

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ  
И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 677.494.745.32

УГЛЕРОДНЫЙ НАНОВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ  
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АН–МА–ИК ДЛЯ ЭЛЕКТРОДА  
БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2020 г. Т. Х. Тенчурин<sup>1,\*</sup>, П. В. Дмитрияков<sup>1</sup>, Р. А. Камышинский<sup>1</sup>,  
С. Н. Малахов<sup>1</sup>, Н. К. Чумаков<sup>1</sup>, М. В. Вишневская<sup>1</sup>, Д. Р. Стрельцов<sup>1,3</sup>,  
Д. Н. Черненко<sup>2</sup>, Д. Б. Вербец<sup>2</sup>, А. И. Бузин<sup>3,1</sup>, С. Н. Чвалун<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup> АО “Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита (“НИИГрафит”),  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

\*E-mail: [tenchurin.timur@mail.ru](mailto:tenchurin.timur@mail.ru)

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

После доработки 20.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

В качестве электропроводящего материала, подходящего для изготовления биотопливных элементов (БТЭ), исследованы нановолокна, полученные методом электроформования из раствора высокомолекулярного сополимера акрилонитрила с метилметакрилатом и итаконовой кислотой. Для увеличения электропроводности проведены их последовательная окислительная термостабилизация на воздухе и высокотемпературная обработка в вакууме при различных температурах 1500, 2300–2550°C. Структура изготовленных материалов исследована различными способами, в том числе методами ИК- и Рамановской спектроскопии. В результате проведенных исследований удалось подобрать режимы температурной обработки, позволяющие получать волокнистые материалы с приемлемой степенью дефектности и достаточной для использования в микробных БТЭ электропроводимостью.

DOI: 10.1134/S1992722320010094

## ВВЕДЕНИЕ

Идея использовать микроорганизмы в качестве катализаторов расщепления органических веществ возникла в 1911 г. [1]. Однако существенное развитие данной концепции началось только с конца прошлого века. Так же, как любой обычный топливный элемент, биотопливный элемент (БТЭ) включает в себя два электрода, анод и катод, из них один или оба являются биоэлектродами и содержат биокатализатор. Потребляя субстрат (топливо), биокатализатор анода выделяет электроны, которые участвуют в восстановлении деполяризатора (молекула кислорода соединяется с электроном и пришедшим протоном, образуя воду) на поверхности катода. Комплекс электрохимических реакций в БТЭ зависит от взаимодействия биокатализатора с электродами, медиаторами, диффузии субстрата и продуктов его трансформации. При формировании БТЭ на основе иммобилизованных клеток микроорганизмов или ферментов важен выбор носителя – материала электрода.

В качестве материала для электрода в основном используют графит, металлы, углеродные нановолокна, нанотрубки и графен. К анодным материалам предъявляют следующие требования: высокая электропроводность, высокая удельная площадь поверхности, коррозионная стойкость и низкая стоимость [2, 3]. В табл. 1 представлены данные по этим параметрам для ряда наиболее часто обсуждаемых материалов для анодов БТЭ. Для имплантируемых ферментных БТЭ стоимость материалов имеет меньшее значение, чем для других типов БТЭ, так как речь идет о небольших устройствах, которые генерируют десятки или сотни микроватт. В то же время для микробных топливных элементов, которые должны работать в условиях сточных вод различных видов, стоимость электродов становится критическим параметром в связи с тем, что от таких устройств ждут больших мощностей – от милливатта до киловатта в зависимости от области применения [18, 19]. Как видно из табл. 1, при соизмеримой электропроводности углеродные нановолокна имеют существенно бóльшую удельную поверх-

**Таблица 1.** Сравнение различных типов материалов для анодов биотопливных элементов

| Материал                          | Электропроводность, См/м при $t = 20^\circ\text{C}$ | Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$ | Коррозионная стойкость в воде | Стоимость, \$/1 кг  | Литература |
|-----------------------------------|---|---|-------------------------------|---------------------|------------|
| Графит                            | $3.3 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^5$                     | 17–92   | +                             | 0.7–1.8             | [4–7]      |
| Платина                           | $9.43 \cdot 10^6$                                   |   | +                             | $\sim 3 \cdot 10^4$ | [8]        |
| Углеродные нановолокна            | $5.5 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^4$                     | >1000   | +                             | <11                 | [9–13]     |
| Одностенные углеродные нанотрубки | $10^6 - 10^7$                                       | >1000   | +                             | $\sim 10^6$         | [14]       |
| Графен                            | $6 \cdot 10^4$                                      | >3000   | +                             | $\sim 10^6$         | [15–17]    |

ность по сравнению с графитом. При этом стоимость нановолокон остается на приемлемом для массового производства уровне. Остальные материалы, представленные в табл. 1, обладают существенно большей стоимостью, что делает их применение в микробных БТЭ экономически неоправданным.

Ключевой стадией производства углеродных волокнистых материалов (УВМ), определяющей его эксплуатационные свойства, является окислительная термостабилизация или термическое окисление [20]. Хотя интенсивные исследования термостабилизации полиакрилонитрила (ПАН) в воздушной среде проводятся с начала 1950-х годов, механизм данного процесса до сих пор остается не ясным, так как данный процесс состоит из ряда последовательных и одновременных реакций окисления, циклизации, дегидрирования, ароматизации и образования поперечных межмолекулярных связей [21, 22]. Процесс термического окисления ПАН, полученного формованием в электрическом поле, также недостаточно изучен. Целью данной работы является исследование физико-химических превращений, протекающих в процессе термического окисления и графитации ПАН волокнистого материала, с целью получения на его основе анода для биотопливного элемента.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Получение ПАН волокнистых материалов методом электроформования.* Для изготовления волокнистых материалов использовали сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом и итаконовой кислотой (АК–МА–ИК) (92:5:3), со средней молекулярной массой  $M_w = 5.8 \times 10^5$  г/моль, значением полидисперсности  $M_w/M_n = 3.3$  и характеристической вязкостью  $[\eta] = 3.8$  дл/г. Для приготовления формовочных растворов концентрацией 6% использовали N,N-диметилформамид (ДМФА), (производитель ООО “Компонент-Реактив”).

Нетканые волокнистые материалы получали методом электроформования при параметрах,

обеспечивающих устойчивый процесс формования волокон, комнатной температуре и относительной влажности воздуха от 30 до 35%. В качестве приемного электрода использовали заземленный металлический цилиндр диаметром 70 мм, вращающийся с низкой скоростью 20 об./мин. При получении волокон соблюдали следующие условия: формование проводили при напряжении 20 кВ, межэлектродном расстоянии 20 см и объемном расходе 1.2 мл/ч.

*Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).* Морфологию поверхности нетканых волокнистых материалов изучали с помощью сканирующей электронно-ионного микроскопа Versa 3D DualBeam (FEI, США) в режиме высокого вакуума с использованием ИСЕ-детектора вторичных электронов. Для определения среднего диаметра волокна измеряли не менее 100 волокон, с помощью программы Scope Photo Image Software (ScopeTek, Китай).

*Проведение температурной обработки волокнистых материалов на основе ПАН.* Первую стадию температурной обработки материалов проводили в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 235 до 270°C при ступенчатом подъеме температуры (табл. 2).

Вторую стадию высокотемпературной обработки (ВТО) осуществляли в вакууме при различных температурах 1500, 2300–2550°C (табл. 3). Скорость подъема температуры составляла 10–11°C/мин.

*Термогравиметрический анализ (ТГА).* ТГА-измерения проводили на приборе PerkinElmer Pyris1TGA со скоростью нагрева 1°C/мин в потоке воздуха с постоянным расходом 100 мл/мин.

*Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).* ДСК-измерения проводили при помощи калориметра Mettler DSC-30 с использованием стандартных алюминиевых чашек объемом 40 мкл. Измерения проводили со скоростью нагрева 1°C/мин в потоке воздуха с постоянным расходом 100 мл/мин. Массу образцов определяли на микровесах Mettler M3 ( $10^{-6}$  г).

**Таблица 2.** Зависимость плотности и степени циклизации волокнистых материалов в зависимости от режима окислительной термостабилизации

| Режим окислительной термостабилизации | Температура, °С | Время изотермического нагрева, мин | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Доля непрореагировавших нитрильных групп |
|---------------------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| 1                                     | 235             | 25                                 | 1.359<br>1.458               | 0.225                                    |
|                                       | 250             | 40                                 |                              |  |
|                                       | 270             | 31                                 |                              |  |
| 2                                     | 235             | 30                                 | 1.408                        | 0.286                                    |
|                                       | 250             | 60                                 |                              |  |
|                                       | 270             | 10                                 |                              |  |
| 3                                     | 235             | 64                                 | 1.395                        | 0.223                                    |
|                                       | 250             | 55                                 |                              |  |
|                                       | 270             | 6                                  |                              |  |

**Таблица 3.** Зависимость свойств графитированных волокнистых материалов от режима температурной обработки

| Режим ВТО | Режим окислительной термостабилизации | Температура ВТО, °С | Плотность, г/см <sup>3</sup> | ID/IG       |
|-----------|---------------------------------------|---------------------|------------------------------|-------------|
| 1         | 3                                     | 1500                | 1.525                        | 2.11 ± 0.26 |
| 2         | 1                                     | 2300                | 1.624                        | 0.59 ± 0.07 |
| 3         | 2                                     | 2550                | 1.660                        | 0.5 ± 0.3   |
|           | 3                                     | 2550                | 1.850                        | 1.05 ± 0.09 |

*ИК-фурье-спектроскопия.* ИК-спектры получали на приборе Thermo Scientific Nicolet iS5 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения iD5 ATR (алмаз, разрешение 4 см<sup>-1</sup>, 32 скана) в диапазоне 550–4000 см<sup>-1</sup>. Долю непрореагировавших нитрильных групп определяли по уравнению [23]:

$$\varphi_{CN} = \frac{A_{2240}}{A_{2240} + f \cdot A_{1590}},$$

где  $A_{2240}$  – интенсивность полосы поглощения нитрильных групп (–C≡N),  $A_{1590}$  – интенсивность полосы поглощения иминных групп (–C=N–),  $f$  – соотношение коэффициентов молярного поглощения данных групп, равное 0.29 [24].

*Определение плотности волокнистых материалов.* Плотность определяли с помощью градиентных колонок, состоящих из смеси толуола ( $d = 0.866$  г/см<sup>3</sup>), тетрахлорида углерода ( $d = 1.585$  г/см<sup>3</sup>) и дибромэтана с плотностью 2.18 (г/см<sup>3</sup>) при 25°С. Для исследования ПАН-прекурсора, окисленных волокон и графитированных УВМ использовали колонки с градиентами 1.10–1.33, 1.30–1.50 и 1.54–1.84 г/см<sup>3</sup>.

*Рамановская спектроскопия.* Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (конфокальная рамановская микроскопия) была ре-

ализована на базе измерительного комплекса Интегра Спектра (НТ-МДТ, Россия). Спектры рассеяния света в диапазоне рамановских сдвигов от 600 до 2000 см<sup>-1</sup> регистрировали охлаждаемой ПЗС-камерой при возбуждении аргоновым лазером с длиной волны 488 нм. Лазерный луч на образце фокусировали с помощью ×100 объектива Olympus UPlanFL с числовой апертурой NA = 0.95.

*Определение удельного сопротивления графитированных волокнистых материалов.* Удельное сопротивление углеродного материала, полученного в результате графитизации ПАН-волокон, измеряли четырехконтактным методом в стандартной геометрии и в геометрии Ван дер Пау.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

*Исследование химических превращений ПАН-волокнистого материала.* Из приведенных графиков ТГА и ДСК на рис. 1 видно, что с ростом температуры происходят химические превращения полимера, сопровождающиеся потерями массы и выделением теплоты. На кривых ТГА можно выделить две различные области: с низкой скоростью протекания деструкции в области температур от 50 до 250°С (потери массы – 5%); с высокой скоростью деструкции в области температур выше

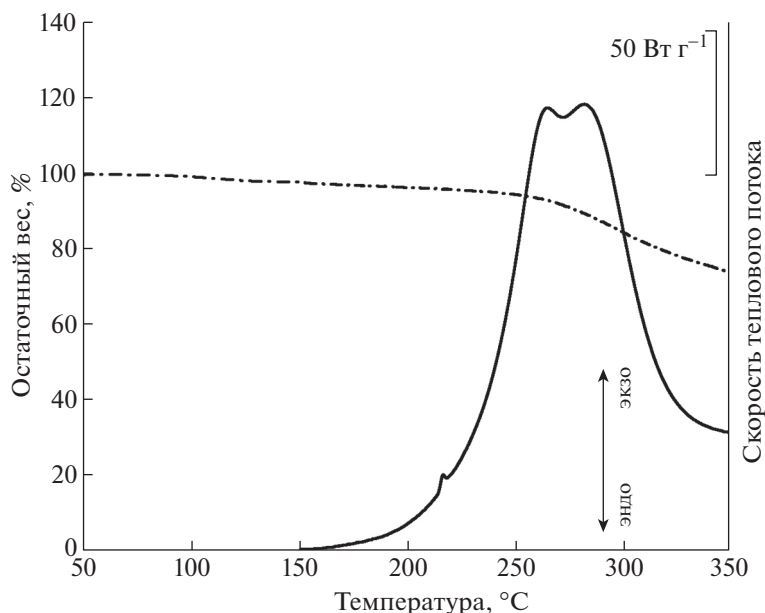


Рис. 1. Кривые ТГА и ДСК образцов ПАН-волокнистого материала при их нагреве до 350° в воздушной среде.

250°C (потери массы – 21%). Причем область с высокой скоростью деструкции совпадает с температурным диапазоном максимального выделения тепла. На кривой ДСК наблюдается бимодальный экзотермический пик с максимумами при температуре 265 и 282°C, что указывает на составной характер экзотермического эффекта вследствие последовательного протекания реакции циклизации нитрильных групп и окислительной деструкции макромолекулы ПАН [25]. На основе полученных результатов был выбран

температурный диапазон термического окисления ПАН-прекурсора (табл. 2).

*Исследование морфологии ПАН-волокнистых материалов в процессе температурной обработки.* На рис. 2 представлены микрофотографии волокнистого материала на основе ПАН, полученного методом электроформования. Как видно, при низкой скорости вращения осадительного электрода ориентация волокон отсутствует.

Полученные изображения показывают, что изготовленный образец обладает нановолоконной структурой, не имеющей дефектов в виде капель и “груш”. Форма поперечного сечения изготовленных волокон близка к круглой.

Как видно из рис. 3, после окислительной термостабилизации существенного уменьшения диаметра исходных волокон не наблюдается.

На рис. 4 представлены микрофотографии ПАН-волокнистых материалов, изготовленных после ВТО в диапазоне от 1500 до 2550°C. Из представленных результатов видно, что, несмотря на наличие в материале дефектов в виде обрывков волокон, в целом в процессе температурной обработки волокнистая структура сохраняется. При этом наблюдается снижение исходного диаметра волокон примерно на 50%.

*Исследование химической структуры термообработанного полиакрилонитрила.* На рис. 5 представлены спектры исходного ПАН-волокнистого материала. Исходный ПАН характеризуется следующими полосами поглощения: пиком при 2242 см<sup>-1</sup>, относящимся к валентным колебаниям связи в нитрильных группах –C≡N; пиками в ин-

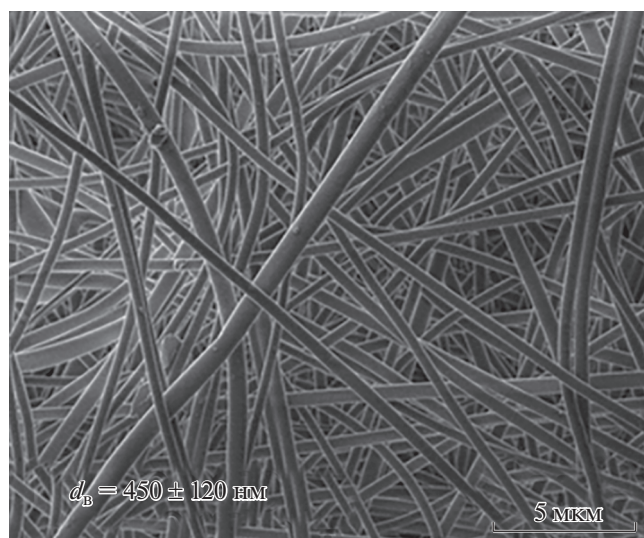


Рис. 2. Микрофотография волокнистого материала, полученного из 6%-ного раствора ПАН/ДМФА:  $d_b = 450 \pm 120$  нм.



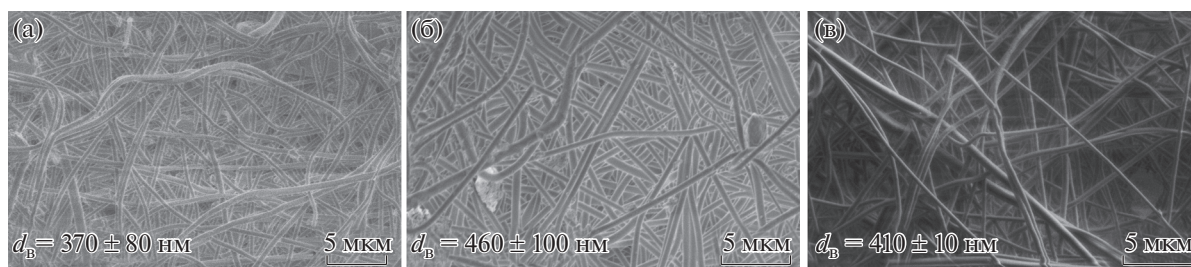


Рис. 3. Микрофотографии ПАН волокнистых материалов после окислительной термостабилизации, проведенной по режиму 1 (а), 2 (б), 3 (в).

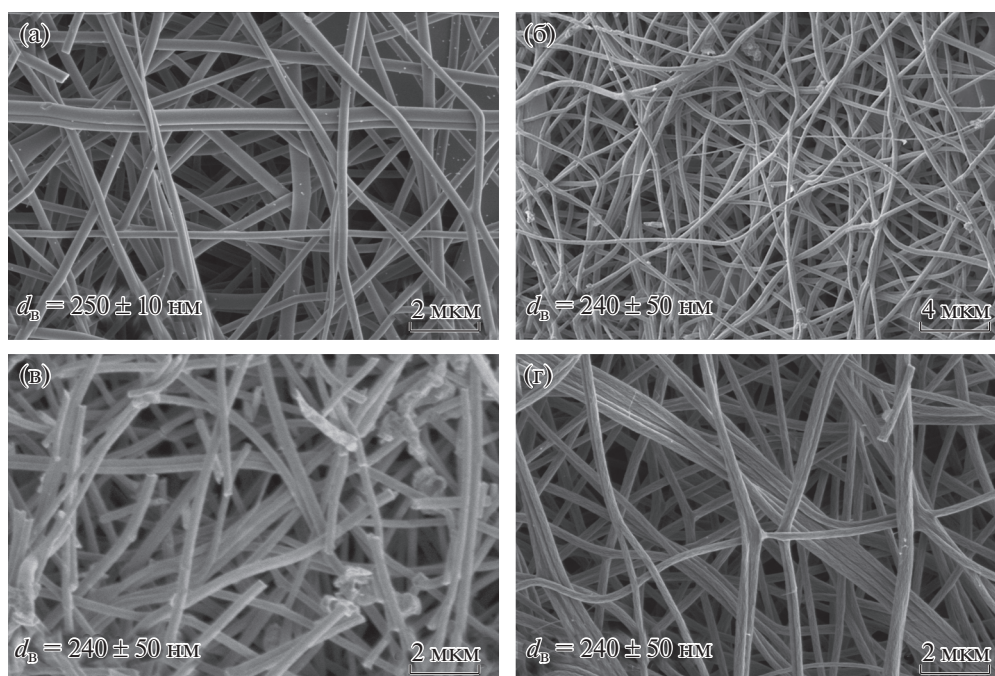


Рис. 4. Микрофотографии волокнистых материалов, графитированных по режиму 1 (а), 2 (б), 3.2 (в), 3.3 (г).

тервале  $2920\text{--}2930$  и  $2850\text{--}2863\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям метиленовых групп  $\text{—CH}_2$ , а также пиком при  $1452\text{ см}^{-1}$ , относящимся к деформационному колебанию связи в той же группе [26]. Полосы в областях  $1380\text{--}1350$  и  $1270\text{--}1220\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям связей в алифатических  $\text{CH}$ -группах [27]. Для определения метилакрилата можно использовать полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы при  $1730\text{ см}^{-1}$ , и ряд полос, соответствующих антисимметричным колебаниям связей  $\text{C—C(=O)—O}$  и  $\text{O—C—C}$  в сложных эфирах в области  $1300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ . Определение итаконовой кислоты можно проводить по полосам поглощения при  $1670\text{ см}^{-1}$  (колебания карбонила в ненасыщенных карбоновых кислотах, частота колебаний которого понижается при

наличии внутри- и межмолекулярной водородной связи), а также по деформационным колебаниям  $\text{OH—}$  при  $1452\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{—C—O—}$  ( $1320\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{R—OH}$  ( $750\text{ см}^{-1}$ ) групп [28].

Окислительную термостабилизацию образцов проводили ступенчато в воздушной среде (табл. 2). Этот процесс сопровождается протеканием химических реакций циклизации, дегидрогенизации, ароматизации и окисления [29]. Результаты исследований химической структуры термообработанных волокнистых материалов представлены на рис. 5 и в табл. 2.

В ИК-спектре термоокисленных образцов обнаружены новые полосы: уширенная полоса  $2160\text{--}2270\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям различных нитрильных групп (непрореагировавшей нитрильной группе при  $2242\text{ см}^{-1}$ , сопряженной нитрильной группе при  $2210\text{ см}^{-1}$  и

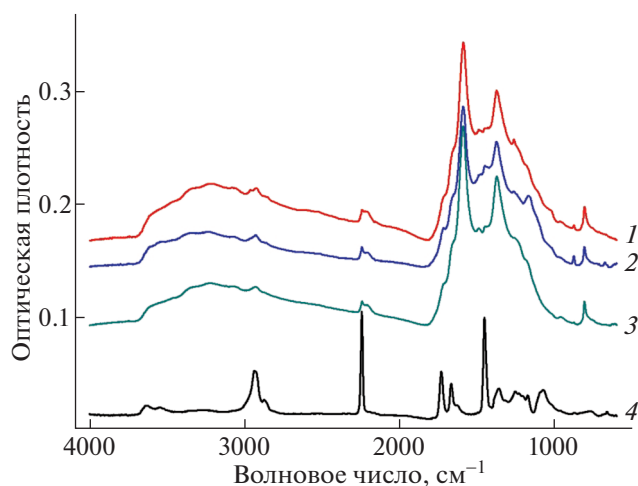


Рис. 5. ИК-спектры исходного (4) и термостабилизированных по режиму 1–3 волоконистых материалов.

нитрильной группе в  $\beta$ -аминонитриле при  $2190\text{ см}^{-1}$  [30], а также набор широких перекрывающихся полос в области  $800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ . Полоса в интервале  $785\text{--}805\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к образованию триазинов с различными заместителями, а также валентным колебаниям атомов водорода при связи  $\text{C}=\text{C}$  [26, 31], полоса в интервале  $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  – к группе  $\text{C}=\text{O}$ , полоса  $1370\text{ см}^{-1}$  состоит из нескольких широких перекрывающихся линий, относящихся к колебаниям  $\text{C}-\text{H}$ ,

$\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H}$ -групп в ароматических кольцах, полоса в области  $1750\text{--}1520\text{ см}^{-1}$  – к комбинационному эффекту колебаний групп  $-\text{C}=\text{N}-$  ( $\sim 1590\text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{C}=\text{C}-$  ( $\sim 1620\text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{C}=\text{O}$  ( $\sim 1660\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ ), полоса  $1715\text{ см}^{-1}$  – к колебаниям карбонильных групп в гидронафтиридине [32, 33]. В области  $\sim 3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре термоокисленных образцов также наблюдается очень широкая полоса, которая характеризует присутствие валентных колебаний  $\text{NH}_2$ -групп. Все перечисленные выше изменения свидетельствуют о прохождении процессов циклизации и дегидрирования в волокне и превращении линейных макромолекул ПАН в “ladder” – цепные, многосвязные структуры [23].

Как было показано ранее [25], в процессе окислительной термостабилизации сополимеров АН–МА–ИК с высоким содержанием метилметакрилата практически синхронно протекают реакции циклизации, дегидрирования и окисления (рис. 6).

Вместе с тем с увеличением времени термической обработки существует вероятность переокисления волокнистого материала. Вследствие этого (рис. 7) может быть подавлена реакция сшивки молекулярных цепей ПАН, что приведет в дальнейшем к возникновению дефектов в турбоэлектронной структуре УВМ. О процессе переокисления волокнистого материала могут свидетельствовать его высокая плотность и увеличение

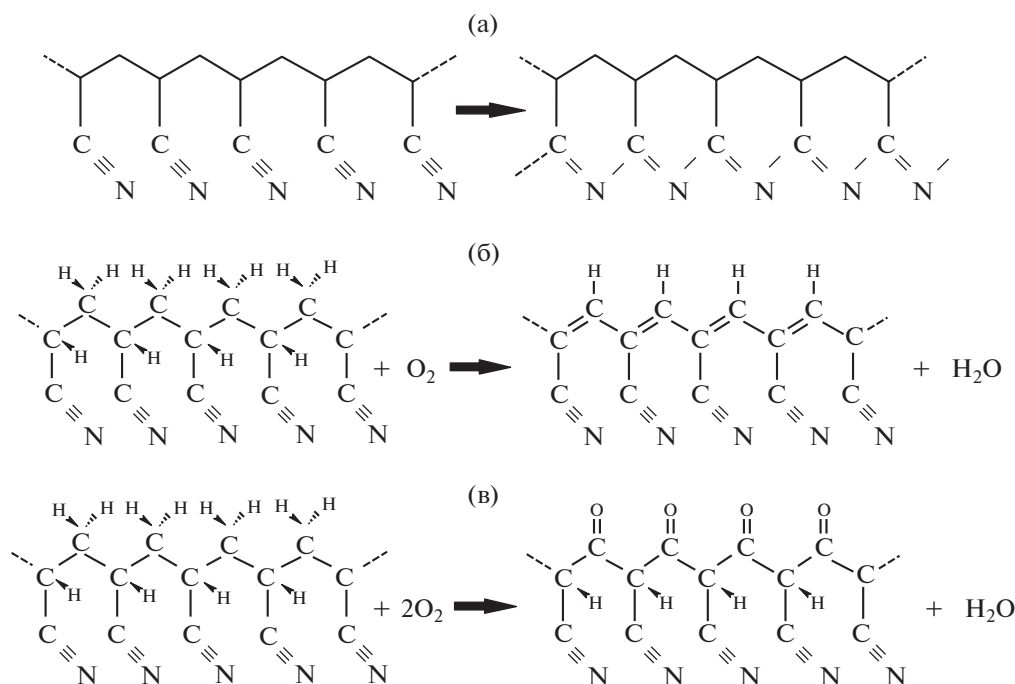


Рис. 6. Схемы реакций циклизации (а), дегидрирования (б) и окисления (в), протекающих при нагреве образцов ПАН в атмосфере воздуха в диапазоне температур от  $235$  до  $270^\circ\text{C}$ .

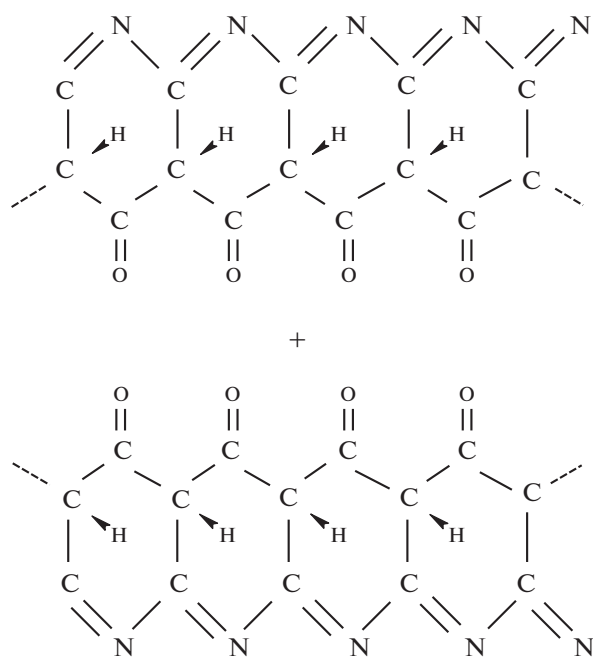


Рис. 7. Подавление реакционной способности циклизованного ПАН вследствие его переокисления.

интенсивности С=О-групп. Однако, несмотря на возрастание плотности образцов в процессе термической обработки с 1.207 до 1.359–1.458 (табл. 2),

различий в их ИК-спектрах, свидетельствующих о различной степени окисления материалов, обнаружить не удалось. Другим важным параметром, свидетельствующим о протекании химического превращения макромолекул ПАН, является степень циклизации нитрильных групп. Как видно из табл. 2, доли непрореагировавших нитрильных групп образцов, термостабилизированных по режиму 1–3, не значительно отличаются друг от друга. Таким образом, в данном случае величина плотности волокон связана не столько с конверсией непрореагировавших нитрильных групп и степенью окисления, сколько с уменьшением величины удельного объема сегмента цепи вследствие протекания процессов компактизации и деструкции [34]. Поэтому образцы, термостабилизированные по режиму 1, имеют более высокую плотность по сравнению с образцами, термостабилизированными по режимам 2 и 3.

Графитацию волокон проводили в вакууме при различных температурах 1500–2550°C (табл. 3). Для анализа микроструктуры полученных материалов использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) (рис. 8). В зависимости от аллотропной модификации углерода в КР-спектре углеродных материалов можно наблюдать две характерные моды: *G* (1500–1600 см<sup>-1</sup>), которая относится к

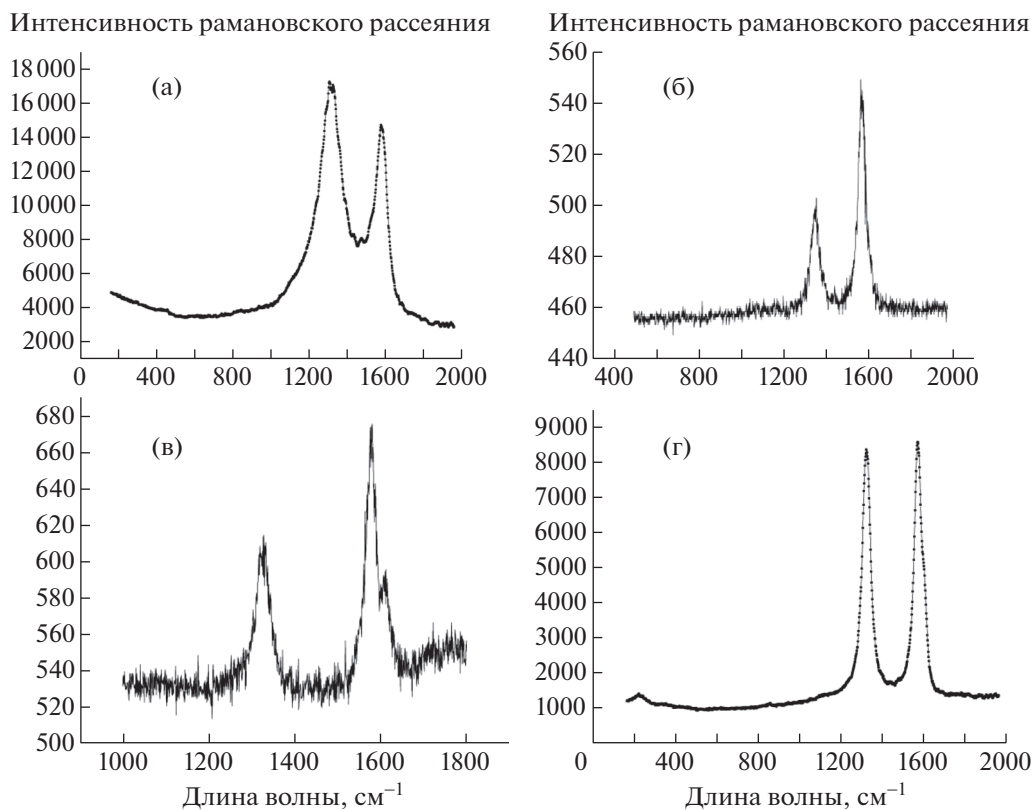


Рис. 8. КР-спектр графитированных ПАН волоконистых материалов: а – 1.3, б – 2.1, в – 3.2, г – 3.3.

связи C—C  $sp^2$ -гибридизированного углерода, и  $D$  (1250–1450  $\text{cm}^{-1}$ ), связанная с наличием атомов углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Соотношение интегральной интенсивности пиков  $D$  и  $G$ ,  $R = ID/IG$  характеризует степень дефектности углеродных волокон. Известно, что  $R$  зависит от степени графитизации и ориентации графитовых плоскостей. Как видно из табл. 3, за исключением режима 3.3, с увеличением температуры степень превращения неупорядоченной структуры углерода в графитоподобную кристаллическую решетку возрастает. По всей видимости, это связано с тем, что режим 3 термического окисления приводит к получению УВМ с наибольшим количеством дефектов из-за недостаточной по времени термообработки при 270°C и, как следствие, менее компактной структуры. При сравнении степени графитизации изготовленных материалов по режимам 2.1 и 3.2 с микроволокнами видно, что нановолокна обладают более совершенной структурой вследствие отсутствия эффекта ядро–оболочка [35, 36].

Измерение электропроводящих свойств углеродных материалов, полученных в зависимости от температуры обработки, показало, что графитированные (2300–2500°C) волокнистые материалы имеют сопротивление в 2–3 раза меньше, чем карбонизированные материалы (1500°C). Удельное сопротивление изготовленных образцов составило  $\sim 100$  мкОм · м, что с учетом пористости соответствует пиролитическому углероду.

## ВЫВОДЫ

На основе результатов исследования температурно-временных режимов окислительной термостабилизации и высокотемпературной обработки ПАН-волокнистого материала подобран режим термической обработки на воздухе, обеспечивающий получение углеродных волокнистых материалов с низкой степенью дефектности углеродных волокон. Полученные материалы обладают высокой удельной поверхностью и достаточной для использования в микробных БТЭ электропроводимостью. Предыдущие исследования показывают, что подобные материалы могут выступать в качестве основы для биоэлектродов БТЭ [37]. Таким образом, дальнейшие исследования будут направлены на создание ячеек БТЭ с представленными в данной работе материалами после их активации парами воды, что позволит достичь удельной поверхности 1600–2000  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров НИЦ “Курчатовский институт” и при поддержке Президента РФ по государственной поддержке молодых российских ученых – кандидатов наук (грант МК-6700.2018.3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Potter M.C.* // Proc. R. Soc. London. B. 1911. V. 84. № 571. P. 260.  
<https://doi.org/10.1098/rspb.1911.0073>
2. *Reshetilov A.N., Plekhanova Y.V., Tarasov S.E. et al.* // Appl. Biochem. Microbiol. 2017. V. 53. № 1. P. 123.  
<https://doi.org/10.1134/S0003683817010161>
3. *Zhang B., Kang F., Tarascon J.M., Kim J.K.* // Prog. Mater. Sci. 2016. V. 76. P. 319.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.002>
4. *Hugh O. Pierson* // Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications. New Mexico: Noyes Publications, 1993. P. 419.
5. *Shornikova O.N., Kogan E.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 6. P. 1022.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024409060260>
6. *Ford C.E.* // Corrosion. 1946. V. 2. № 4. P. 219.  
<https://doi.org/10.5006/0010-9312-2.4.219>
7. <http://www.northerngraphite.com/about-graphite/graphite-pricing/>
8. *Raymond A.S.* // Principles of Physics. 2nd ed. Fort Worth, Texas; London: Saunders College Pub, 1998. P. 954.
9. *Kim Ch., Yang K.S., Kojima M. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. № 18. P. 2393.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200500911>
10. *Zhou Zh., Lai Ch., Zhang L. et al.* // Polymer. 2009. V. 50. № 13. P. 2999.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.058>
11. *Fan Q., Ma Ch., Wu L. et al.* // RSC Adv. 2019. № 9. P. 6419.  
<https://doi.org/10.1039/C8RA07587E>
12. *Zhia M., Liua S., Honga Zh., Wu N.* // J. Power Sources. 2005. № 142. P. 382.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA05512H>
13. <http://zoltex.com/>
14. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/single-double-multi-walled-carbon-nanotubes.html>
15. *Liu J., Wang R., Cui L. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 33. P. 17939.  
<https://doi.org/10.1021/jp304374r>
16. *Yin Ch., Tao Ch., Cai F. et al.* // Carbon. 2016. V. 109. P. 558.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.053>
17. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/900561?lang=en&region=RU>
18. *Gotovtsev P.M., Dyakov A.V.* Biotechnology and Internet of Things for green smart city application // IEEE 3rd World Forum Internet Things, IEEE, 2016. P. 542.  
<https://doi.org/10.1109/WF-IoT.2016.7845476>
19. *Somov A., Gotovtsev P., Dyakov A. et al.* Bacteria to power the smart sensor applications: Biofuel cell for low-power IoT devices // IEEE 4th World Forum Internet Things, IEEE, 2018. P. 802.  
<https://doi.org/10.1109/WF-IoT.2018.8355172>
20. *Gergin I.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 1616.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.8.161>



21. *Liu Sh.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 37669.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA00476D>
22. *Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K.* // Polym. Degrad. Stab. 2008 V. 93. № 8. P. 1415.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.021>
23. *Beltz L.A., Gustafson R.R.* // Carbon. 1996. V. 34. № 5. P. 561.  
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00005-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00005-X)
24. *Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E.* // Carbon. 1988. V. 26. № 5. P. 671.  
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90070-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(88)90070-X)
25. *Xue. Y., Liu J., Liang J.* // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. № 1. P. 219.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.018>
26. *Wu M., Wang Q., Lia K. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2012. V. 97. № 8. P. 1511.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.001>
27. *Zhang W., Wang Y., Sun Ch.* // J. Polym. Res. 2007. V. 14. P. 467.  
<https://doi.org/10.1007/s10965-007-9130-x>
28. *Loginova E.V., Mikheev I.V., Volkov D.S., Proskurnin M.A.* // Anal. Methods. 2016. V. 8. P. 371.  
<https://doi.org/10.1039/c5ay02264a>
29. *Перепёлкин К.Е.* Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. М.: НОТ, 2009. 380 с.
30. *Liu Y., Chae H.G., Kumar S.* // Carbon. 2011. V. 49. № 13. P. 4466.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.043>
31. *Cipriani E., Zanetti M., Bracco P. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 123. P. 178.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.008>
32. *Zhao J., Zhang J., Zhou T. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 4397.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA24320C>
33. *Nguyen-Thai N.U., Hong S.Ch.* // Macromolecules 2013. V. 46. № 15. P. 5882.  
<https://doi.org/10.1021/ma401003g>
34. *Wang P.H., Yue Z.R., Li R.Y., Liu J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 56. № 2. P. 289.  
<https://doi.org/10.1002/app.1995.070560221>
35. *Ko T.-H.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. № 4. P. 577.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960124\)59:4<577::AID-APP2>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960124)59:4<577::AID-APP2>3.0.CO;2-Q)
36. *Liu F., Wang H., Xue L.* // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 12. P. 4316.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-2633-y>
37. *Plekhanova Y.V., Tarasov S.E., Bykov A.G. et al.* // Nanotechnologies in Russia. 2018. V. 13. P. 531.  
<https://doi.org/10.1134/S1995078018050117>