовать для формирования вы-

соконструктурированных электродных поверхностей, которые благодаря высокому отношению площади поверхности к объёму позволяют производить иммобилизацию значительного количества биокатализатора, что в принципе может приводить к получению высокой выходной электрической мощности БТЭ. Принимая во внимание, что и тематика Гр, и тематика БТЭ в настоящее время являются интенсивно развиваемыми направлениями исследований, в данной статье рассматривается современное состояние вопроса об использовании Гр в БТЭ, в которых в качестве биоматериала применяются ферменты и микробные клетки. Фактически вопрос, на который исследователи различных групп хотели бы получить ответ, может звучать так – действительно ли требуется использовать Гр вместо хорошо известных и положительно зарекомендовавших себя нанотрубок или металлонаночастиц.

Графен – это один слой sp^2 -углерода, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Материал, состоящий из двух таких слоёв, достаточно сильно отличается по физическим характеристикам от однослойного графена, не говоря уже о большем числе слоёв. Ещё большее отличие наблюдается у более «толстых» чешуек.

Для удобства изложения будем пользоваться следующими обозначениями: Гр – графен (без указания количества слоёв); Гра – графит; ПГра – пенографит, ИСГра – интеркалированные соединения графита, ГраО – оксид графита.

Физико-химические свойства графита и графена

Физические свойства

Свободный углерод в природе встречается в двух основных кристаллических модификациях: алмаз и графит, а среди синтетических видов следует отметить карбин, фуллерен, нанотрубки, пиролитический графит и др. Разнообразие модификаций обусловлено способностью атомных орбиталей углерода принимать тетраэдрическую sp^3 - (алмаз), треугольную sp^2 - (графит, графен, фуллерен, нанотрубки) или линейную sp - (карбин) гибридизации [1, 2].

Обычный графит представляет собой пластинчатую массу с металлическим блеском, обладающую различной степенью кристалличности и упорядоченности; отдельные частички могут выглядеть почти как совершенные кристаллы. Наиболее часто в лабораторных исследованиях используют пиролитический графит, который получают разложением углеводородов на графитовом субстрате при температуре выше 2000°C . Для повышения регулярности в кристалле используют рекристаллизацию, подра-

зумеваящую горячее прессование под одноосевым давлением $300\text{--}500\text{ кг/см}^2$ при 3000°C . Таким способом получают образцы толщиной более 10 мм и плотностью 2.27 г/см^3 , что составляет 99.95% от теоретической плотности графита. Последующий отжиг материала при $3400\text{--}3500^\circ\text{C}$ приводит к получению высокоориентированного пиролитического графита.

Химические свойства

Графит весьма инертен при нормальных условиях. Окисляется кислородом воздуха до СО при температуре выше 400°C , а до CO_2 – при температуре выше 500°C . Температура начала окисления тем выше, чем совершеннее кристаллическая структура графита. Окисление ускоряется в присутствии ионов железа, натрия, меди и других металлов, замедляется в присутствии молекул хлора, соединений фосфора и бора. С молекулярным азотом графит практически не реагирует, с атомарным при обычной температуре образует цианоген C_2N_2 . Галогены внедряются в кристаллическую решётку графита, давая соединения внедрения. С большинством металлов и их оксидов графит даёт карбиды. Со всеми щелочными металлами, некоторыми галогенидами, оксифторидами, галогеноксидами, оксидами и сульфидами металлов образует соединения внедрения, с нитридами металлов при температуре выше 1000°C – твёрдые растворы нитридов и карбидов, с боридами и карбидами – эвтектические смеси с температурами плавления $1800\text{--}3200^\circ\text{C}$.

Ковалентные и интеркалированные соединения

Благодаря слоистой структуре некоторые атомы, ионы и молекулы способны внедряться в межплоскостное пространство графита. В результате образуются так называемые ковалентные соединения графита (КСГра) и интеркалированные соединения графита (ИСГра). К КСГра относятся фторид графита и оксид графита – ГраО. При образовании КСГра происходит частичный переход атомов углерода из sp^2 - в sp^3 - гибридное состояние и как следствие деформация плоских углеродных сеток [3].

Так, оксид графита, в котором ещё сохраняется развитая сетчатая структура, представляет собой наиболее окисленное соединение графита. Химические способы получения оксида графита основаны на окислении графита в концентрированных кислотах (азотной, серной) такими сильными окислителями, как KMnO_4 , KClO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , и др. [4]. Более низкая скорость образования оксида графита по сравнению со скоростью образования ИСГра

свидетельствует о многочисленных нарушениях C – C связей внутри каждой углеродной гексагональной сетки. В настоящее время не существует единственной формулы для оксида графита, так как состав этого соединения определяется условиями синтеза и природой исходного графита. Состав оксида графита переменный, поэтому ему в соответствие можно поставить формулы от $C_7O_4H_2$ до $C_8O_4H_3$, причём кислород будет находиться в составе карбонильных, гидроксильных, эпоксидных и других функциональных групп, которые определяют кислотно-основные свойства оксида и его гидрофильность [5].

Атомы углерода в Гр соединены sp^2 -связями в гексагональную двумерную (2D) решётку. С материаловедческой точки зрения однослойный Гр – это вещество, более того, это отдельная молекула. С химической точки зрения однослойный Гр – это листовый полимер.

Получение графена и его аналогов из окисленного графита

В связи с не очень удачными первоначальными попытками получать графен прямым диспергированием графита, более перспективным оказалось диспергирование производных Гра, в которых взаимодействие между слоями ослаблено. В качестве таких производных Гра известны ГраО, ИСГра и ПГра. Чаще всего Гр получают, используя ГраО. В свою очередь, ГраО, открытый ещё в XIX веке, задолго до открытия самого Гр, получают тремя методами: 1) методом Броди [6], 2) методом Штауденмайера [7] и 3) методом Хаммерса [8]. Все три метода включают стадию обработки Гра сильными кислотами и окислителями.

На основе ГрО, растворимость (диспергируемость) которого в воде и других растворителях высока, осуществляют процедуру формирования тон-

ких плёнок, обладающих потенциалом применения в электронике. Окисленный Гр является изолятором, однако его электронными характеристиками можно управлять в определённых пределах путём изменения степени окисления. Помимо изменения геометрии чешуек, свойства окисленного Гр определяются природой и соотношением кислородсодержащих функциональных групп – карбоксильных, гидроксильных или эпоксидных. ГраО, в котором ещё сохраняется развитая сетчатая структура, представляет собой наиболее окисленное гидрофильное соединение Гра [9]. Наблюдения, выполненные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показали, что ГраО обладает шероховатой поверхностью со средней высотой неоднородностей 0,6 нм и аморфной структурой, обусловленной большим количеством sp^3 C–O связей [10].

Межслоевое расстояние в ГраО меняется обратно от 0.6 до 1.2 нм при увеличении относительной влажности продукта, что может указывать на образование сетки водородных связей между кислородсодержащими группами; в графите аналогичный параметр составляет 0,3 нм. Идеализированная структура однослойного ГраО приведена на рис. 1 (следует отметить, что такую же структуру имеет и оксид графена).

Ряд авторов указывают на то, что гомогенные дисперсии ГраО в водных растворах и органических растворителях могут быть получены при простой обработке ГраО ультразвуком (УЗ) [12]. Гидрофильный ГраО диспергируется в воде с максимальной концентрацией в 3 мг/мл, образуя коричневые и тёмно-коричневые дисперсии. Диспергирование ГраО в различных органических растворителях, таких как этиленгликоль, диметилформамид (ДМФА), N-метилпирролидон, позволяет получать дисперсии с концентрацией ГраО около 0.5 мг/мл [13].

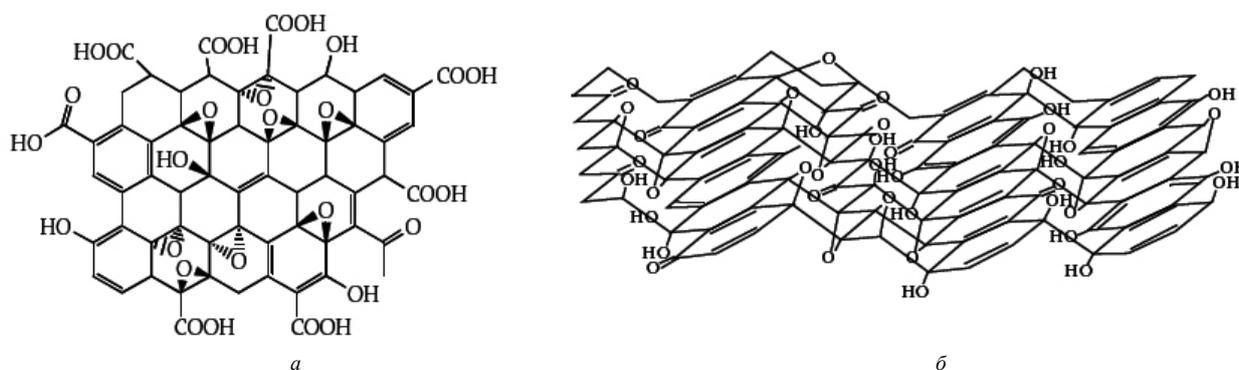


Рис. 1. Строение оксида графита: а – вид сверху идеализированной структуры одного слоя ГраО; б – вид сбоку модели однослойного ГраО [11]

Наличие большого числа функциональных групп, как правило, гидроксид- и эпокси- позволяют стабилизировать чешуйки ГраО в воде. Однако такая функционализация разрушает делокализованную электронную π -систему графена. ГраО фактически становится в большей степени изолятором, чем полуметаллом, и в этом его принципиальное отличие от графена [14]. Показано, что под действием мощного УЗ-облучения ГраО распадается на фрагменты, из которых в дальнейшем путём самосборки образуются фуллерен и его аналоги, углеродные нанотрубки и высокомолекулярные продукты конденсации [15].

Химическая модификация кислородсодержащих групп в ГраО различными реагентами (например, изоцианатами) приводит к образованию соответствующих производных и повышению концентрации гомогенных дисперсий в органических растворителях [16].

Восстановление окисленного графена

Для получения Гр из однослойного ГраО последний необходимо восстанавливать – удалить кислородсодержащие группы и восстановить систему сопряжённых $C=C$ связей. Процесс можно проводить при невысокой температуре $\sim 180^\circ C$ с использованием в качестве восстановителей таких растворителей, как ДМФА, этанол, бутанол и др. Показано, что ГраО можно эффективно восстанавливать длительным (больше 24 часов) нагреванием при $220^\circ C$ и даже при $100^\circ C$ в воде или нагреванием в течение 1 ч при $180^\circ C$ в ДМФА [17].

Для повышения растворимости восстановленного ГраО получение продукта проводят в три стадии: 1) восстанавливают кислородсодержащие группы ГраО в растворе $NaBH_4$, 2) арилируют продукт восстановления действием пара-сульфоарил диазонивой соли и 3) проводят повторное восстановление гидразином для удаления оставшихся кислородсодержащих групп. Такой сульфированный восстановленный ГраО устойчив в воде в области $pH=3-10$ при концентрации 2 мг/мл. Для тех же целей можно использовать, как показано в работе [18], ряд производных целлюлозы (сульфо-, карбоксиметил – или карбоксипропил-производные). В работе [19] в качестве восстановителя предложено использовать витамин С, а в качестве стабилизатора – аминокислоты.

Эксперименты показали, что восстановленный ГраО не эквивалентен Гр; иными словами, полностью восстановить ГраО до Гр не удаётся. Так, продукты, полученные при восстановлении ГраО, содержат значительные количества кислорода и, естественно, дефектов, регулярной структуры, ко-

торые нарушают делокализованную π -систему графена и существенно снижают электронные характеристики. Из органической химии ароматических соединений (к которым формально относится однослойный Гр) известно, что ряд кислородсодержащих групп не восстанавливаются приведёнными выше восстановителями. В подтверждение этого показано, что восстановление менее 6.25% площади ГраО затруднено ввиду сложности удаления гидроксильных групп; для этих исследований использовалась модель ГраО, содержащая гидроксильные и эпоксидные группы, и атомное отношение $C/O = 16$ [20].

Казалось бы, термические методы восстановления проще по исполнению, однако и они приводят к аналогичным результатам – кислород сохраняется в конечном продукте [20]. В то же время показано, что прокаливание образцов восстановленного ГраО [21] открывает возможности полной реставрации сетки sp^2 -связей шестичленных колец. Восстановление ГраО показало, по данным электронной микроскопии, что чешуйки восстановленного ГраО состоят из островков графена размером от 1 до 6 нм, разделённых дефектными кластерами, образующими плоские квазиаморфные области с sp^2 -связями $C-C$; кроме того, они содержат большое число топологических дефектов. На этой основе предложен следующий сценарий окисления-восстановления графита. Первоначально при окислении локально образуются сильно окисленные области, в то время как 60% поверхности остаётся неизменной. После восстановления неизменные области остаются неизменными, а окисленные области реставрируются до sp^2 -связанных сеток, которые, тем не менее, теряют (не восстанавливают) исходную кристалличность (упорядоченность) графена. В структуре образуются разупорядоченные области, так называемые топологические дефекты, поэтому восстановленный графен обычно отличают от однослойного графена и в англоязычной литературе обычно обозначают RGO. Электропроводность восстановленного графена в 10 или более раз ниже, чем графена [22].

В работе [23] методом атомно-силовой микроскопии было показано, что строение восстановленных чешуек оксида графита существенно отличается от графена, полученного механическим отшелушиванием. Будучи осаждёнными на гладкую поверхность высокоориентированного графита они имеют неплоскую глобулярную морфологию, свидетельствующую об искажениях углеродного скелета. Ещё более определённо искажения структуры были обнаружены в работе [24], где чешуйки ГраО были восстановлены тремя методами: водным гидразином, действием пучка электронов или нагреванием

при температуре 300–600°C. Во всех случаях, как указывают авторы, были получены сильно разупорядоченные графеновые наночешуйки. В [25] изучены механические и электрические характеристики чешуек восстановленного ГраО. Показано, что механические свойства (эластичность, упругость) практически не отличаются от однослойного графена, в то время как электропроводность существенно снижена и находится на уровне обычной металлической проводимости. В подтверждение этого показано, что локальные электрофизические характеристики чешуек восстановленного ГраО отличаются от свойств однослойного графена [26]. Таким образом, наличие большого числа дефектов существенно снижает электрическую проводимость этих материалов, однако делает их пригодными, например, в качестве материалов для стабилизации ионов Li в суперконденсаторах.

Для идентификации Гр чаще всего используют спектроскопию комбинационного рассеяния [27] и атомно-силовую микроскопию [28], реже – сканирующую туннельную микроскопию [29].

Биотопливные элементы и графеновый наноматериал для электродов

Одна из основных задач развития промышленности в настоящее время состоит в том, чтобы минимизировать финансовые затраты и снизить экологическую нагрузку, которые сопровождают всеобщий рост вложений в производство пищи и энергии. Перспективный способ решения проблемы в области энергии состоит в том, чтобы научиться получать её с помощью биокатализа – изолированные ферменты или микробные клетки, являющиеся биокатализатором, обеспечивают выработку электроэнергии в устройствах БТЭ – биотопливных элементах [30].

Подобно стандартному химическому элементу электрического питания – батареям, аккумуляторам и т. д., в состав БТЭ входят два электрода, анод и катод. Биокатализатор содержится в анодном отделении, в которое подаются субстраты или топливо. Субстрат окисляется биокатализатором анода, освобождающиеся электроны поступают на поверхность анода. По внешней электрической цепи электроны перемещаются на другой электрод – катод, который также содержит биокатализатор, обеспечивающий восстановление кислорода [31].

Каталитическая активность иммобилизованного биоматериала является наиболее важным фактором, обеспечивающим генерацию электрической энергии в БТЭ. При этом существенным является также вопрос его иммобилизации – на какой материал электрода произведена иммобилизация, какой

тип биоматериала использован, каким образом переносится заряд на(от) электрод(а). Передача электронов на анод и от катода может осуществляться двумя путями – с помощью переносчика, т. е. медиатора, и за счёт прямого транспорта (ПТ). Соответствующий тип и фиксация биоматериала, тип материала анода и катода могут обеспечить как медиаторный, так и ПТ электрона на(от) электрод(а). ПТ позволяет получить более эффективные БТЭ, поскольку при этом упрощается конструкция элемента, снижается его внутреннее сопротивление, не требуется использования дополнительных соединений в качестве медиаторов. Этот момент является особо важным и следует отметить, что в последнее время описано значительное число проводящих наноматериалов, с помощью которых стало возможным осуществление ПТ. Впервые ПТ был описан для фермента лакказы в 1979 г. [32]. Через некоторое время был сделан следующий шаг по использованию нанопроводников и в практику был введён фуллерен – нульмерный материал [33] и одномерный материал – нанотрубки [34].

После описанного способа получения препаратов Гр в лаборатории Гейма и Новоселова [35] поток исследований был направлен на изучение возможности использовать двумерную структуру для иммобилизации редокс-ферментов. Сразу после того, как было показано, что Гр имеет высокое значение электронной проводимости и относительно легко производится, значительно вырос поток исследований, направленный на поиск возможностей его применения для конструирования биоэлектродов [36]. Два основных соображения играли главную роль в попытках использовать Гр в биотопливных элементах – высокое отношение площади поверхности к объёму и высокая электропроводность. Гр можно было получать механическим способом путём снятия слоёв графита либо химическим путём – методом осаждения из газовой фазы; графеновые материалы получают химическим синтезом. Оксиды Гр имеют высокую растворимость в воде, поскольку содержат в плоскости участки с атомами кислорода и гидроксила (рис. 2).

Восстановление Гр может осуществляться термически, химически или электрохимически, а кроме того, и биологически, например с помощью микроорганизмов [37]; восстановленный Гр (ГрВ) следует отличать от «чистого» Гр, полученного синтезом. Это связано с тем, что процедура восстановления характеризуется и способом, и степенью очистки материала [38].

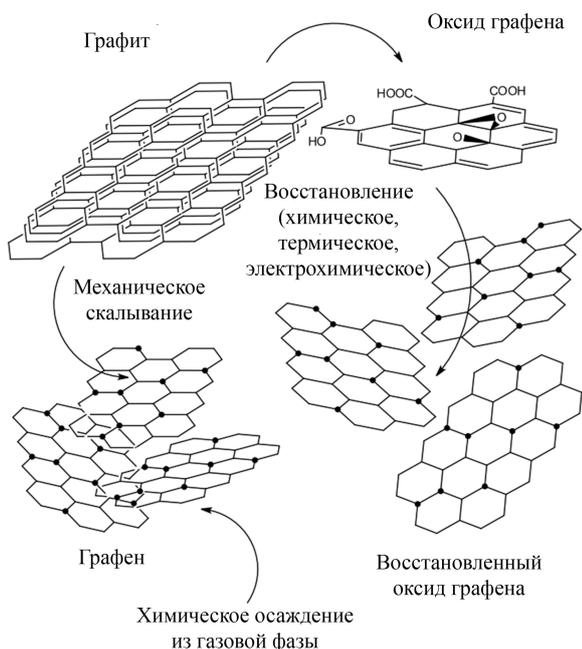


Рис. 2. Схематическое представление способов получения Гр и ГрО (оксида графена) [37]

Первые успехи использования Гр были получены при конструировании биосенсоров [38]; данные показывали, что Гр может быть эффективно применён для сопряжения с биоматериалом и фактически открывали путь к использованию его в БТЭ. Тем не менее, достаточно удивителен тот факт, что к настоящему времени описано всего лишь считанное количество примеров использования Гр в составе ферментных БТЭ. Совместное использование микробных клеток и Гр изучается более интенсивно; по-видимому, такая ситуация обусловлена тем, что в целом общее число публикаций по микробным БТЭ в три раза выше, чем по ферментным БТЭ.

Биотопливные элементы на основе ферментов

Данные по БТЭ на основе графена и графеноподобных материалов в сочетании с ферментами и микробными клетками суммированы в таблице, в которой приведены основные конструктивные и операционные характеристики БТЭ-структур. Рассмотрим некоторые детали представленных систем.

Прямой и опосредованный медиатором перенос электронов

Имеется значительное число публикаций, описывающих особенности каталитических реакций в системах на основе глюкозооксидазы (ГОД), используемой в качестве модельного фермента, и Гр.

В 2009 г. были опубликованы первые работы о возможности сопряжения ГОД и Гр [39]; годом позже появились публикации об использовании ГОД и Гр в составе БТЭ [40]. В качестве катодного катализатора преимущественно применялась лакказа. ГОД содержит флавинадениндинуклеотид, кофактор, окружённый белком и гликановой структурой, ограничивающей эффективный обмен электронами между активным центром белка и поверхностью электрода; таким образом структура фермента создаёт барьер для условий функционирования биоэлектрода. Следует также отметить, что даже если описан безмедиаторный перенос электронов для биосенсора, содержащего ГОД, то это не означает, что каталитический ток обязательно связан с прямым переносом между кофактором и электродом. Этот эффект может быть результатом неферментной реакции пероксида водорода или кислорода, участвующих в каталитическом цикле ГОД на поверхности электрода [41]. С другой стороны, прямой перенос известен для катодного применения ГОД, когда ток генерируется в процессе восстановления ФАД-кофактора, который затем реокисляется кислородом. Очевидно, что этот случай не является приемлемым для функционирования БТЭ [42].

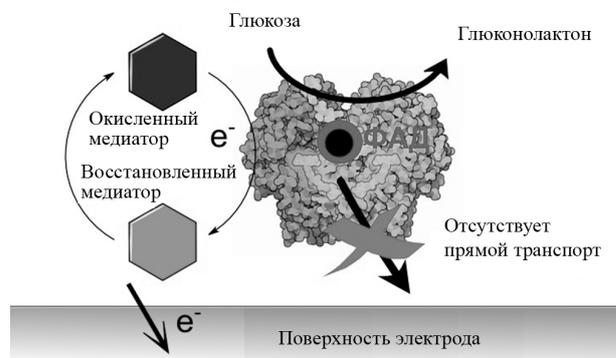


Рис. 3. Обусловленный медиатором транспорт электрона между ФАД-зависимой ГОД и электродом для случая, когда прямой перенос невозможен. ФАД-кофактор обозначен серым и чёрным кружочками [42]

Данная ситуация, безусловно, позволяет конструировать основанные на ГОД биосенсоры, однако принцип неприменим к созданию БТЭ по следующим причинам: 1) ГОД более эффективно передаёт электроны на кислород, чем на электроды, о чём можно судить по значению константы переноса электронов; 2) образующийся в результате реакции пероксид водорода не является приемлемым субстратом. Эта реакция, конкурентная к кислородной, является наиболее важной по существу. Её следует учитывать в случае, когда возникает вопрос об использовании ГОД в БТЭ. Даже в случае прямого,

Применение графена в биотопливных элементах

Конфигурация и характеристики некоторых БТЭ на основе графена и ферментов / микробных клеток (по данным обзора [42])

№ п/п	Конфигурация анода	Конфигурация катода	Напряжение при разомкнутой внешней цепи, мВ	Максимальная удельная мощность, мкВт·см ⁻²	Напряжение при максимальной мощности, мВ	Источник
Конфигурация и характеристики некоторых БТЭ на основе ферментов						
1	ТМОС + ГрХим + ФМ + ГОД на золотом электроде	ТМОС гелем + ГрХим + АБТС + БО на золотом электроде	580	24.3	380	[43]
2	СУЭ/графеновые лепестковые частицы/ГОД/Нафион	СУЭ/графеновые лепестковые частицы/Лак + БСА/Нафион	≈550	58.0	220	[44]
3	Золотой электрод/ГрХим/ФМ + ГОД/ПП	Золотой электрод/ГрХим/АБТС + Лак/ПП	790	78.3	500	[45]
4	СУЭ/ГрЭлХим – МУНТ/ГОД/Нафион	СУЭ/ГрХим + платиновые наночастицы + Нафион	400	46	≈80	[46]
5	СУЭ/(ГрО + ГОД)	СУЭ/МУНТ-ZnO/Лак	60	0.054	50	[47]
6	Золотой электрод/электроосаждение (ГрО + Со(ОН) ₂ в Хит) + ГОД	Золотой электрод/электроосаждение (оксид графена/Со(ОН) ₂ /Хит)/Лак	600	517	460	[48]
7	Гр/УНТ-СООН/ГОД	Гр/УНТ-СООН/Лак + АБТС в растворе	1200	2270	500	[49]
Конфигурация и характеристики некоторых микробных БТЭ						
	Конфигурация анода; медиатор; источник углерода	Конфигурация катода/конечный акцептор электронов; мембрана	Напряжение при разомкнутой внешней цепи, мВ	Максимальная удельная мощность, мкВт·см ⁻²	Напряжение при максимальной мощности, мВ	Источник
8	НСС/Химич. восстановл ГрО – ПТФЭ; <i>E. coli</i> , (ГНХ); глюкоза	УБ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; Нафион	—	267	530	[50]
9	УБ/Химич. восстановл. ГрО/Электронпроводящий полимер; <i>E. coli</i> , (ГНХ); глюкоза	УБ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; Протон-обменная мембрана (ПОМ)	≈700	87	≈430	[51]
10	УТ/Эл. химич. ГрО; <i>P. aeruginosa</i> ; глюкоза	УТ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; Нафион	—	5.25	460	[52]
11	Вакуумно обработанный комплекс «графен-хитозан»; <i>P. aeruginosa</i> ; глюкоза	УТ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; Нафион	—	153	550	[53]
12	УБ/оксид графена; <i>S. oneidensis</i> MR-1; лактат	УБ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; СМ17000 (ионообменный фильтр)	—	3.4	—	[54]
13	Графеновая пена/ПАНИ; <i>S. oneidensis</i> MR-1; лактат	УТ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; ПОМ	≈700	77	200	[55]
14	УБ/Л-восстан. ГрО; <i>S. oneidensis</i> MR-1; лактат	УБ/восстановленный оксид Гр/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; Нафион	—	60	160	[56]
15	Ni пена/термически восстановленный оксид Гр; <i>S. oneidensis</i> MR-1; лактат	—/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; СМ1 7000S ионообменный фильтр	620	≈80	250	[57]
16	Графитовый войлок/Оксид Гр/ПП; <i>S. oneidensis</i> MR-1; лактат	УБ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; Протон-обменная мембрана	—	133	≈420	[58]
17	УБ/Графеновая лента/ПАНИ; <i>S. oneidensis</i> MR-1; лактат	УБ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; Нафион	—	86	≈175	[59]

18	УБ/Графеновая лента; микробный консорциум; ацетат	УВ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; СМ17000 ионообменный фильтр	≈740	32.6	≈530	[54]
19	УТ/восстановленный оксид графена-Нафион; анаэробный ил; ацетат	Углеродная щётка/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; СМ17000 ионообменный фильтр	≈660	3.6 Вт/м ³	400	[60]
20	УТ; анаэробный ил; ацетат	УТ – ГрВБК/растворённый кислород; Нафион	390	32	200	[61]
21	НСС-графен; иловый консорциум; глюкоза	УТ-Pt/растворённый кислород; АМ1-7001, ионообменный фильтр	—	157	—	[62]
22	УТ/бактериально-восстановленный графен; анаэробный ил; ацетат	УТ-Pt/воздушный катод; Протон-обменная мембрана	≈600	191	300	[63]
23	УТ/оксид графена; анаэробный ил; ацетат	Углеродная щётка/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} Протон-обменная мембрана	≈800	240	520	[64]
24	УТ/Эл. химич. восстановлен. ГрО /ПАНИ; анаэробный ил; ацетат	УВ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; Нафион	770	139	460	[65]
25	УБ/восстановленный графен; анаэробный ил; глюкоза	УВ/[Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} ; СМ17000 ионообменный фильтр	≈730	37	≈370	[66]

Использованные обозначения: ТМОС – тетраметоксисилан, гелевая форма; ФМ – ферроценметанол; АБТС – 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновая кислота); БО – билирубин оксидаза; ПП – полипиррол; СУЭ – стеклоуглеродный электрод; Хит – хитозан; ГОД – глюкозооксидаза; Лак – лакказа, БСА – бычий сывороточный альбумин; ГрХим – восстановленный химическим путём оксид графена; ГрЭлХим – восстановленный электрохимическим путём оксид графена; МУНТ – мультистенные углеродные нанотрубки; УНТ – углеродные нанотрубки; АУ – активированный углерод; УТ – углеродная ткань; УВ – углеродный войлок; УБ – углеродная бумага; УЧ – чёрный углерод; ПАНИ – полианилин; N-Гр – N – допированный азотом графен; ГНХ – гидроксинафтохинон; ТСФЖ – тетрасульфоталлоцианин железа; ГрВБК – графен, восстановленный бактериальными клетками; НСС – сетка из нержавеющей стали; О₂ – растворённый кислород; ПТФЭ – политетрафлюороэтилен; ПОМ – протон-обменная мембрана; Эл. химич. восстановлен. – электрохимически восстановленный Гр; Химич. восстановлен. – химически восстановленный Гр.

или, если более точно, безмедиаторного электронного транспорта между ГОД и электродом, механизм не может быть с абсолютной точностью доказан и поэтому всегда имеется контрверсия о реальности прямого переноса электронов. В этой связи следует считать, что прямой анодный электронный обмен между ГОД и электродом запрещён, при этом разрешённой является только медиаторная передача (см. рис. 3). Такие рассуждения подтверждаются примером БТЭ, представленного пятой позицией таблицы; анод состоял из фермента ГОД, иммобилизованного на оксиде графена и стеклоуглеродном электроде, катод представляла лакказа, иммобилизованная на многостенных углеродных нанотрубках, модифицированных оксидом цинка. БТЭ имел напряжение холостого хода 60 мВ, максимальную удельную мощность 0.054 мкВт·см⁻² и напряжение при максимальной мощности 50 мВ [36]. Такие параметры в приведённом ряду БТЭ являются наименьшими по значению. Вместе с тем пример БТЭ, представленного седьмой позицией таблицы, противоречит описанной схеме механизма функционирования ГОД, поскольку параметры данного БТЭ являются наилучшими из представленных для ферментных БТЭ [39].

Микробные биотопливные элементы на основе графена

Несмотря на то что идея получения электричества при окислении органических субстратов микробным биокатализатором была впервые сформулирована более ста лет назад [67], потребовались десятилетия для того, чтобы в области микробных БТЭ были получены важные результаты. Задача обеспечить эффективный электронный транспорт между электродной поверхностью и ферментом, локализованным внутри микробной клетки, оказалась достаточно сложной. Сложность задачи заключалась не только в обеспечении эффективного транспорта заряда, но также и в обеспечении транспорта субстрата к биокатализатору; для микробной клетки это было значительно тяжелее, чем для фермента. В результате максимальные мощности БТЭ, основанных на ферментах, были выше мощностей микробных БТЭ. В этой связи в начале 1980-х годов основным направлением исследований являлось применение электронных переносчиков – медиаторов [68]. Вместе с тем через два десятилетия появились сообщения о возможности безмедиаторного переноса

[69, 70] и с того периода исследования микробных БТЭ приобрели новый размах [71]. Было установлено, что бактериальные клетки могут иметь три главных пути обмена электронов с электродами – с помощью секретируемых медиаторов, с помощью цитохромов и с помощью бактериальных пилей или нанопроволочек (рис. 4) [72–74]. Однако даже при наличии указанных предположений относительно механизмов обмена требовалось дальнейшее изучение деталей. Так, возникал вопрос о том, происходит ли передача по механизму переноса от одного сайта цитохрома к другому или передача осуществляется по механизму проводимости в металлах через π - π связанные электроны в ароматических кольцах аминокислот [72]. Также следует отметить, что комбинация трёх механизмов переноса для бактериальных клеток вносит свои трудности в однозначность трактовки процесса передачи электронов [75]. Вне зависимости от существующей сложности объяснения механизмов переноса открытие эффекта ПТ электронов у бактериальных клеток предоставило широкие возможности для конструирования БТЭ. Такие бактерии называют «экзоэлектрогенными», т. е. способными самостоятельно генерировать электроэнергию и содержащими наносистемы, которые можно использовать для создания безреагентных микробных БТЭ. Мощность БТЭ на их основе достигает мощности многих БТЭ на основе ферментов. Однако из данных, приведённых в таблице, можно видеть, что даже применение графеновых материалов в микробных БТЭ не позволяет достичь лучших мощностных значений БТЭ на основе ферментов. В то же время микробные БТЭ обладают другими положительными качествами – например, значительно более высокой операционной стабильностью, необычайно широким спектром субстратов [76].

В настоящее время большое внимание при конструировании микробных БТЭ, и в том числе на основе экзоэлектрогенов, уделяется применению как проводящих наноматериалов (углеродные нанотрубки, углеродные и полимерные нановолокна, графитовые частицы), так и проводящих макроразмерных материалов – углеродной ткани, углеродной бумаге, углеродному войлоку. При этом, несмотря на комплексный характер взаимодействия с микробными клетками, растёт частота применения Гр в микробных БТЭ [42]. Однако из данных, приведённых в таблице, можно видеть, что даже при использовании Гр в БТЭ их параметры всё ещё уступают, а в некоторых случаях лишь приближаются к параметрам БТЭ на основе ферментов.

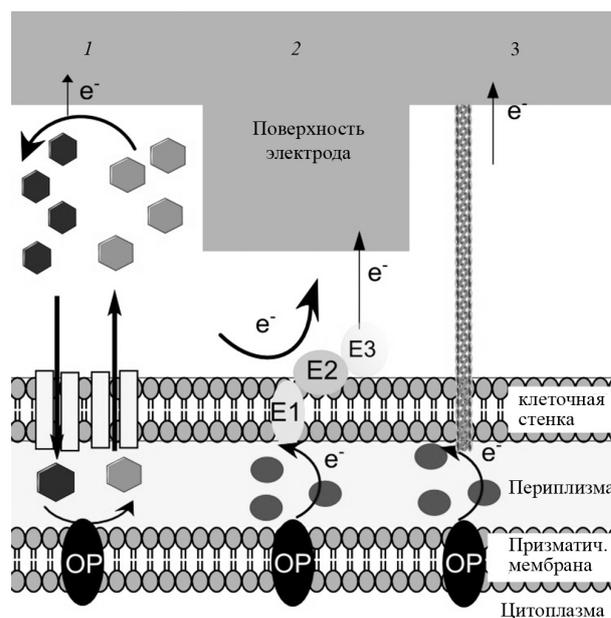


Рис. 4. Схематическая иллюстрация механизма бактериального обмена электронами с помощью секретируемых медиаторов (1) (более темный цвет – окисленный медиатор, серый – восстановленный); поверхностных цитохромов (2), обозначенных как E1–E3 и бактериальных пилей (3) – нанопроволочек или оксидоредуктаз (OP) [42]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, перечисляя различные задачи, можно отметить, что в настоящее время исследования в области разработок БТЭ направлены на изучение свойств проводящих наноматериалов для создания электродов, поиск новых схем использования наноматериалов в качестве электродов, поиск новых ферментов и микробных клеток, способных эффективно осуществлять перенос электронов по механизму медиаторного и прямого биоэлектрокатализа. Графен вошёл в число наноматериалов, используемых как в биосенсорах, так и в БТЭ (здесь биосенсоры упомянуты как предшественники БТЭ, поскольку структура и функции БТЭ и биосенсоров электрохимического типа во многом совпадают).

Анализ имеющихся в литературе данных по созданию БТЭ с новыми характеристиками говорит о том, что одной из тенденций является разработка малогабаритных планарных и объёмных БТЭ. Для таких систем будут требоваться, соответственно, малогабаритные электроды – анод и катод. Наряду с другими известными наноматериалами графеноподобные материалы обладают свойствами, обеспечивающими их использование при конструировании БТЭ – так, они имеют высокое соотношение «поверхность/объём», обладают высокой и управляемой электропроводностью, высокой прочностью. По-

сколько получено значительное количество положительных результатов по применению графеноподобных материалов в БТЭ, то вряд ли можно отрицательно ответить на вопрос: действительно ли требуется использовать графеноподобные материалы вместо хорошо известных и положительно зарекомендовавших себя нанотрубок или металлонаночастиц? Использование в БТЭ графеноподобных материалов расширяет спектр возможностей и позволяет разрабатывать устройства нового поколения.

Полученные результаты позволяют правильно оценить дальнейшие пути развития биотопливных элементов, включая создание малогабаритных БТЭ, которые могут быть эффективно использованы в биоробототехнике, а также в медицинской технике в качестве имплантируемых элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-07Я-12052 (ОФИ_М_2013)) и Минобрнауки (гос. задание РФ № 14.2094.2014/К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 720 с.
2. Убеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
3. Черныш И. Г., Карпов И. И., Приходько В. П., Шай В. М. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев: Наук. думка, 1990. 200 с.
4. Lopez-Gonzalez J., Martin-Rodriguez A., Rodriguez-Reinoso F. Kinetics of the formation of Graphite oxide // Carbon. 1975. Vol. 13, № 6. P. 461–464.
5. Hontoria-Lycas C., Lopez-Peinado A. J., Lopez-Gonzalez J., Rojas-Cervantes D. De, M.L., Martin-Avanda R. M. Study of oxygen-containing groups in series of graphite oxides: physical and chemical characterization // Carbon. 1995. Vol. 33, № 11. P. 1585–1592.
6. Brodie B. C. Sur le poids atomique du graphite // Ann. Chim. Phys. 1860. № 59. P. 466–472.
7. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure // Ber. Deut. Chem. Ges. 1898, Bd 31, S. 1481–1499.
8. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80, № 6. P. 1339–1339.
9. Si Y., Samulski E. T. Synthesis of water soluble graphene // Nano Letters. 2008. Vol. 8, № 6. P. 1679–1682.
10. Mkhoyan K. A., Contryman A. W., Silcox J., Stewart D. A., Eda G., Mattevi C., Miller S., Chhowalla M. Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide // Nano Letters. 2009. Vol. 9, № 3. P. 1058–1063.
11. Szaby T., Berkesi O., Forgy P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dikóny I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides // Chem. Mater. 2006. Vol. 18, № 11. P. 2740–2749.
12. Park S., Lee K.-S., Bozoklu G., Cai W., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Graphene oxide papers modified by divalent ions – enhancing mechanical properties via chemical cross-linking // ACS Nano. 2008. Vol. 2, № 3. P. 572–578.
13. Paredes J. I., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. Graphene oxide dispersions in organic solvents // Langmuir. 2008. Vol. 24, № 19. P. 10560–10564.
14. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleihammes A., Jia Wu Y. Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // Carbon. 2007. Vol. 45, № 7. P. 1558–1565.
15. Wang Sh., Tang L. A., Bao Q., Lin M., Deng S., Goh B. M., Loh K. P. Room-temperature synthesis of soluble carbon nanotubes by the sonication of graphene oxide nanosheets // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 1683–16837.
16. Lomeda J. R., Doyle C. D., Kosynkin D. V., Hwang W.-F., Tour J. M. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets // J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, № 48. P. 16201–16206.
17. Lin, Yao Y., Li Zh., Liu Y., Li Zh., Wong Ch. -P. Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114, № 35. P. 14819–14825.
18. Yang, Pan X., Huang F., Li K. Fabrication of High-Concentration and Stable Aqueous Suspensions of Graphene Nanosheets by Noncovalent Functionalization with Lignin and Cellulose Derivatives // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114, № 9. P. 3811–3816.
19. Gao J., Liu F., Liu Y., Ma N., Wang Zh., Zhang X. Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid // Chem. Mater. 2010. Vol. 22, № 7. P. 2213–2218.
20. Boehm H. P., Eckel M., Scholz W. Uber den Bildungsmechanismus des Graphitoxids // Anorg. Allg. Chem. 1967. Bd. 353. S. 236–242.
21. Li X., Zhang G., Bai X., Sun X., Wang X., Wang E., Dai H. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films // Nature Nanotech. 2008. Vol. 3, № 9. P. 538–542.
22. Gomez-Navarro C., Meyer J. C., Sundaram R. S., Chuvilin A., Kurasch S., Burghard M., Kern K., Kaiser U. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide // Nano Lett. 2010. Vol. 10, № 4. P. 1144–1148.
23. Paredes J. I., Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide // Langmuir. 2009. Vol. 25, № 10. P. 5957–5968.
24. Pan D., Wang S., Zhao B., Wu M., Zhang H., Wang Y., Li Jiao Zh. Storage properties of disordered graphene nanosheets // Chem. Mater. 2009. Vol. 21, № 14. P. 3136–3142.
25. Gomez-Navarro C., Burghard M., Kern K. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets // Nano Lett. 2008. Vol. 8, № 7. P. 2045–2049.
26. Kundhikanjana W., Lai K., Wang H., Dai H., Kelly M. A., Shen Z. Hierarchy of Electronic Properties of Chemically Derived and Pristine Graphene Probed by Microwave Imaging // Nano Lett. 2009. Vol. 9, № 11. P. 3762–3765.
27. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-photon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Commun. 2007. Vol. 143. P. 47–57.
28. Obratsova E. A., Osadchy A. V., Obratsova E. D., Lefrant S., Yaminsky I. V. Statistical analysis of atomic force microscopy and Raman spectroscopy data for estimation of graphene layer numbers // Phys. Stat. Sol. B. 2008. Vol. 245, № 10. P. 2055–2059.
29. Stolyarova E., Rim K. T., Ryu S., Maultzsch J., Kim P., Brus L. E., Heinz T. F., Hybertsen M. S., Flynn G. W. High resolution scanning tunneling mesoscopic imaging of graphene sheets on an insulating surface // PNAS. 2007. Vol. 104, № 22. P. 9209–9212.
30. Leech D., Kavanagh P., Schuhmann W. Enzymatic fuel cells: Recent progress // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 84. P. 223–234.
31. Bullen R. A., Arnot T. C., Lakeman J. B., Walsh F. C. Biofuel cells and their development // Biosens. Bioelectron. 2006. Vol. 2. P. 12015–2045.

32. Tarasevich M. R., Yaropolov A. I., Bogdanovskaya V. A., Varfolomeev S. D. Electrocatalysis of a cathodic oxygen reduction by laccase // *Bioelectroch. Bioener.* 1979. Vol. 6. P. 393–403.
33. Scida K., Stege P. W., Haby G., Messina G. A., Garcia C. D. Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: critical review // *Anal. Chim. Acta.* 2011. Vol. 691. P. 6–17.
34. Tamaki T. Enzymatic biofuel cells based on three-dimensional conducting electrode matrices // *Top. Catal.* 2012. Vol. 55. P. 1162–1180.
35. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science.* 2004. Vol. 306. P. 666–669.
36. Bonanni A., Loo A. H., Pumera M. Graphene for impedimetric biosensing // *TrAC-Trends of Analytical Chemistry.* 2012. Vol. 37. P. 12–21.
37. Filip J., Tkac J. Is graphene worth using in biofuel cells? // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 136. P. 340–354.
38. 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.
39. Liu Y., Dong X., Chen P. Biological and chemical sensors based on graphene materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 2283–2307.
40. Wu H., Wang J., Kang X., Wang C., Wang D., Liu J., Aksay I. A., Lin Y. Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in platinum nanoparticles/graphene/chitosan nanocomposite film // *Talanta.* 2009. Vol. 80. P. 403–406.
41. Liu C., Alwarappan S., Chen Z., Kong X., Li C.-Z. Membraneless enzymatic biofuel cells based on graphene nanosheets // *Biosens. Bioelectron.* 2010. Vol. 25, № 7. P. 1829–1833.
42. Shan D., Zhang J., Xue H.-G., Ding S.-N., Cosnier S. Colloidal laponite nanoparticles: Extended application in direct electrochemistry of glucose oxidase and reagentless glucose biosensing // *Biosens. & Bioelectron.* 2010. Vol. 25. P. 1427–1433.
43. Alwarappan S., Boyapalle S., Kumar A., Li C. Z., Mohapatra S. Comparative study of single-, few-, and multilayered graphene toward enzyme conjugation and electrochemical response // *J. Physical Chemistry C.* 2012. Vol. 116, № 11. P. 6556–6559.
44. Zheng W., Zhao H. Y., Zhang J. X., Zhou H. M., Xu X. X., Zheng Y. F., Wang Y. B., Cheng Y., Jang B. Z. A glucose/O₂ biofuel cell based on nanographene platelet-modified electrodes, electrochemistry communications // *Electrochem. Comm.* 2010. Vol. 12. P. 869–871.
45. Chang L., Zhongfang C., Chen-Zhong L. Surface engineering of graphene-enzyme nanocomposites for miniaturized biofuel cell // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2011. Vol. 10. P. 59–62.
46. Devadas B., Mami V., Chen S. M. A Glucose/O₂ Biofuel Cell Based on Graphene and Multiwalled Carbon Nanotube Composite Modified Electrode // *Intern. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7. P. 8064–8075.
47. Palanisamy S., Cheemalapati S., Chen S. M. An enzymatic biofuel cell based on electrochemically reduced graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes/zinc oxide modified electrode // *Intern. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7. P. 11477–11487.
48. Lee H. U., Young H. Y., Lkhagvasuren T., Seok Y. S., Park C., Kim J., Kim W. S. Enzymatic fuel cells based on electrodeposited graphite oxide/cobalt hydroxide/chitosan composite-enzyme electrode // *Biosens. Bioelectron.* 2013. Vol. 42. P. 342–348.
49. Prasad K. P., Chen Y., Chen P. Three-dimensional graphene – carbon nanotube hybrid for high-performance enzymatic biofuel cells // *ACS AP. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. P. 3387–3393.
50. Zhang Y., Mo G., Li X., Zhang W., Zhang J., Ye J., Huang X., Yu C. A graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196. P. 5402–5407.
51. Wang Y., Zhao C.-E., Sun D., Zhang J.-R., Zhu J.-J. A Graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hybrid as an anode for high-performance microbial fuel cells // *ChemPlusChem.* 2013. Vol. 78, № 8. P. 823–829.
52. Liu J., Qiao Y., Guo C. X., Lim S., Song H., Li C. M. Graphene/carbon cloth anode for high-performance mediatorless microbial fuel cells // *Bioresource Technol.* 2012. Vol. 114. P. 275–280.
53. He Z. M., Liu J., Qiao Y., Li C. M., Tan T. T. Y. Architecture engineering of hierarchically porous chitosan/vacuum-stripped graphene scaffold as bioanode for high performance microbial fuel cell // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12, № 9. P. 4738–4741.
54. Huang Y. X., Liu X. W., Xie J. F., Sheng G. P., Wang G. Y., Zhang Y. Y., Xu A. W., Yu H. Q. Graphene oxide nanoribbons greatly enhance extracellular electron transfer in bio-electrochemical systems // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 5795–5797.
55. Yong Y.-C., Dong X.-C., 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.
56. Zhao C., Wang Y., Shi F., Zhang J., Zhu J.-J. High biocurrent generation in *Shewanella*-inoculated microbial fuel cells using ionic liquid functionalized graphene nanosheets as an anode // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49, № 59. P. 6668–6670.
57. Wang H., Wang G., Ling Y., Qian F., Song Y., Lu X., Chen S., Tong Y., Li Y. High power density microbial fuel cell with flexible 3D graphene-nickel foam as anode // *Nanoscale.* 2013. Vol. 5, № 4. P. 10283–10290.
58. Lv Z., Chen Y., Wei H., Li F., Hu Y., Wei C., Feng C. One-step electrosynthesis of polypyrrole/graphene oxide composites for microbial fuel cell application // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 111. P. 366–373.
59. Zhao C., Gai P., Liu C., Wang X., Xu H., Zhang J., Zhu J. J. Polyaniline networks grown on graphene nanoribbons-coated carbon paper with a synergistic effect for high-performance microbial fuel cells // *J. Mater. Chem.* 2013. Vol. 1. P. 12587–12594.
60. Xiao L., Damien J., Luo J., Jang H. D., Huang J., He Z. Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 208. P. 187–192.
61. Zhuang L., Yuan Y., Yang G. Q., Zhou S. G. In situ formation of graphene/biofilm composites for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells // *Electrochem. Commun.* 2012. Vol. 21. P. 69–72.
62. Xie X., Yu G., Liu N., Bao Z., Criddle C. S., Cui Y. Graphene-sponges as high-performance low-cost anodes for microbial fuel cells // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. P. 6862–6866.
63. Yuan Y., Zhou S., Zhao B., Zhuang L., Wang Y. Microbially-reduced graphene scaffolds to facilitate extracellular electron transfer in microbial fuel cells // *Bioresource Technol.* 2012. Vol. 116. P. 453–58.
64. Luo J., Jang H. D., Sun T., Xiao L., He Z., Katsoulidis A. P., Kanatzidis M. G., Gibson J. M., Huang J. Compression and Aggregation-Resistant Particles of Crumpled Soft Sheets // *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. P. 8943–8949.
65. Hou J. X., Liu Z. L., Zhang P. Y. A new method for fabrication of graphene/polyaniline nanocomplex modified microbial fuel cell anodes // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 224. P. 139–144.
66. Guo W., Cui Y., Song H., Sun J. Layer-by-layer construction of graphene-based microbial fuel cell for improved power generation and methyl orange removal // *Bioprocess. Biosyst. Eng.* 2014. Vol. 37. P. 1749–1758.
67. Potter M. C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds // *Proceedings of the Royal Society of London. Series B.* 1911. Ch. 84. P. 260–276.
68. Stirling J. L., Bennetto H. P., Delaney G. M., Mason J. R., Roller S. D., Tanaka K., Thurston C. F. Microbial fuel cells // *Biochem. Soc. Trans.* 1983. Vol. 11. P. 451–453.
69. Chaudhuri S. K., Lovley D. R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells // *Nat. Biotechnol.* 2003. Vol. 21. P. 1229–1232.
70. Kim H. J., Park H. S., Hyun M. S., Chang I. S., Kim M., Kim B. H. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing

bacterium, *Shewanella putrefaciens* // *Enzyme Microb. Technol.* 2002. Vol. 30. P. 145–152.

71. Schröder U. Discover the possibilities: microbial bioelectrochemical systems and the revival of a 100-year-old discovery // *J. Solid State Electrochem.* 2011. Vol. 15. P. 1481–1486.

72. Malvankar N. S., Lovley D. R. Microbial nanowires for bioenergy applications // *Curr. Opin. Biotech.* 2014. Vol. 27. P. 88–95.

73. Logan B. E., Regan J. M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells // *Trends Microbiol.* 2006. Vol. 14. P. 512–518.

74. Lovley D. R. Live wires: direct extracellular electron exchange for bioenergy and the bioremediation of energy-related contamination // *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4. P. 4896–4906.

75. Richter H., Nevin K. P., Jia H., Lowy D. A., Lovley D. R., Tender L. M. Cyclic voltammetry of biofilms of wild type and mutant *Geobacter sulfurreducens* on fuel cell anodes indicates possible roles of OmcB, OmcZ, type IV pili, and protons in extracellular electron transfer // *Energy Environ. Sci.* 2009. Vol. 2. P. 506–516.

76. Pant D., Bogaert G. Van, Diels L., Vanbroekhoven K. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production // *Bioresour. Technol.* 2010. Vol. 101. P. 1533–1543.

REFERENCES

1. Fialkov A. S. *Uglerod, mezhsloevye soedineniya i kompozity na ego osnove* [Carbon interlayer compound and composites based on its]. M., Aspekt Press, 1997, 720 p.

2. Ubbellohde A. R., Lewis F. A. *Grafite and its crystal compounds*. Oxford, Clarendon Press, 1960. 217 p.

3. Chernysh I. G., Karpov I. I., Prihod'ko V. P., Shaj V. M. *Fiziko-himicheskie svoystva grafita i ego soedinenij* [Physicochemical properties of graphite and its compounds]. Kiev, Naukova Dumka, 1990, 200 p.

4. Lopez-Gonzalez J., Martin-Rodriguez A., Rodriguez-Reinoso F. Kinetics of the formation of Graphite oxide. *Carbon*, 1975, vol. 13, no. 6, pp. 461–464.

5. Hontoria-Lycas C., Lopez-Peinado A. J., Lopez-Gonzalez J., Rojas-Cervantes D. De, M.L., Martin-Avanda R. M. Study of oxygen-containing groups in series of graphite oxides: physical and chemical characterization. *Carbon*, 1995, vol. 33, no. 11, pp. 1585–1592.

6. Brodie B. C. Sur le poids atomique du graphite. *Ann. Chim. Phys.*, 1860, vol. 59, pp. 466–472.

7. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1898, no. 31, pp. 1481–1499.

8. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339.

9. Si Y., Samulski E. T. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, no. 6, pp. 1679–1682.

10. Mkhoyan K. A., Contryman A. W., Silcox J., Stewart D. A., Eda G., Mattevi C., Miller S., Chhowalla M. Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide. *Nano Lett.*, 2009, vol. 9, no. 3, pp. 1058–1063.

11. Szaby T., Berkesi O., Forgy P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dijkony I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, no. 11, pp. 2740–2749.

12. Park S., Lee K.-S., Bozoklu G., Cai W., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Graphene oxide papers modified by divalent ions – enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS Nano*, 2008, vol. 2, no. 3, pp. 572–578.

13. Paredes J. I., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 2008, vol. 24, no. 19, pp. 10560–10564.

14. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleihammes A., Jia Wu Y. Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565.

15. Wang Sh., Tang L. A., Bao Q., Lin M., Deng S., Goh B. M., Loh K. P. Room-temperature synthesis of soluble carbon nanotubes by the sonication of graphene oxide nanosheets. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, pp. 16832–16837.

16. Lomeda J. R., Doyle C. D., Kosynkin D. V., Hwang W.-F., Tour J. M. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 48, pp. 16201–16206.

17. Lin, Yao Y., Li Zh., Liu Y., Li Zh., Wong Ch.-P. Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. C.*, 2010, vol. 114, no. 35, pp. 14819–14825.

18. Yang, Pan X., Huang F., Li K. Fabrication of High-Concentration and Stable Aqueous Suspensions of Graphene Nanosheets by Noncovalent Functionalization with Lignin and Cellulose Derivatives. *J. Phys. Chem. C.*, 2010, vol. 114, no. 9, pp. 3811–3816.

19. Gao J., Liu F., Liu Y., Ma N., Wang Zh., Zhang X. Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid. *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, no. 7, pp. 2213–2218.

20. Boehm H. P., Eckel M., Scholz W. Über den Bildungsmechanismus des Graphitoxids. *Anorg. Allg. Chem.*, 1967, Bd. 353, S. 236–242.

21. Li X., Zhang G., Bai X., Sun X., Wang X., Wang E., Dai H. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films. *Nature Nanotech.*, 2008, vol. 3, no. 9, pp. 538–542.

22. Gomez-Navarro C., Meyer J. C., Sundaram R. S., Chuvilín A., Kurasch S., Burghard M., Kern K., Kaiser U. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide. *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, no. 4, pp. 1144–1148.

23. Paredes J. I., Villar-Rodil S., Solís-Fernández P., Martínez-Alonso A., Tascon J. M. D. Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide. *Langmuir*, 2009, vol. 25, no. 10, pp. 5957–5968.

24. Pan D., Wang S., Zhao B., Wu M., Zhang H., Wang Y., Li Jiao Zh. Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets. *Chem. Mater.*, 2009, vol. 21, no. 14, pp. 3136–3142.

25. Gomez-Navarro C., Burghard M., Kern K. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets. *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, no. 7, pp. 2045–2049.

26. Kundhikanjana W., Lai K., Wang H., Dai H., Kelly M. A., Shen Z. Hierarchy of Electronic Properties of Chemically Derived and Pristine Graphene Probed by Microwave Imaging. *Nano Lett.*, 2009, vol. 9, no. 11, pp. 3762–3765.

27. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-photon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Comm.*, 2007, vol. 143, pp. 47–57.

28. Obraztsova E. A., Osadchy A. V., Obraztsova E. D., Lefrant S., Yaminsky I. V. Statistical analysis of atomic force microscopy and Raman spectroscopy data for estimation of graphene layer numbers. *Phys. Stat. Sol. B.*, 2008, vol. 245, no. 10, pp. 2055–2059.

29. Stolyarova E., Rim K. T., Ryu S., Maultzsch J., Kim P., Brus L. E., Heinz T. F., Hybertsen M. S., Flynn G. W. High resolution scanning tunneling mesoscopic imaging of graphene sheets on an insulating surface. *PNAS*, 2007, vol. 104, no. 22, pp. 9209–9212.

30. Leech D., Kavanagh P., Schuhmann W. Enzymatic fuel cells: Recent progress. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 84, pp. 223–234.

31. Bullen R. A., Arnot T. C., Lakeman J. B., Walsh F. C. Biofuel cells and their development. *Biosens. Bioelectron.*, 2006, vol. 2, pp. 12015–2045.
32. Tarasevich M. R., Yaropolov A. I., Bogdanovskaya V. A., Varfolomeev S. D. Electrocatalysis of a cathodic oxygen reduction by laccase. *Bioelectroch. Bioener.*, 1979, vol. 6, pp. 393–403.
33. Scida K., Stege P. W., Haby G., Messina G. A., Garsna C. D. Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: critical review. *Anal. Chim. Acta.*, 2011, vol. 691, pp. 6–17.
34. Tamaki T. Enzymatic biofuel cells based on three-dimensional conducting electrode matrices. *Top. Catal.*, 2012, vol. 55, pp. 1162–1180.
35. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, vol. 306, pp. 666–669.
36. Bonanni A., Loo A. H., Pumera M. Graphene for impedimetric biosensing. *TrAC-Trends of Analytical Chemistry*, 2012, vol. 37, pp. 12–21.
37. Filip J., Tkac J. Is graphene worth using in biofuel cells? *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 136, pp. 340–354.
38. Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, pp. 228–240.
39. Liu Y., Dong X., Chen P. Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, pp. 2283–2307.
40. Wu H., Wang J., Kang X., Wang C., Wang D., Liu J., Aksay I. A., Lin Y. Glucose sensor based on immobilization of glucose oxidase in platinum nanoparticles/graphene/chitosan nanocomposite film. *Talanta.*, 2009, vol. 80, pp. 403–406.
41. Liu C., Alwarappan S., Chen Z., Kong X., Li C.-Z. Membraneless enzymatic biofuel cells based on graphene nanosheets. *Biosens. Bioelectron.*, 2010, vol. 25, no. 7, pp. 1829–1833.
42. Shan D., Zhang J., Xue H.-G., Ding S.-N., Cosnier S. Colloidal laponite nanoparticles: Extended application in direct electrochemistry of glucose oxidase and reagentless glucose biosensing. *Biosens. Bioelectron.*, 2010, vol. 25, pp. 1427–1433.
43. Alwarappan S., Boyapalle, S., Kumar, A., Li C. Z., Mohapatra S. Comparative study of single-, few-, and multilayered graphene toward enzyme conjugation and electrochemical response. *J. Physical Chemistry C.*, 2012, vol. 116, no. 11, pp. 6556–559.
44. Zheng W., Zhao H. Y., Zhang J. X., Zhou H. M., Xu X. X., Zheng Y. F., Wang Y. B., Cheng Y., Jang B. Z. A glucose/O₂ biofuel cell base on nanographene platelet-modified electrodes, electrochemistry communications. *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, pp. 869–871.
45. Chang L., Zhongfang C., Chen-Zhong L. Surface engineering of graphene-enzyme nanocomposites for miniaturized biofuel cell. *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 2011, vol. 10, pp. 59–62.
46. Devadas B., Mani V., Chen S. M. A Glucose/O₂ Biofuel Cell Based on Graphene and Multiwalled Carbon Nanotube Composite Modified Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, pp. 8064–8075.
47. Palanisamy S., Cheemalapati S., Chen S. M. An enzymatic biofuel cell based on electrochemically reduced graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes/zinc oxide modified electrode. *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, pp. 11477–11487.
48. Lee H. Uk, Young Y. H., Lkhagvasuren T., Seok Song Y., Park C., Kim J., Kim W. S. Enzymatic fuel cells based on electrodeposited graphite oxide/cobalt hydroxide/chitosan composite-enzyme electrode. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, vol. 42, pp. 342–348.
49. Prasad K. P., Chen Y., Chen P. Three-dimensional graphene – carbon nanotube hybrid for high-performance enzymatic biofuel cells. *ACS App. Mater. Interfaces.*, 2014, vol. 6, pp. 3387–3393.
50. Zhang Y., Mo G., Li X., Zhang W., Zhang J., Ye J., Huang X., Yu C. A graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 5402–5407.
51. Wang Y., Zhao C.-E., Sun D., Zhang J.-R., Zhu J.-J. A Graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hybrid as an anode for high-performance microbial fuel cells. *ChemPlusChem.*, 2013, vol. 78, no. 8, pp. 823–829.
52. Liu J., Qiao Y., Guo C. X., Lim S., Song H., Li C. M. Graphene/carbon cloth anode for high-performance mediatorless microbial fuel cells. *Bioresource Technol.*, 2012, vol. 114, pp. 275–280.
53. He Z. M., Liu J., Qiao Y., Li C. M., Tan T. T. Y. Architecture engineering of hierarchically porous chitosan/vacuum-stripped graphene scaffold as bioanode for high performance microbial fuel cell. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, no. 9, pp. 4738–4741.
54. Huang Y. X., Liu X. W., Xie J. F., Sheng G. P., Wang G. Y., Zhang Y. Y., Xu A. W., Yu H. Q. Graphene oxide nanoribbons greatly enhance extracellular electron transfer in bio-electrochemical systems. *Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, pp. 5795–5797.
55. Yong Y.-C., Dong X.-C., 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, pp. 2394–2400.
56. Zhao C., Wang Y., Shi F., Zhang J., Zhu J.-J. High biocurrent generation in Shewanella-inoculated microbial fuel cells using ionic liquid functionalized graphene nanosheets as an anode. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, no. 59, pp. 6668–6670.
57. Wang H., Wang G., Ling Y., Qian F., Song Y., Lu X., Chen S., Tong Y., Li Y. High power density microbial fuel cell with flexible 3D graphene–nickel foam as anode. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, no. 4, pp. 10283–10290.
58. Lv Z., Chen Y., Wei H., Li F., Hu Y., Wei C., Feng C. One-step electrosynthesis of polypyrrole/graphene oxide composites for microbial fuel cell application. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 111, pp. 366–373.
59. Zhao C., Gai P., Liu C., Wang X., Xu H., Zhang J., Zhu J. J. Polyaniline networks grown on graphene nanoribbons-coated carbon paper with a synergistic effect for high-performance microbial fuel cells. *J. Mater. Chem.*, 2013, vol. 1, pp. 12587–12594.
60. Xiao L., Damien J., Luo J., Jang H. D., Huang J., He Z. Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes. *J. Power Sources*, 2012, vol. 208, pp. 187–192.
61. Zhuang L., Yuan Y., Yang G. Q., Zhou S. G. In situ formation of graphene/biofilm composites for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells. *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 21, pp. 69–72.
62. Xie X., Yu G., Liu N., Bao Z., Criddle C. S., Cui Y. Graphene-sponges as high-performance low-cost anodes for microbial fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 6862–6866.
63. Yuan Y., Zhou S., Zhao B., Zhuang L., Wang Y. Microbially-reduced graphene scaffolds to facilitate extracellular electron transfer in microbial fuel cells. *Bioresource Technol.*, 2012, vol. 116, pp. 453–458.
64. Luo J., Jang H. D., Sun T., Xiao L., He Z., Katsoulidis A. P., Kanatzidis M. G., Gibson J. M., Huang J. Compression and Aggregation-Resistant Particles of Crumpled Soft Sheets. *ACS Nano.*, 2011, vol. 5, pp. 8943–8949.
65. Hou J. X., Liu Z. L., Zhang P. Y. A new method for fabrication of graphene/polyaniline nanocomplex modified microbial fuel cell anodes. *J. Power Sources*, 2013, vol. 224, pp. 139–144.
66. Guo W., Cui Y., Song H., Sun J. Layer-by-layer construction of graphene-based microbial fuel cell for improved power generation and methyl orange removal. *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, 2014, vol. 37, pp. 1749–1758.
67. Potter M. C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B*, 1911, ch. 84, pp. 260–276.
68. Stirling J. L., Bennetto H. P., Delaney G. M., Mason J. R., Roller S. D., Tanaka K., Thurston C. F. Microbial fuel cells. *Biochem. Soc. Trans.*, 1983, vol. 11, pp. 451–453.
69. Chaudhuri S. K., Lovley D. R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nat. Biotechnol.*, 2003, vol. 21, pp. 1229–1232.

70. Kim H. J., Park H. S., Hyun M. S., Chang I. S., Kim M., Kim B. H. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme Microb. Technol.*, 2002, vol. 30, pp. 145–152.

71. Schröder U. Discover the possibilities: microbial bioelectrochemical systems and the revival of a 100-year-old discovery. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, pp. 1481–1486.

72. Malvankar N. S., Lovley D. R. Microbial nanowires for bioenergy applications. *Curr. Opin. Biotech.*, 2014, vol. 27, pp. 88–95.

73. Logan B. E., Regan J. M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol.*, 2006, vol. 14, pp. 512–518.

74. Lovley D. R. Live wires: direct extracellular electron exchange for bioenergy and the bioremediation of energy-related contamination. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 4896–4906.

75. Richter H., Nevin K. P., Jia H., Lowy D. A., Lovley D. R., Tender L. M. Cyclic voltammetry of biofilms of wild type and mutant *Geobacter sulfurreducens* on fuel cell anodes indicates possible roles of OmcB, OmcZ, type IV pili, and protons in extracellular electron transfer. *Energy Environ. Sci.*, 2009, vol. 2, pp. 506–516.

76. Pant D., Bogaert G. Van, Diels L., Vanbroekhoven K. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresour. Technol.*, 2010, vol. 101, pp. 1533–1543.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Решетиллов Анатолий Николаевич – д-р хим. наук, зав. лабораторией биосенсоров, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г. К. Скрыбина Российской академии наук, г. Пущино, Московская обл. Служебный телефон: 8-4967-31-86-00, e-mail: anamol@ibpm.pushchino.ru

Колесов Владимир Владимирович – старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва. Служебный телефон: (495) 202-10-46, e-mail: kvv@mail.cplire.ru

Губин Сергей Павлович – д-р хим. наук, профессор заведующий лабораторией химии и наноматериалов, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва. Служебный телефон: (495) 954-71-36, e-mail: gubin@igic.ras.ru

Алферов Валерий Анатольевич – канд. хим. наук, декан химического ф-та, зав. кафедрой химии, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тульский государственный университет», г. Тула. Служебный телефон: 7-(4872) 35-18-40, e-mail: chem@tsu.tula.ru