

УДК 54.057

## ПРИМЕНЕНИЕ ЛЬДА ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИДА ГРАФИТА: МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ХАММЕРСА

© 2022 г. Т. С. Гудыма<sup>1,\*</sup>, Н. И. Лапекин<sup>1,\*\*</sup>, М. В. Попов<sup>1,2,\*\*\*</sup>, А. Г. Баннов<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), 119991 Москва, Россия

\*e-mail: gudymatan@mail.ru

\*\*e-mail: lapekin21@mail.ru

\*\*\*e-mail: popovmaxvik@gmail.com

\*\*\*\*e-mail: bannov\_a@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 16.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

С применением растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, энергодисперсионного анализа и титрования по методу Бозма изучены оксиды графита, полученные по модифицированному методу Хаммерса. Предложено использование льда вместо воды для обеспечения наилучшего гидролиза и проведения процесса при низких температурах, исключая перегрев реакционной смеси. Проводилось исследование влияния различного содержания льда в реакционной смеси на фазовый состав, химический состав и состав поверхностных функциональных групп в оксиде графита. Также предложено использование замороженного пероксида водорода в синтезе для уменьшения количества стадий.

Ключевые слова: оксид графита, оксид графена, синтез, титрование, метод Хаммерса

DOI: 10.31857/S0023117722050048

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования углеродных наноматериалов в последние несколько десятилетий активно развиваются. К числу таких материалов относится и оксид графита (ОГ) – графитоподобный 3D-материал, на поверхности которого находятся различные функциональные группы [1], а в межслоевом пространстве присутствует вода в интеркалированной форме [2].

ОГ может использоваться для получения графена и графеноподобных материалов (оксид графена [3], восстановленный оксид графена [4], графитовые нанопластины [5] и др.), в качестве активного материала газовых сенсоров [6–8], для очистки вод от различных загрязнителей [9–11], в качестве добавки в полимерные композиты [12, 13], как компонент фильтрующих материалов [14] и т.п. Среди основных методов синтеза оксидов графита можно выделить метод Броди (Brodie) [15], метод Штауденмайера (Staudenmaier) [16], метод Хоффмана (Hoffman) [17] и метод Хаммерса (Hummers) [18]. Последний метод наиболее часто используется для синтеза оксидов графита и обладает множеством модификаций. Возникает значительный интерес и к новым методам, кото-

рые отличаются большей экологичностью, например, методу Тоура (Tour) [19, 20].

Широко распространены работы, в которых оценивают влияние различных прекурсоров и параметров синтеза на свойства ОГ. Так, в [21] оценивали влияние формы и размера частиц графита, используемого для получения оксида графита по методу Хаммерса. Было установлено, что необходимое время окисления графита зависит от размера частиц графита и для порошковых образцов составляет 2 ч. Для повышения полноты окисления часто используют предварительную выдержку графита. Так, в [22] использовали обработку порошка графита в смеси  $H_2SO_4$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $P_2O_5$ . В работе [23] установили, что предварительная обработка микроволнами суспензии графит/вода позволяет добиться отношения С:О на уровне ~2, значительно интенсифицируя синтез оксида графита. Одним из важных реагентов для синтеза ОГ является  $H_2O_2$  и в работе [24] повышение объема пероксида водорода от 0 до 40 мл приводило к снижению содержания кислорода от 47.95 до 43.76 мас. % соответственно.

Использование  $H_2SO_4$  различной концентрации позволяет значительно увеличить степень

**Таблица 1.** Маркировка исследуемых образцов

Образец	Содержание льда, г	Отношение массы исходного графита к массе льда
GO	230	1 : 46
GO115	115	1 : 26
GO57	57.5	1 : 11.5
GOHP	–	–

окисленности материала, причем, согласно термическому анализу, большей окисленности можно достичь при концентрации 97% [25]. Другим важным реагентом в синтезе является вода, но часто при синтезе могут возникать микровзрывы и сильный перегрев, поэтому в некоторых работах воду заменяют на лед. Впервые лед вместо воды для синтеза ОГ по методу Хаммерса был использован в работе [26] для снижения перегрева системы, часто возникающего при добавлении воды. Исследования динамики синтеза оксида графита по модифицированному методу Хаммерса позволили сделать вывод, что сильное окисление возникает при добавлении льда в реакционную смесь, а также при добавлении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [27], поэтому управление двумя этими этапами позволяет получать оксиды графита высокой степени окисленности. Стоит отметить, что влияние количества льда, вводимого в реакционную смесь, практически не исследовали.

Классически в методе Хаммерса для синтеза ОГ используется вода [18]. В данной работе предлагается использовать лед вместо воды, поскольку этот подход обеспечивает наилучший гидролиз и проведение процесса при низких температурах, исключая перегрев реакционной смеси. Было изучено влияние различного содержания льда в реакционной смеси на фазовый состав, химический состав и концентрацию поверхностных функциональных групп в оксиде графита. Для оптимизации параметров синтеза в реакционную смесь вводился замороженный пероксид водорода.

Цель работы – установить влияние добавки льда в реакционную смесь на элементный состав, фазовый состав и концентрацию функциональных групп в оксиде графита.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследуемые образцы были получены из ниппельного мелкодисперсного графита с помощью модифицированного метода Хаммерса с различным содержанием льда в своем составе. Маркировка образцов представлена в табл. 1.

Порядок проведения синтеза представлен следующим образом. Графит (5 г) с размером частиц

менее 250 мкм помещался в колбу с 2.5 г нитрата натрия (ГОСТ 4168–79, ч.д.а.) и 115 мл серной кислоты (ГОСТ 14262–78, о.с.ч.; содержание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 93.5–95.6%). Суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин при 0°C (цвет суспензии – черный). По истечении 10 мин с начала процесса в смесь добавляли 15 г безводного перманганата калия (ГОСТ 20490–75) (цвет суспензии менялся на темно-зеленый, суспензия стала более вязкой). Далее смесь нагревали до 35°C и выдерживали в течение 30 мин. После этого смесь вливали в колбу со льдом различного количества, в соответствии с табл. 1, и оставляли на 30 мин, после чего добавляли 210 мл пероксида водорода (ГОСТ 10929–76, ч.д.а.; содержание H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 29–32%) (цвет полученной суспензии переходил в желто-коричневый). После выдержки смеси в течение 15 мин при комнатной температуре ее отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой до pH 7. Осадок сушили при 80°C в течение 16 ч.

С целью оптимизации метода синтеза оксида графита была исключена стадия добавления льда, при этом в реакционную смесь вводили замороженный пероксид водорода в количестве 287 г (образец GOHP). Полученную смесь выдерживали 45 мин при комнатной температуре (25 ± 1°C) с последующими стадиями фильтрации, промывки и сушки. Ранее в работах [26, 27] для получения оксидов графита тоже использовали лед, а не воду, которая изначально применялась в оригинальной методике, предложенной Хаммерсом (Hammers). Однако оценка влияния количества льда на получаемый оксид графита и его степень окисленности, включая количественный анализ содержания функциональных групп, не проводилась. Особенно оригинальным подходом является полное исключение льда или воды из синтеза, что и было реализовано в образце GOHP.

Полученные образцы исследовали с помощью различных физико-химических методов. Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенном анализатором для проведения энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) (Oxford Instruments). Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения (λ = 0.15406 нм). Доля атомов углерода в sp<sup>2</sup>-гибридизации в образце относительно чистого графита оценивали по степени графитации в соответствии с формулой Майера–Меринга [28]:

$$\gamma = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354},$$

где γ – количество атомов углерода в sp<sup>2</sup>-гибридизации в образце относительно чистого графита.

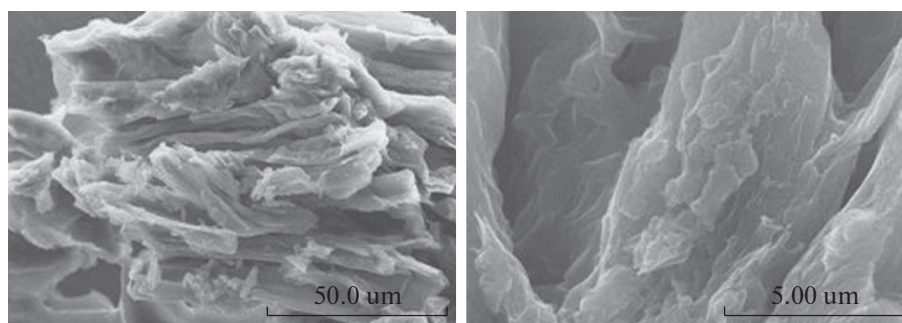


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии образца *GO*.

та,  $d_{002}$  – межплоскостное расстояние в материале, нм.

Качественный состав функциональных групп в оксидах графита оценивали с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИК-спектроскопия) на широкозонном инфракрасном спектрометре МИКРАН.

Титрование по методу Боэма (*Boehm titration method*) [29, 30] использовали для количественной оценки функциональных групп, присутствующих в материале. Для определения кислотности навеску углеродного материала (0.5 г) помещали в коническую колбу объемом 50 мл и заливали 40 мл соляной кислоты с концентрацией 0.05 моль-экв/л. После 1 ч встряхивания колб с помощью перемешивающего устройства *LS-120* (АО “ЛОИП”, Россия) и 20 ч выдерживания отбирали по 25 мл раствора и проводили титрование 0.1 моль-экв/л раствором гидроксида натрия с использованием титратора МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-111-1 (НПП “Семико”, Россия). При определении функциональных групп навеску углеродного материала (0.5 г) помещали в коническую колбу объемом 50 мл и заливали растворами  $\text{NaHCO}_3$  (определение карбоксильных групп),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (определение лактонных групп) и  $\text{NaOH}$  (определение фенольных групп) объемом 80–90 мл. Концентрации растворов до обработки материала составляли около 0.05 моль-экв/л. После 1 ч встряхивания и 20 ч выдерживания отбирали по 25 мл растворов

и проводили титрование с использованием 0.1 моль-экв/л раствора соляной кислоты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология образцов оксидов графита, полученных с использованием различных количеств льда, была практически одинаковой. РЭМ-микрофотографии образца *GO* показаны на рис. 1. Образец представлен частицами графита, форма которых в результате окисления очень сильно искажается. Поскольку для синтеза использовали порошок фракцией менее 250 мкм, то размер частиц менялся в сравнительно широких пределах, также учитывая тот факт, что в процессе интенсивного окисления частицы графита измельчались на более мелкие.

В табл. 2 показан элементный состав образцов, определенный по данным ЭДС. В большинстве своем образцы оксида графита включают в себя кислород и углерод. Также обнаружена сера, которая наблюдается во многих образцах оксидов графита, полученных различными методами [31]. В образцах содержатся следовые количества хлора, калия и марганца. Основным параметром, который оценивают по данным ЭДС, является отношение  $\text{C}:\text{O}$ , которое со значения 1.89 (*GO*) падало до 1.83 (*GO57*) при снижении количества льда. Таким образом, с повышением содержания льда в системе количество кислорода начинает постепенно снижаться.

Таблица 2. Элементный состав образцов оксидов графита

Образец	Содержание элемента, ат. %						C:O
	C	O	S	K	Mn	Cl	
Исходный графит	99.92	—	0.08	—	—	—	—
<i>GO</i>	64.35	34.04	1.51	0.28	—	—	1.89
<i>GO115</i>	63.02	34.30	2.43	0.14	0.11	—	1.84
<i>GO57</i>	63.30	34.38	2.01	0.10	0.05	0.16	1.83
<i>GOHP</i>	65.52	32.03	2.23	0.14	0.08	—	2.04

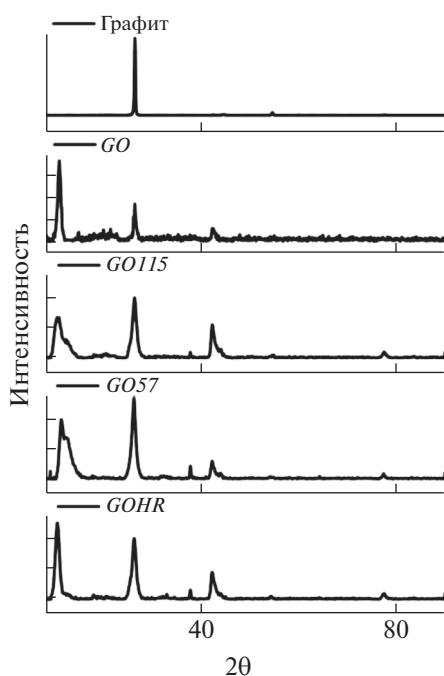


Рис. 2. Дифрактограммы образцов оксидов графита и исходного графита.

РФА-спектры образцов показаны на рис. 2. Исходный графит показывает присутствие характерного наиболее интенсивного 002 рефлекса и рефлексов 100 и 004 с низкой интенсивностью. При синтезе в области  $2\theta = 10\text{--}11^\circ$  появляется рефлекс 001, связанный с образованием оксида графита. Фаза графита присутствовала во всех образцах, что может быть связано с недостаточно полным окислением графита в силу его высокой упорядоченности.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) приведены в табл. 3, из которой видно, что межплоскостное расстояние  $d_{001}$  падает с увеличением количества льда,  $d_{002}$  снижается, что выражается в постепенном росте степени графитации материала. Добавление замороженного пероксида водорода вызывает снижение степени графитации до 69.8% и смещению рефлекса 001 до  $2\theta = 10.6263^\circ$  относительно  $2\theta = 11.0286^\circ$  (образец GO).

Согласно ИК-спектроскопии, все оксиды графита показывают практически одинаковый качественный состав функциональных групп (рис. 3). Полосы при 1060, 1186, 1226 и 1290  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям С–О, О–Н (в фенольных группах), С–О (в эпоксидах) и С–ОН деформационным колебаниям соответственно [32]. Полоса при 1720  $\text{cm}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям С=О связей в карбоксильных или карбонильных группах [33].

В табл. 4 приведены результаты титрования по методу Боэма. В базовом образце GO, который был получен при добавлении 230 г льда, содержались преимущественно карбоксильные и лактонные группы (0.67 и 0.86 ммоль/г соответственно). При этом содержание фенольных групп остается сравнительно низким. Содержание карбоксильных групп – несколько выше, чем у образца ОГ, полученного по методу Хаммерса, а содержание фенольных и лактонных групп было сравнительно близким [34]. Стоит отметить, что по данным титрования по методу Боэма большинство оксидов графита, полученных по методу Хаммерса и его модификациям, показали повышенное содержание карбоксильных групп по отношению к лактонным и фенольным [35]. Можно отметить, что для модифицированных методик, близких к оригинальному методу Хаммерса, содержание функциональных групп изменяется в ряду карбоксильные > лактонные > фенольные групп [36].

При снижении количества льда в 2 раза содержание функциональных групп перераспределялось. Например, концентрация лактонных групп падала до 0.29 ммоль/г, при этом концентрация карбоксильных групп возрастала в 2 раза, а фенольных – увеличивалась более существенно: с 0.08 до 1.47 ммоль/г. Еще более сильное снижение количества льда до 57.5 г приводило к небольшому повышению концентрации карбоксильных групп и лактонных групп, но концентрация фенольных групп возрастала сильнее. Содержание карбоксильных групп у образца GO57 приближалось к значениям, полученным для оксида графена в работе [37]. Таким образом, при повышении содержания льда в реакционной смеси концентрация фенольных групп падает и достигает ми-

Таблица 3. Результаты РФА

Образец	Положение пика 001, $2\theta^\circ$	Межплоскостное расстояние $d_{001}$ , Å	Межплоскостное расстояние $d_{002}$ , Å	Степень графитации $\gamma$ , %
Исходный графит	—	—	3.35490	98.9
GO	11.0286	8.016	3.36133	91.5
GO115	10.8062	8.201	3.38195	67.5
GO57	10.7248	8.263	3.38539	63.5
GOHR	10.6263	8.319	3.37994	69.8

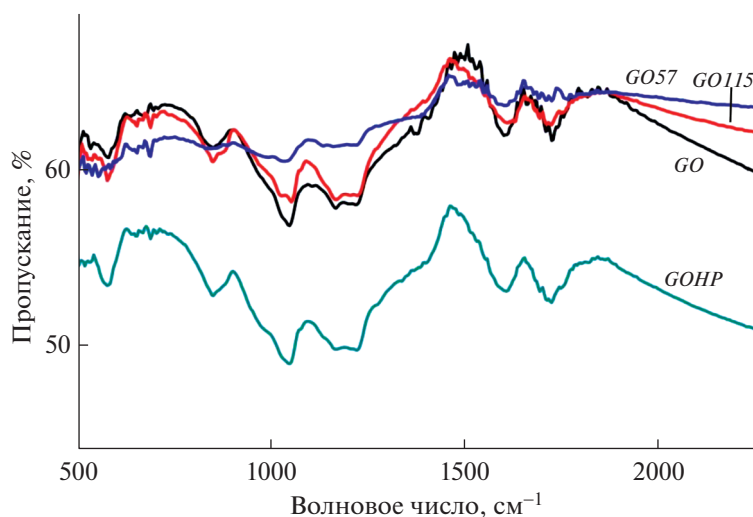


Рис. 3. Фурье-ИК-спектр образцов оксидов графита.

нимального значения при количестве льда 230 г. Аналогичная зависимость наблюдается и для карбоксильных групп, содержание которых снизилось с 1.45 до 0.67 ммоль/г при повышении количества льда с 57.5 до 230 г. Интересно, что, с одной стороны, можно рассматривать снижение количества льда как аналог термического низкотемпературного восстановления оксида графита, которое было проведено в [34] и представляло собой мягкое восстановление оксида графита нагреванием, при котором соотношение С:О возросло, но крайне незначительно. При таком воздействии снижалась концентрация всех видов групп вне зависимости от диапазона температур термического восстановления (100–200°C). С другой стороны, снижение содержания льда в свою очередь приводит к росту концентрации фенольных групп, поэтому в нашем случае не совсем уместно считать, что снижение содержания льда вызывает только восстановление ОГ, а это скорее перераспределение концентрации в сторону увеличения содержания фенольных групп.

Если оценить общее содержание функциональных групп по приведенным данным титрова-

ния, то при повышении количества льда в реакционной смеси их суммарная концентрация падает. Это хорошо согласуется с данными степени графитации, которая вырастает с 63.5% (образец GO57) до 91.5% (образец GO). Повышение содержания функциональных групп вызывает разрыв связей в полициклических структурах графита, вызывая тем самым снижение доли атомов углерода в  $sp^2$ -гибридизации.

Во многих работах отмечают, что добавление воды в синтезе по методу Хаммера приводит к образованию, главным образом, фенольных и эпоксидных групп [38]. При этом трансформация эпоксидных групп в фенольные происходит с повышением окисленности графеновых слоев [39]. В данном случае степень окисленности графита до добавления льда была одинаковой.

Также считается, что Mn(VII) восстанавливается водой с образованием  $MnO_2$  [40], что оказывает ослабляющее воздействие на процесс окисления, но в нашей работе не было зафиксировано значительного изменения концентрации марганца в образцах при использовании различных ко-

Таблица 4. Концентрации функциональных групп, определенные титрованием по методу Боэма

Образец	Содержание, ммоль/г			
	кислотность	карбоксильные группы	лактонные группы	фенольные группы
Исходный графит	—	—	—	—
GO	2.34	3.04	0.84	0.59
GO115	2.52	1.13	0.29	1.47
GO57	1.32	1.45	0.67	2.24
GOHP	1.85	1.42	0.28	1.45

личеств льда. Если рассматривать влияние льда на функциональные группы в оксиде графита, то его основная роль может заключаться в гидролизе интеркалированных соединений графита, которые образуются в процессе синтеза, и разбавлении реакционной смеси. Низкое содержание льда приводит к повышенному содержанию фенольных групп относительно всех остальных, в то время как постепенное его добавление в систему вызывает рост содержания карбоксильных групп. Стоит отметить, что вода, вводимая в реакционную смесь в виде льда, не является последним реагентом при синтезе ОГ, поскольку после нее добавляется пероксид водорода, который обеспечивает дополнительное окисление ОГ [27]. Исходя из методики эксперимента, количество пероксида водорода не менялось при изменении добавки льда в реакционную смесь, поэтому вклад воды можно оценить в проведенных экспериментах. Повышенное содержание карбоксильных групп при добавлении большого количества льда можно связать с разогревом системы, вызванным постепенным разбавлением серной кислоты большим объемом воды. Такой преимущественно карбоксилированный материал (оксид графена) был получен в работе [38] при повышении температуры системы (метод Хаммерса) в условиях добавления большого количества воды.

Отдельным аспектом, который заслуживает внимания, является возможность использования замороженного пероксида водорода для добавления вместо льда и жидкого  $H_2O_2$ . Если сравнивать образец *GO* с *GOHP*, то использование замороженного пероксида водорода приводило к снижению концентрации карбоксильных групп примерно в 2 раза, а концентрация лактонных групп снизилась до 0.28 ммоль/г, в то время как концентрация фенольных групп возрасла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при повышении содержания льда в реакционной смеси концентрация фенольных и карбоксильных групп падает и принимает свое минимальное значение при отношении массы исходного графита к массе льда, равном 1 : 46. Снижение содержания льда в реакционной смеси при синтезе ОГ с использованием модифицированного метода Хаммерса приводит к повышению степени окисленности оксидов графита. Введение замороженного  $H_2O_2$  в реакционную смесь приводит к снижению концентрации карбоксильных и лактонных групп, но концентрация фенольных групп при этом возрастает.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jankovský O., Hrdličková Kučková Š., Pumera M., Šimek P., Sedmidubský D., Sofer Z. // *New J. Chem.* 2014. V. 38. № 12. P. 5700.
2. Cerveny S., Barroso-Bujans F., Alegria Á., Colmenero J. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 6. P. 2604.
3. Lv W., Tang D.M., He Y.B., You C.H., Shi Z.Q., Chen X.C., Chen C.M., Hou P.X., Liu C., Yang Q.H. // *ACS Nano.* 2009. V. 3, № 11. P. 3730.
4. Ghosh R., Midya A., Santra S., Ray S.K., Guha P.K. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5. № 15. P. 7599.
5. Wang G., Zhang J., Hou S., Zhang W., Zhou J., Zhao Z. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 208. P. 47.
6. Bannov A.G., Prášek J., Jašek O., Zajíčková L. // *Sensors (Switzerland).* 2017. V. 17. № 2. no 320.
7. Bannov A.G., Prášek J., Jašek O., Shibaev A.A., Zajíčková L. // *Proc.Eng.* 2016. V. 168. P. 231.
8. Liu B., Sun H., Peng T., Yang J., Ren Y., Ma J., Tang G., Wang L., Huang S. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 503. № 144312.
9. Muthoosamy K., Manickam S. // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 39. P. 478.
10. Serebych M., Bandosz T.J. // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 8. P. 5491.
11. Romanchuk A.Y., Kuzenkova A.S., Slesarev A.S., Tour J.M., Kalmykov S.N. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2016. V. 34. № 7. P. 594.
12. Zhou Y., Chu F., Qiu S., Guo W., Zhang S., Xu Z., Hu W., Hu Y. // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 399 № 123015.
13. Tang H., Liu Y., Li B., Zhu L., Tang Y. // *Polym. Sci. - Ser. A.* 2020. V. 62. № 3. P. 272.
14. Park C., Johnston A.S., Kweon H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. № 137:e49149.
15. Brodie B.C. // *Philos. Trans. R. Soc. London.* 1859. V. 149. № 9. P. 249.
16. Staudenmaier L. // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1898. V. 31. № 2. P. 1481.
17. Klímová K., Pumera M., Luxa J., Jankovský O., Sedmidubský D., Matějčková S., Sofer Z. // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. № 42. P. 24203.
18. William J., Hummers S., Offeman R.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
19. Dimiev A.M., Tour J.M. // *ACS Nano.* 2014. V. 8. № 3. P. 3060.
20. Chua C.K., Sofer Z., Pumera M. // *Chem. - A Eur. J.* 2012. V. 18. № 42. P. 13453.
21. Saadat S., Mansoor S., Kazeminezhad F.I. // *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 2017. V. 2. № 4. P. 470.
22. Kovtyukhova N.I. // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. № 3. P. 771.
23. Ibarra-Hernández A., Vega-Rios A., Osuna V. // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. № 2. no 106.
24. Yoo M.J., Park H.B. // *Carbon N. Y.* 2019. V. 141. P. 512.
25. Dimiev A.M., Shukhina K., Khannanov A. // *Carbon N. Y.* 2020. V. 166. P. 1.
26. Bannov A.G., Timofeeva A.A., Shinkarev V.V., Dyukova K.D., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Yusin S.I. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2014. V. 50. P. 183.

27. *Bannov A.G., Manakhov A., Shibaev A.A., Ukhina A.V., Polčák J., Maksimovskii E.A.* // *Thermochim. Acta.* 2018. V. 663. P. 165.
28. *Maire J., Mering J.* // *Chemistry and Physics of Carbon.* 1970. V. 6 P. 125.
29. *Schönherr J., Buchheim J.R., Scholz P., and Adelhelm P.* // *C. MDPI AG,* 2018. V. 4. № 2. P. 21.
30. *Oickle A.M., Goertzen S.L., Hopper K.R., Abdalla Y.O., Andreas H.A.* // *Carbon N. Y.* 2010. V. 48. № 12. P. 3313.
31. *Jankovský O., Nováček M., Luxa J., Sedmidubský D., Boháčová M., Pumera M., Sofer Z.* // *Chem. - A Eur. J.* 2017. V. 23. № 26. P. 6432.
32. *Szabó T., Berkesi O., Forgó P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dékány I.* // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 11. P. 2740.
33. *Cataldo F.* // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures.* 2003. V. 11. № 1. P. 1.
34. *Geng L., Wu S., Zou Y., Jia M., Zhang W., Yan W., Liu G.* // *J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc.* 2014. V. 421. P. 71.
35. *Nekahi A., Marashi S.P.H., Haghshenas Fatmesari D.* // *Bull. Mater. Sci.* 2015. V. 38. № 7. P. 1717.
36. *Chang S., Lin K.Y.A., Lu C.* // *Sep. Purif. Technol.* 2014. V. 99. P. 456.
37. *Toral-Sánchez E., Ascacio Valdés J.A., Aguilar C.N., Cervantes F.J., Rangel-Mendez J.R.* // *Carbon N. Y.* 2016. V. 99. P. 456.
38. *Chen J., Zhang Y., Zhang M., Yao B., Li Y., Huang L., Li C., Shi G.* // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 3. P. 1874.
39. *Boukhvalov D.W.* // *J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 118. P. 27594.
40. *Cheney M.A., Bhowmik P.K., Moriuchi S., Birkner N.R., Hodge V.F., Elkouz S.E.* // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2007. V. 307. P. 62.