

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 548.73 + 54-165.3

ЩЕЛОЧНАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

© 2023 г. М. Н. Ефимов^{а,*}, Н. А. Жилыева^а, Д. Г. Муратов^а, А. А. Васильев^а,
А. А. Юшкин^а, Г. П. Карпачева^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*e-mail: efimov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.

После доработки 07.06.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Предложен метод синтеза активированного углеродного материала (АУМ) на основе полиакрилонитрила (ПАН) путем активации гидроксидом калия под действием ИК-нагрева. Представлены два подхода к процессу химической активации полимерного прекурсора, а именно формирование АУМ на основе ПАН предварительно термообработанного при 200°C или карбонизированного при 700°C путем пропитки водным раствором щелочи с последующим нагревом до 800°C. Применение ИК-излучения позволяет проводить нагрев со скоростью 50 К/мин и сократить время выдержки при заданной температуре до 2 мин. Изучена зависимость удельной поверхности и пористости АУМ от БЭТ от условий синтеза. Показано, что предложенные подходы приводят к формированию АУМ с удельной площадью поверхности 1091 и 2121 м²/г соответственно.

Ключевые слова: активированный углерод, полиакрилонитрил, ИК-нагрев, микропористый материал, химическая активация

DOI: 10.31857/S0044453723010077, **EDN:** BVPDEA

Наметившийся в последние годы повышенный интерес к углеродным материалам обусловлен, главным образом, наличием у них комплекса ценных физико-химических свойств, таких как электропроводность, термостойкость, сорбционная активность и др. В настоящее время известны различные типы углеродных наноматериалов (волокна, графен, наноалмазы, нанотрубки и др.), играющих значительную роль в материаловедении [1–3]. Активированные углеродные материалы (АУМ) занимают особое место среди большого разнообразия углеродных материалов благодаря возможности их применения в широком спектре научных и промышленных областей. Одной из основных особенностей АУМ является высокая удельная площадь поверхности, благодаря чему АУМ считаются перспективными для использования в качестве адсорбентов при очистке газовых и водных сред [4, 5], электродных материалов для накопителей энергии [6, 7], носителей катализаторов множества химических реакций [8, 9]. Таким образом, поиск эффективных методов получения АУМ с контролируемыми и заданными свойствами является важной задачей.

Как правило, АУМ получают из натурального сырья, такого как древесина [10, 11], растительные волокна [12], сельскохозяйственные отходы

[13] и др., или из полимеров: природных [14, 15] и синтетических [16–18]. Природные прекурсоры выбираются исследователями в качестве перспективных гораздо чаще из-за их низкой стоимости, экологичности и доступности источников в отходах сельско- и лесохозяйственного производства. Для получения высокопористого материала углеродсодержащий прекурсор смешивают с химическими активирующими агентами, такими как щелочь (KOH, LiOH, NaOH), соль (K₂CO₃, ZnCl₂) или кислота (H₃PO₄, H₂SO₄) или пропитывают ими с последующей высокотемпературной обработкой.

В последние годы наблюдается рост интереса к получению активированных углеродных материалов на основе синтетических полимеров [19–21]. Преимуществом синтетических полимеров является возможность путем регулирования структуры управлять свойствами синтезируемого материала. В результате АУМ на основе пиролизованных полимеров представляют собой высокопористые материалы с хорошо контролируемыми свойствами. Для множества применений используются АУМ, отличающиеся структурой, пористостью, наличием функциональных групп, электро- и теплопроводностью и т.д. Особый интерес представляют результаты, полученные с АУМ на ос-

нове полиакрилонитрила (ПАН) [20, 22, 23]. ПАН – известный синтетический органический полимер с линейной формулой $(C_3H_3N)_n$, широко используемый в качестве прекурсора углеродных материалов (порошков, волокон) благодаря низкой стоимости и крупномасштабному производству. Наличие азота в структуре карбонизированного полимера можно рассматривать как дополнительное преимущество. Одним из способов модификации структуры углеродных материалов является включение в нее гетероатомов, который обеспечивает необходимое регулирование электрофизических и адсорбционных свойств. Атомы азота, а также кислорода, серы, бора являются перспективными легирующими агентами для повышения электропроводности и других важных параметров материалов, используемых для запаса энергии. На сегодняшний день азот-допированные углеродные материалы интенсивно исследуются для применения в качестве электродных материалов для суперконденсаторов [24–27]. Существует два подхода к допированию азотом углеродной структуры: пост-обработка АУМ источником азота или использование насыщенных азотом углеродсодержащих прекурсоров. Исходя из этого, ПАН можно считать подходящим полимером для изготовления АУМ, допированного азотом.

На основе ПАН возможно получение АУМ с удельной площадью поверхности более $2000 \text{ м}^2/\text{г}$. В большинстве исследований в качестве прекурсора используются стабилизированные карбонизированные ПАН-волокна [27–29]. Помимо этапа формирования полимерных волокон значительное время тратится на процессы их карбонизации и активации. Эти этапы обычно занимают от 30 мин до нескольких часов для проведения термической обработки прекурсоров [14, 30, 31]. В данной работе предложен способ получения АУМ путем активации ПАН, предварительно термообработанного под действием ИК-излучения. Применение ИК-излучения в качестве источника нагрева позволяет значительно сократить время карбонизации и активации, а также легко может быть применено к любому другому полимеру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полиакрилонитрила

ПАН ($M_n = 85900$, $M_w = 224700$, $M_w/M_n = 2.62$) был синтезирован в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной системы из пероксодисульфата аммония $((NH_4)_2S_2O_8)$ и дитионита натрия $(Na_2S_2O_4)$ в качестве инициаторов. Для этого в колбу Эрленмейера, содержащую 300 мл бидистиллированной воды последовательно добавляли серную кислоту и мономер: $[H_2SO_4] =$

$= 1.9 \times 10^{-2}$ моль/л, [акрилонитрил] = 1.27 моль/л. Инициаторы добавляли одновременно в концентрациях: $[(NH_4)_2S_2O_8] = 1.96 \times 10^{-3}$ моль/л, $[Na_2S_2O_4] = 0.84 \times 10^{-3}$ моль/л. Колбу взбалтывали и помещали в термостат на 40 мин при 60°C . Затем к имеющейся эмульсии добавляли раствор 100 мл воды, содержащий серную кислоту и мономер в концентрациях: $[H_2SO_4] = 1.9 \times 10^{-2}$ моль/л, [акрилонитрил] = 1.98 моль/л, после чего реакция продолжалась в течение 4 ч.

Получение углеродного материала

Термообработку образцов (использовали 1 г полимера для каждого образца) проводили в лабораторной ИК-печи [32], обеспечивающей температуру нагрева до 900°C в атмосфере азота. В качестве источника излучения использовались галогенные лампы КГ-220 (общая мощность 24 кВт), длина волны излучения которых находится в области 0.9–1.2 мкм. Образцы помещались в графитовый контейнер. Интенсивность ИК-излучения контролировалась по температуре нагрева образца, измеряемой хромель-алюмелевой термопарой. Скорость нагрева составляла 50 К/мин .

Перед активацией были получены две серии образцов термообработанного ПАН. Первая серия образцов – на воздухе при 200°C в течение 20 мин. Вторая серия образцов – на воздухе при 200°C с выдержкой 20 мин с последующей термообработкой при 700°C в течение 2 мин в атмосфере азота.

Образцы АУМ были получены путем активации термообработанного при 200 или 700°C ПАН. Для этого соответствующие образцы (по 0.4 г) пропитывали 4% водным раствором гидроксида калия при массовом соотношении образец: КОН = 1. Суспензию обрабатывали ультразвуком (Мелфиз) в течение 1 мин, после чего выдерживали ее в течение суток. Затем суспензию сушили до постоянного веса в вакуумном шкафу при 120°C . Высушенный порошок подвергали термообработке при заданной температуре в интервале $600\text{--}900^\circ\text{C}$ в атмосфере азота при выдержке 2 мин. Полученный АУМ промывали бидистиллированной водой до нейтрального pH.

Схема получения материалов, представленная на рис. 1, описывает два типа АУМ: на основе предварительно термообработанного при 200°C (рис. 1а) и карбонизированного при 700°C (рис. 1б) ПАН. Образцы обозначены как ИК-ПАН-а-х-у, где х – температура предварительной ИК-обработки, а у – температура ИК-активации.

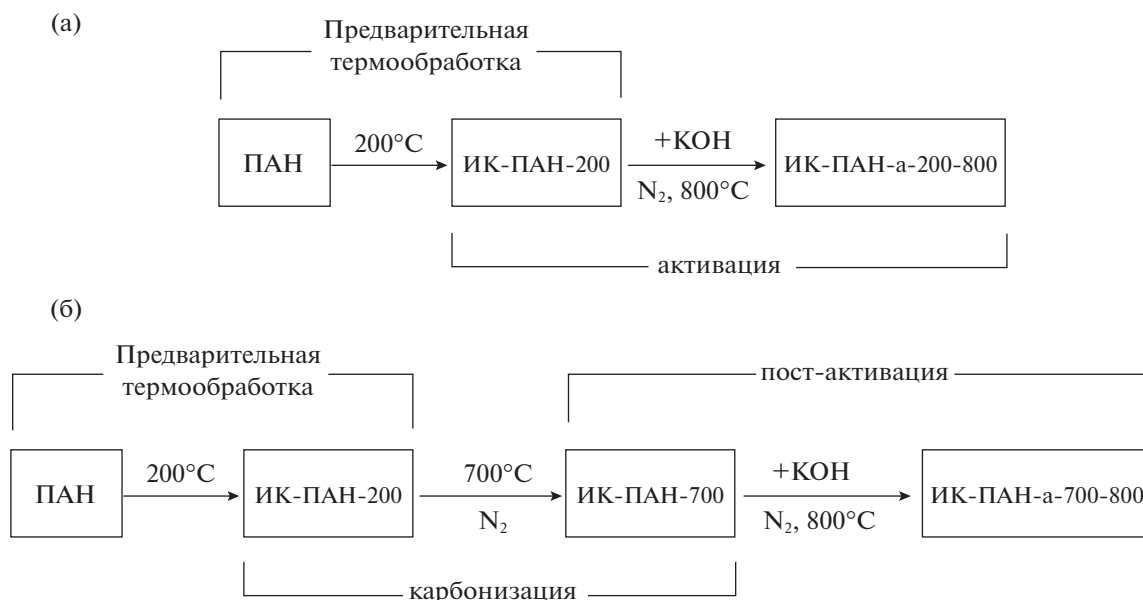


Рис. 1. Схема получения АУМ активацией ПАН, карбонизованного при 700°C (а), и предварительно термообработанного при 200°C (б).

Исследование структуры АУМ

ИК-спектры образцов в диапазоне 400–4000 см⁻¹ записывали на ИК-Фурье спектрометре IFS 66v Bruker. Запись ИК-спектров в режиме отражения от поверхности (ATR) проводилась на ИК-микроскопе HYPERION-2000, сопряженном с инфракрасным фурье-спектрометром.

Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены с помощью микроскопа Zeiss NVision 40.

Удельную площадь поверхности определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по адсорбции N₂ при -196°C с помощью прибора ASAP-2020N (Micromeritics Co, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре “Дифрей-401” с фокусировкой Брэгга-Брентано, используя CrK_α-излучение в непрерывном режиме.

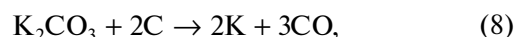
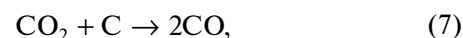
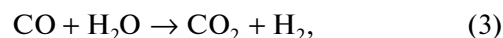
Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на микроскопе Bruker “Senterra II” с использованием излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 0.25 мВт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез микропористого углеродного материала осуществлялся путем химической активации ПАН в присутствии гидроксида калия в условиях ИК-нагрева. ИК-излучение, помимо высокой скорости нагрева, обеспечивает сокращение времени термообработки полимеров [33–35]. Выдержка при заданной температуре занимает всего несколько минут вместо продолжительных про-

цессов со временем выдержки от 30 мин [22, 29]. Следует отметить, что в данной работе рассматривается АУМ на основе порошка ПАН, а не используемых в большинстве работ углеродных волокон [20, 36]. Это позволяет уменьшить количество стадий приготовления высокопористого АУМ и снизить загрязнение окружающей среды, убрав из процесса растворитель, необходимый для формирования ПАН волокон (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид).

При активации углеродного материала могут протекать следующие реакции [2]:



Взаимодействие калийсодержащих реагентов с формирующейся в процессе пиролиза углеродной структурой материала приводит к образованию моно- и диоксида углерода. Вследствие этого атомы углерода покидают образующийся материал, и образуются поры.

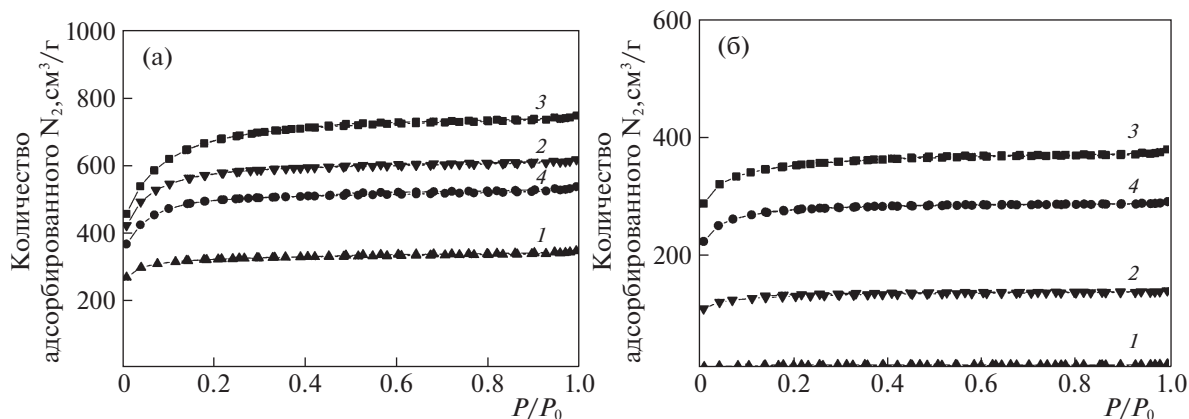


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов АУМ, полученных на основе ПАН, предварительно обработанного при 200°C (а) и карбонизованного при 700°C (б). Температура активации 1 – 600, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900°C.

Изотермы адсорбции-десорбции азота (рис. 2) образцов АУМ на основе ИК-ПАН-200 и ИК-ПАН-700, активированных при различных температурах, относятся к первому типу кривых согласно классификации IUPAC. Данные кривые, описывающие адсорбцию микропористыми твердыми телами (активированный уголь, молекулярные цеолиты), характеризуются резкой адсорбцией при малых относительных давлениях с последующим выходом на плато. Изотермы почти не имеют “хвостов” при высоких давлениях, соответствующих мезопорам.

Данные о характеристиках пористости полученных образцов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, максимальные площади удельной поверхности по БЭТ, составляющие 2121 и 1091 м²/г для предварительно обработанных при 200 (ИК-ПАН-200) и 700°C (ИК-ПАН-700) соответственно были достигнуты при температуре активации 800°C.

Большая площадь поверхности АУМ на основе предварительно обработанного ИК-ПАН-200 по сравнению с ИК-ПАН-700 объясняется тем,

что ИК-ПАН-200 не является карбонизованным продуктом. При этой температуре в инертной атмосфере протекает внутри- и межмолекулярная циклизация звеньев ПАН, приводящая к формированию лестничной структуры полимера с системой сопряженных двойных связей. На воздухе она сопровождается реакциями окисления и дегидрирования [37, 38]. В присутствии КОН может изменяться механизм формирования углеродного материала за счет того, что продукты пиролиза ПАН также взаимодействуют со щелочью. Тогда как для АУМ на основе ИК-ПАН-700 процесс активации во многом будет аналогичен активации, например, графита, поскольку графитоподобная структура ИК-ПАН-700 более устойчива к окислению, происходящему в результате реакций со щелочью и продуктами ее разложения.

Количество прореагировавшего углерода отражается в выходе АУМ по отношению к прекурзору (ИК-ПАН-200 или ИК-ПАН-700). Выход углеродного остатка после активации рассчитывали по формуле:

$$Y (\%) = (m_{\text{образец}}/m_0) \times 100,$$

где $m_{\text{образец}}$ – масса синтезированного образца; m_0 – начальная масса прекурсора (ИК-ПАН-200 или ИК-ПАН-700) или исходной навески полимера.

Как видно из табл. 1, выход АУМ на основе ИК-ПАН-200 примерно в два раза меньше, чем АУМ на основе ИК-ПАН-700 во всем диапазоне температур активации. Наименьший выход АУМ наблюдался после активации при 800°C, что соответствует максимальной величине удельной площади поверхности. Выход составил 50 и 32% для прекурсоров ИК-ПАН-700 и ИК-ПАН-200 соответственно.

Химические связи на поверхности АУМ изучали методом ИК-фурье-спектроскопии. ПАН, пи-

Таблица 1. Характеристики пористости и выход АУМ в зависимости от температуры активации

Образец	$S_{\text{ВЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{ см}^3/\text{г}$	Выход, %
ИК-ПАН-а-700-600	44	0.02	97
ИК-ПАН-а-700-700	407	0.21	78
ИК-ПАН-а-700-800	1091	0.58	50
ИК-ПАН-а-700-900	858	0.45	57
ИК-ПАН-а-200-600	989	0.53	58
ИК-ПАН-а-200-700	1780	0.94	37
ИК-ПАН-а-200-800	2121	1.14	32
ИК-ПАН-а-200-900	1540	0.81	37

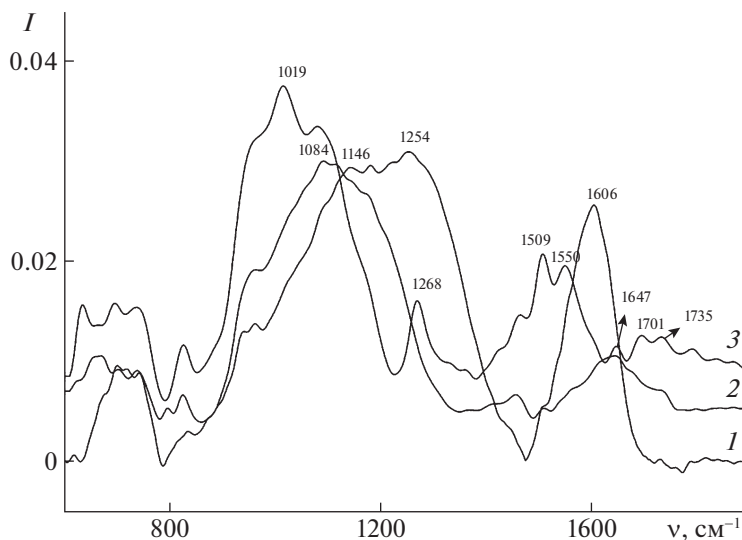


Рис. 3. ИК-спектры ИК-ПАН-700 (1), ИК-ПАН-а-700-800 (2) и ИК-ПАН-а-200-800 (3).

ролизованый при 700°C (рис. 3, кривая 1), имеет все характеристики сопряженных двойных связей с большой долей $-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-$ связей (1606, 1254 cm^{-1}). Широкая расщепленная полоса в области 1146 cm^{-1} указывает на наличие связей $\text{C}-\text{O}$, сопряженных с несколькими связями $-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-$.

Активация этого образца при 800°C в присутствии КОН (рис. 3, кривая 2) вызывает значительное уменьшение содержания сопряженных двойных связей и появление окисленных групп типа $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1084 cm^{-1}). Ширина полосы и ее расщепление указывают на то, что группа $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ образуется как с участием двух sp^3 -гибридизованных атомов углерода, так и атомов углерода с гибридизацией sp^3 и sp^2 .

Образец ИК-ПАН-а-200-800 (рис. 3, кривая 3) характеризуется наиболее глубоким и неоднородным окислением. Широкая расщепленная интенсивная полоса в области 1019 cm^{-1} относится к фрагменту $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ с sp^3 -гибридизованными атомами углерода. Также наблюдаются карбонильные $\text{C}=\text{O}$ -группы (1701, 1735 cm^{-1}), неконденсированные ароматические кольца (1509, 1550 cm^{-1}) и изолированные двойные связи $\text{C}=\text{C}$ (1647 cm^{-1}).

Результаты элементного СНН-анализа показали, что присутствие КОН в процессе термообработки приводит к существенному снижению содержания азота в образцах (табл. 2). При этом образцы ИК-ПАН-а-200-800 характеризуются, помимо высокой удельной поверхности, и более высоким содержанием азота по сравнению с ИК-ПАН-а-700-800, что может быть важным, например, с точки зрения использования материалов в электрохимии. При этом, образцы ИК-ПАН-а-

200-800 содержат меньше углерода и, соответственно, больше кислорода, что согласуется с данными ИК-спектроскопии, подтверждающими более высокое содержание кислород-содержащих групп в этих материалах.

На рис. 4 представлены различия в морфологии образцов, синтезированных в различных условиях. СЭМ-изображения пиролизованного ПАН и АУМ на его основе показывают различие в морфологии поверхности до и после активации. Образец ИК-ПАН-700 (рис. 4а,б) характеризуется плотной глобулярной морфологией, унаследованной от полимера. На рис. 4в,г показано изменение морфологии этого образца после этапа активации (ИК-ПАН-а-700-800). Термообработка при 800°C в присутствии КОН приводит к формированию очень похожей морфологии.

По данным БЭТ-анализа (табл. 1) данный материал является микропористым. Микропоры, имеющие размеры до 2 нм, не видны на микрофотографиях из-за малых размеров и разрешения изображения. Таким образом, процесс пост-активации практически сохраняет морфологию неактивированного ИК-ПАН-700 и образует микропористый АУМ. Наблюдается резкое различие между ИК-ПАН-а-700-800 и ИК-ПАН-а-200-800. Активация прекурсора ИК-ПАН-200 приво-

Таблица 2. Элементный состав образцов, полученный методом СНН-анализа

Образец	N, %	C, %	H, %
ИК-ПАН-700	9.7	73.4	0.9
ИК-ПАН-а-700-800	0.9	93.1	0.2
ИК-ПАН-а-200-800	2.3	81.2	1.4

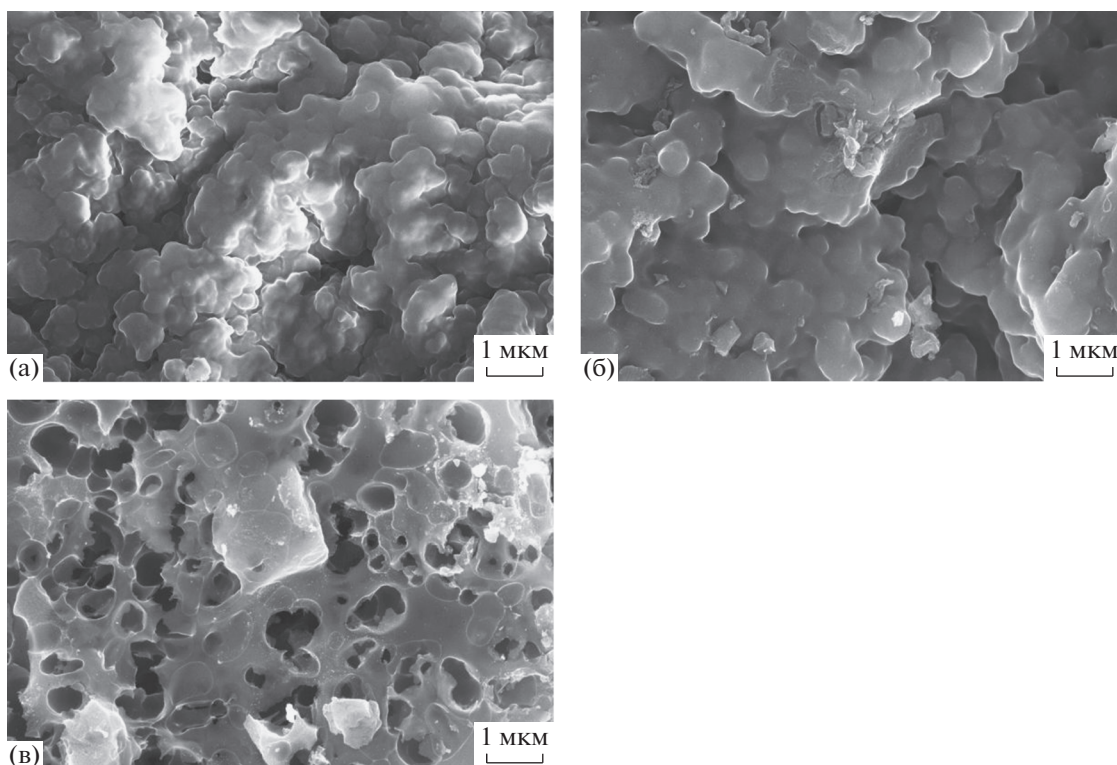


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов ИК-ПАН-700 (а), ИК-ПАН-а-700-800 (б) и ИК-ПАН-а-200-800 (в).

дит к образованию губчатой морфологии с очень высокой пористостью. Поверхность представляет собой развитую систему сферических полостей размером 1 мкм с распределенными на их стенках мезо- и микропорами.

На рис. 5 приведены дифрактограммы образцов активированных и пиролизованного при 700°C образцов. РФА показал, что ИК-ПАН-700 имеет графитоподобную нанокристаллическую структуру (рис. 5, дифрактограмма 1). На дифрактограмме образца видны пики отражения от плоскостей (002) и (101) графита, расположенные при $2\theta \approx 39$ и 68° соответственно. Активация этого образца (ИК-ПАН-а-700-800) приводит к смещению этих пиков в сторону меньших углов (рис. 5, дифрактограмма 2). Также наблюдается уширение пика отражения от плоскости (002). Таким образом, формирование окисленной углеродной структуры и образование связей С—О—С по данным ИК-спектроскопии приводит к увеличению межплоскостного расстояния и смещению пиков в область малых углов. Кроме этого, ширина пика (101) отличается для карбонизованного (ИК-ПАН-700) и активированного (ИК-ПАН-а-700-800) образцов, что может свидетельствовать об уменьшении количества аморфной углеродной фазы в пост-активированном образце.

Образец ИК-ПАН-а-200-800 имеет более широкий пик отражения (101), а пик отражения от

плоскости (002) еще больше смещен в область малых углов, что указывает на более дефектную и окисленную структуру активированного образца. Термообработка ПАН инициирует протекание внутри- и межмолекулярных реакций, что при высоких температурах приводит к графитизации материала [38]. Формируются кристаллиты графита. Отличие результатов РФА для ИК-ПАН-а-200-800 объясняется образованием углеродной структуры, дефекты которой связаны с присутствием атомов кислорода. Присутствие активирующего агента препятствует прямым сшивкам и приводит к окислению углеродной структуры образца, что подтверждено данными ИК-спектроскопии.

На рис. 6 приведены КР-спектры образцов ИК-ПАН-700, ИК-ПАН-а-700-800 и ИК-ПАН-а-200-800. Спектр 1, соответствующий ИК-ПАН-700, имеет два отчетливых пика при 1353 и 1585 см^{-1} , относящихся к полосам D и G соответственно. Полоса D отвечает за неупорядоченный углерод, в то время как полоса G вызвана вибрацией упорядоченного углерода. Для неактивированного ИК-ПАН-700 пики D и G характеризуются широкой формой и высокой интенсивностью “седла” между полосами D и G, что указывает на возможное высокое содержание аморфного углерода, но, учитывая соотношение

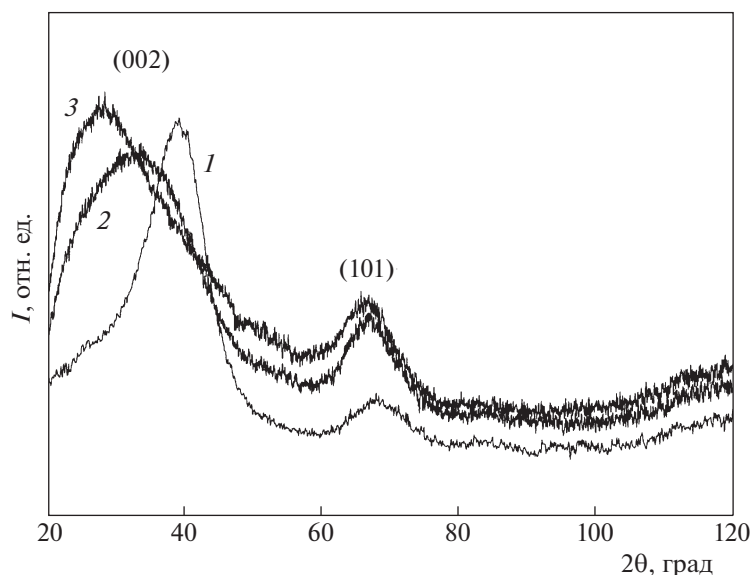


Рис. 5. Дифрактограммы образцов ИК-ПАН-700 (1), ИК-ПАН-а-700-800 (2) и ИК-ПАН-а-200-800 (3).

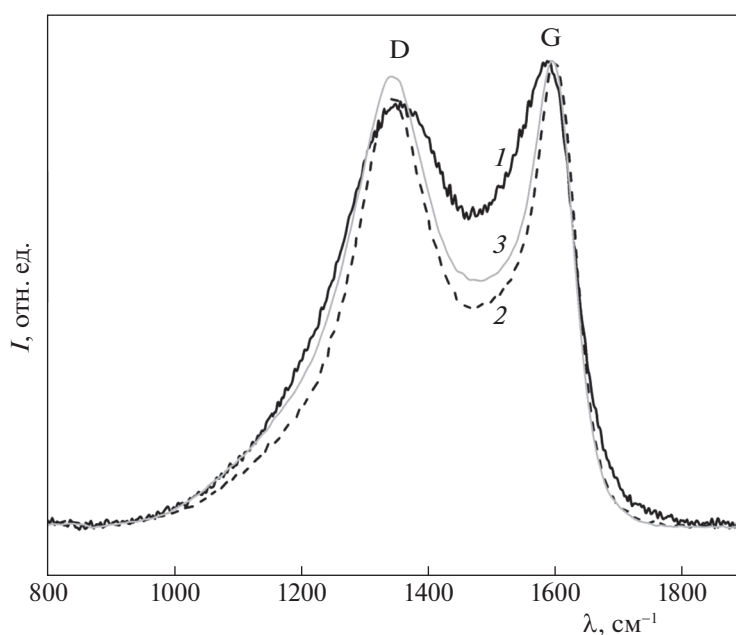


Рис. 6. КР-спектры образцов ИК-ПАН-700 (1), ИК-ПАН-а-700-800 (2) и ИК-ПАН-а-200-800 (3).

I_D/I_G (0.91) и данные РФА, можно сделать вывод о наличии нанокристаллической фракции.

КР-спектры активированных образцов отличаются от неактивированного. Так, полоса G смещается к 1598 cm^{-1} для обоих активированных образцов. Подобное смещение указывает на формирование нанокристаллического графита [39]. Установлено, что процесс пост-активации ИК-ПАН-700 приводит к незначительному изменению соотношения I_D/I_G с 0.91 до 0.92. Сравнивая

КР-спектры ИК-ПАН-700 и его активированной версии ИК-ПАН-а-700-800, можно сделать вывод, что пост-активация карбонизированного ПАН приводит к уменьшению количества аморфного углерода, о чем свидетельствует уменьшение высоты “седла” между полосами D и G. Соотношение I_D/I_G также незначительно увеличивается для ИК-ПАН-а-200-800 и соответствует 0.93. Скорее всего, увеличение доли дефектов, о чем свидетельствует увеличение соотношения интенсивностей полос, связано с окисли-

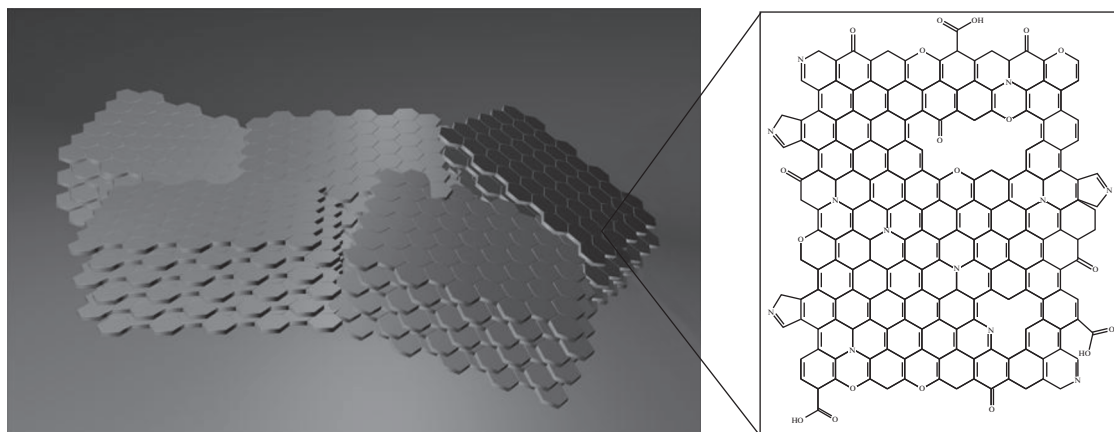


Рис. 7. Схема структуры синтезированных АУМ в виде графитоподобных кристаллитов (а) и строения одного слоя кристаллитов (б).

тельным процессом во время процедуры активации. КР-спектры этих активированных образцов весьма схожи со спектрами многослойного оксида графена [40].

Учитывая результаты исследований, полученные образцы АУМ можно описать как нанокристаллический углеродный материал, в котором графитоподобные кристаллиты разориентированы друг относительно друга (рис. 7). При этом графеновые слои таких кристаллитов имеют дефекты и обогащены кислородсодержащими функциональными группами.

Таким образом, путем карбонизации полиакрилонитрила в присутствии гидроксида калия в условиях ИК-нагрева были получены активированные углеродные материалы с микропористой структурой. Впервые было исследовано влияние температуры предварительной обработки и температуры активации на пористость и структурные характеристики АУМ, получаемых при ИК-нагреве. Были предложены два подхода к получению таких материалов, и показано существенное влияние температуры предварительной термообработки полимера на конечные структурные характеристики. Установлено, что оптимальной температурой активации является 800°C . Полученные активированные углеродные материалы на основе предварительно карбонизированного при 200°C и карбонизированного при 700°C ПАН имеют микропористые структуры и обладают чрезвычайно высокой удельной поверхностью 2121 и $1091\text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, для температуры активации 800°C . Предложенный метод синтеза, обеспечивающий значительное сокращение времени активации до нескольких минут, позволяет получать высокопористые углеродные материалы, пригодные для использования в качестве суперконденсаторов, адсорбентов и носителей катализаторов. Этот метод может быть

использован для многих природных и синтетических полимеров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10260). В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. P. 11. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209>
2. Wang J., Kaskel S. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 23710. <https://doi.org/10.1039/C2JM34066F>
3. Speranza G. // Nanomater. 2021. V. 11. P. 967. <https://doi.org/10.3390/nano11040967>
4. Lazarotto J.S., da Boit Martinello K., Georgin J. et al. // Chem. Eng. Res. Des. 2022. V. 180. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.chemd.2022.01.044>
5. Pui W.K., Yusoff R., Aroua M.K. // Rev. Chem. Eng. 2019. V. 35. P. 649. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0057>
6. Abalyaeva V.V., Efimov M.N., Efimov O.N. et al. // Electrochim. Acta. 2020. V. 354. P. 136671. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136671>
7. Zheng L., Li W.B., Chen J.L. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 29767. <https://doi.org/10.1039/C8RA04367A>
8. Efimov M.N., Mironova E.Y., Vasilev A.A. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 106429. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106429>
9. Iwanow M., Gärtner T., Sieber V., König B. // Beilstein J. Org. Chem. 2020. V. 16. P. 1188. <https://doi.org/10.3762/bjoc.16.104>

10. *Mopoung S., Dejang N.* // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 13948. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93249-x>
11. *Januszewicz K., Kazimierski P., Klein M. et al.* // *Mater.* 2020. V. 13. P. 2047. <https://doi.org/10.3390/ma13092047>
12. *Franco D.S.P., Georgin J., Netto M.S. et al.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022. V. 29. P. 31085. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17846-z>
13. *Cao Y., Wang K., Wang X. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 212. P. 839. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.069>
14. *Suhas Gupta V.K., Carrott P.J.M. et al.* // *Bioresour. Technol.* 216 (2016) 1066–1076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>
15. *Wu Q., Liang D., Ma X. et al.* // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 26676. <https://doi.org/10.1039/C9RA04959B>
16. *Munoz M., Kolb V., Lamolda A. et al.* // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. V. 218. P. 498. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.001>
17. *Ma J., Liu J., Song J., Tang T.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 2469. <https://doi.org/10.1039/C7RA12733B>
18. *Sevilla M., Valle-Vigón P., Fuertes A.B.* // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. P. 2781. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100291>
19. *Díez N., Sevilla M., Fombona-Pascual A., Fuertes A.B.* // *Batter. Supercaps.* 2022. V. 5. P. e202100169. <https://doi.org/10.1002/batt.202100169>
20. *Li K., Wang C. et al.* // *Res. Chem. Intermed.* 2020. V. 46. P. 3459. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04156-1>
21. *de Paula F.G.F., de Castro M.C.M., Ortega P.F.R. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 267. P. 181. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2018.03.027>
22. *Shen W., Zhang S., He Y. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 14036. <https://doi.org/10.1039/C1JM12585K>
23. *Ma C., Bai J., Hu X. et al.* // *J. Environ. Sci.* 2023. V. 125. P. 533. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2022.03.016>
24. *Podyacheva O.Y., Cherepanova S.V., Romanenko A.I. et al.* // *Carbon N. Y.* 2017. V. 122. P. 475. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.094>
25. *Podyacheva O.Y., Ismagilov Z.R.* // *Catal. Today.* 2015. V. 249. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.033>
26. *Zhao L., Wang Y., Li W.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 90076. <https://doi.org/10.1039/C6RA17049H>
27. *Wang Y., Fugetsu B., Wang Z. et al.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 40259. <https://doi.org/10.1038/srep40259>
28. *Gao L., Lu H., Lin H. et al.* // *Chem. Res. Chinese Univ.* 2014. V. 30. P. 441. <https://doi.org/10.1007/s40242-014-4059-1>
29. *Hsiao H.Y., Huang C.M., Hsu M.Y., Chen H.* // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 82. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.08.006>
30. *Marrakchi F., Ahmed M.J., Khanday W.A. et al.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 98. P. 233. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2017.01.119>
31. *Novais R.M., Caetano A.P.F., Seabra M.P. et al.* // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 197. P. 1137. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.06.278>
32. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G. et al.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 103514. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103514>
33. *Yushkin A.A., Efimov M.N., Malakhov A.O. et al.* // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 158. P. 104793. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104793>
34. *Юшкин А.А., Ефимов М.Н., Васильев А.А. и др.* // *Мембраны и мембранные технологии.* 2017. Т. 7. С. 125. <https://doi.org/10.1134/S2218117217020080>
35. *Lee W.H., Bae J.Y., Yushkin A. et al.* // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 613. P. 118477. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118477>
36. *Sakamoto T., Amano Y., Machida M.* // *SN Appl. Sci.* 2020. V. 2. No 4. P. 702. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2465-1>
37. *Ruhland K., Frenzel R., Horny R. et al.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2017. V. 146. P. 298. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.018>
38. *Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2007. V. 92. P. 1421. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
39. *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2004. V. 362. P. 2477. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
40. *Vasilev V.P., Manzhos R.A., Kochergin V.K. et al.* // *Mater.* 2022. V. 15. P. 821. <https://doi.org/10.3390/ma15030821>