Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 2

СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ ГРАФИТА В H₂SO₄

© А. В. Яковлев¹, Е. В. Яковлева¹, В. Н. Целуйкин², В. В. Краснов², А. С. Мостовой², М. А. Викулова¹, И. Н. Фролов¹, Л. А. Рахметулина¹

 ¹ Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77
² Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., 413100, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17 E-mail: aw_71@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 апреля 2019 г. После доработки 14 июля 2019 г. Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Исследована возможность электрохимического диспергирования природного порошка графита в 83% H_2SO_4 для получения многослойного оксида графена. Показано, что определяющее влияние на расслоение графитовых частиц оказывают процессы интеркалирования графита и выделения газообразного кислорода. Установлено, что в большей степени электрохимическому диспергированию подвержены порошки графита крупной фракции с размером частиц, превышающим 200 мкм. Полученные углеродные наноструктурированные материалы склонны к агломерации в водной дисперсии. При обработке ультразвуком размерность частиц окисленного графита заметно снижается с образованием многослойного оксида графена.

Ключевые слова: графит; серная кислота; электрохимический синтез; окисленный графит; оксид графена

DOI: 10.31857/S0044461820020097

Получение графеновых препаратов диспергированием графита [1] и его производных (оксид графита и интеркалированные соединения графита) [2-4] с ослабленными связями между полиареновыми плоскостями является распространенным и перспективным методом синтеза оксида графена. Для синтеза оксида графена часто применяют метод Хаммерса [5], основанный на химическом окислении чешуйчатого графита в серной кислоте с окислителем КМпО4, однако в этом случае оксид графена загрязняется продуктами восстановления последнего. Получение интеркалированных соединений графита и оксида графена возможно и при электрохимическом интеркалировании графита с использованием неорганических электролитов [H₂SO₄, HNO₃, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄] [6–12]. В качестве электродов используют пиролитический углерод, графитовые фольгу или стержни [13–15],

что позволяет синтезировать одно- и многослойный графен [16], функционализированный графен и его наногибриды [17]. Плазмоэлектрохимическая эксфолиация графита позволяет получать малослойные графеновые структуры [18] с широким распределением по латеральным размерам (100–600 нм). Сведения по электрохимическому синтезу графеновых структур с использованием порошковых графитовых электродов довольно ограничены [19–22], что связано со сложностями формирования суспензионного графитового анода и обеспечения равномерного распределения электролита.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния размера частиц суспензионного графитового электрода на кинетику электрохимических процессов в H₂SO₄, а также степень электрохимического диспергирования для получения многослойного графена. Такие мелкодисперсные фракции модифицированного углерода могут использоваться при создании композиционных материалов [23] и покрытий [24].

Экспериментальная часть

В исследованиях использовались дисперсные графитовые порошки китайского производства (стандарт GB/T 3518-95). В качестве электролита применялась 83%-ная H₂SO₄ квалификации ос.ч. (ГОСТ 14262-78). Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата IPC Pro MF (Вольта, Россия) на дисперсных графитовых электродах в трехэлектродной ячейке с ртутно-сульфатным электродом сравнения. После завершения электрохимического синтеза образцы подвергали гидролизу дистиллированной водой ($T = 15 - 18^{\circ}$ С) при перемешивании до рН 5-7. Сушка гидролизованного бисульфата графита до постоянного веса осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 90-100°С. Исследования распределения размеров частиц окисленного графита в водных суспензиях проводили лазерным анализатором размеров частиц Analysette-22 NanoTech (Fritsch, Германия) с диапазоном измерения 0.01-2100 мкм. Исследование поверхности и структуры частиц наноструктурированного графита осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным

анализатором EXplorer (Aspex, США). ИК-Фурьеспектроскопию частиц наноструктурированного графита проводили на IRTracer-100 (Shimadzu, Япония). Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA [Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария].

Обсуждение результатов

При изучении влияния размера графитовых частиц на кинетику и механизм электрохимического диспергирования использовались фракции графита (см. таблицу).

Для получения интеркалированного графита использовали смесь дисперсного графита 2 г и 4 г H₂SO₄. Электрохимическое окисление проводили в гальваностатическом режиме током 400 мА (200 мА·г⁻¹ графита) с сообщением количества электричества 0.5, 0.7 и 1.5 А·ч·г⁻¹ и контролем потенциала (рис. 1). Начальный ход всех гальваностатических кривых характеризуется снижением потенциала на 0.3–0.4 В и обусловлен окислением поверхностных функциональных групп, приводящим к возникновению напряжения в углеродных сетках и их расклиниванию [6]. Последующий рост потенциала до 1.3 В на мелких фракциях графита и 1.6 В на крупных, вероятно, связан с протеканием реакции интеркалирования графита

$$n\mathbf{C} - e^{-} \to \mathbf{C}_{n}^{+} \xrightarrow{3.5\mathrm{H}_{2}\mathrm{SO}_{4}} \mathbf{C}_{n}^{+} \cdot \mathrm{HSO}_{4}^{-} \cdot 2.5\mathrm{H}_{2}\mathrm{SO}_{4} + \mathrm{H}^{+}, \tag{1}$$

2 511 00

что подтверждается появлением характерного для бисульфата графита I ступени внедрения синего цвета. Следует отметить, что образование бисульфата графита I ступени внедрения начинается у границы графитового электрода и диафрагмы платинового катода. Затем фронт реакции распространяется по направлению к платиновому токоотводу анода и характеризуется пологим участком на гальваностатических кривых с незначительным ростом потенциала для электродов из крупных фракций графита (рис. 1). Процесс интеркалирования завершается при сообщении графитовому электроду количества электричества 0.5 А ч г-1, при этом отмечается увеличение объема графитового электрода на 140-180%. Образование бисульфата графита на электродах из графита крупных фракций протекает с большей скоростью и приводит к росту сопротивления графитового электрода, в результате регистрируются более высокие потенциалы по сравнению с электродами из графита мелких фракций (рис. 1).

При сообщении графитовому электроду количества электричества свыше 0.5 А·ч·г⁻¹ происходит переокисление бисульфата графита с частичной деформацией углеродных слоев по реакции

$$C_{24}^+$$
·HSO₄⁻·2H₂SO₄ → 3(C_8^+ ·HSO₄⁻) + 2H⁺ + 2e⁻. (2)

Фракционный состав исходного графита

№ образца	<i>d</i> , мкм	Содержание, %
1	400-630	10.3
2	315-400	11.7
3	200-315	62.4
4	160–200	13.2
5	100–160	2.0
6	63–100	0.25
7	50–63	0.15
8	50-630	100

При достижении потенциала 2.1-2.2 В на графитовых электродах крупных фракций (рис. 1, кривые 1-3) начинается процесс окисления воды с образованием О2 и О3 (обнаружен при качественном анализе маркером КІ-крахмал) с возможным окислением углеродной матрицы и образованием СО, СО2. Выделяющиеся газы способствуют расслаиванию графитовых частиц и отслоению отдельных слоев графита, что подтверждается результатами исследования распределения частиц окисленного графита по размерам (рис. 2, 3). Следует учитывать, что в процессе гидролиза окисленного графита эксфолиация графитовых частиц продолжается за счет поглощения молекул воды молекулами H₂SO₄ в межслоевых пространствах графитовой матрицы. Об этом свидетельствует увеличение в 10-11 раз объема гидролизованного и высушенного окисленного графита по сравнению с исходным графитом. Частицы окисленного графита склонны к агломерации, что проявляется в увеличении средних размеров углеродных кластеров до 700 мкм для крупных исходных фракций графита (рис. 2, 3). Кроме того, некоторое количество частиц может сохранять целостность матрицы, несмотря на значительное ослабление взаимодействия соседних плоскостей графита. При ультразвуковом воздействии для всех образцов отмечается последовательное, по мере его продолжительности, уменьшение модальных размеров частиц, причем в большей степени это отмечается на образцах крупных фракций (рис. 3), данный параметр для которых составляет 35-40 мкм,



Рис. 1. Изменение потенциала дисперсного графитового электрода при анодной гальваноститической поляризации (образцы № 1–7; *I* = 0.2 А·г⁻¹ графита).

Размер частиц графита (мкм): *1* — 400–630, *2* — 315–400, *3* — 200–315, *4* — 160–200, *5* — 100–160, *6* — 63–100, *7* — 50–63.

а доля частиц с размером меньше 10 мкм достигает 15% от общего количества. Ультразвуковое воздействие не только приводит к диспергированию частиц окисленного графита, но и способствует агломерации частиц с размерами меньше 5 мкм, что проявляется в появлении экстремумов 1–10 и 30–40 мкм на дифференциальных кривых при последовательных измерениях (рис. 2). Максимальное диспергирование (уменьшение модального размера в 10–17 раз) относительно размеров исходного графита отмечается для



Рис. 2. Распределение частиц окисленного графита (образец № 2; $Q = 0.7 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) по размерам в водной суспензии. 1, 1' — интегральная кривая распределения; 2, 2' — дифференциальная кривая распределения; 1', 2' — при воздействии ультразвука мощностью 50 Вт.



Q (А·ч·г⁻¹): a = 0.5, $\delta = 0.7$, $\epsilon = 1.5$. Размер частиц графита (мкм): I = 400-630, 2 = 315-400, 3 = 200-315, 4 = 160-200, 5 = 100-160, $\delta = 63-100$, 7 = 50-63, 8 = 50-630.

графита с размером частиц 400–630 мкм (рис. 3), что подтверждает определяющее влияние электрохимического интеркалирования при потенциалах активного выделения кислорода на расслоение порошков графита. Следует отметить, что порошок исходного графита (образец № 8) также подвергается ультразвуковому диспергированию, однако размер частиц уменьшается лишь в 2.5 раза (рис. 3).

Структура частиц окисленного графита представляет собой последовательность упорядоченных слоев, толщина которых зависит от режима электрохимического окисления и размера частиц исходной фракции графита (рис. 4). В большей степени расслоению с образованием слоев толщиной до 0.1 мкм оказались подвержены крупные фракции графита, синтезированные при сообщении количества электричества свыше 0.7 А \cdot ч \cdot г⁻¹ (рис. 4, δ). При пропускании меньшего количества электричества формируются более толстые слои (рис. 4, *a*), как и при использовании порошков графита мелких фракций (рис. 4, *в*). Результаты сканирующей электронной микроскопии согласуются с описанными ранее исследованиями структуры окисленного графита, синтезированного методом Хаммерса [3, 4] и электрохимическим методом [20, 21]. На рентгенограмме регистрируется характерный для оксида графена пик при $2\theta = 11.45^{\circ}$, который появляется на переокисленных образцах (рис. 5, кривые 2, 3) и отсутствует на бисульфате графита (кривая 1). Данный рефлекс соответствует межслоевому расстоянию 7.78 Å, вычисленному по уравнению Брэгга, и позволяет классифицировать полученное соединение как многослойный оксид графена.

ИК-спектры окисленного графита имеют ярко выраженный пик при 3417 см⁻¹ (рис. 6), соответствующий валентным колебаниям группы ОН (гидроксилы основания), и полосы 2800 и 3100 см⁻¹, соответствующие колебаниям фенольных групп, что согласуется с ИК-спектрами окиси графита, полученной методом Хаммерса [3, 4]. Пик при 1627 см⁻¹ объясняется sp^2 -гибридизацей С=С в структуре графена [3]. Пик при ~2300 см⁻¹ соответствует пику поглощенных молекул CO₂ [4]. Полоса между 1106 и 1005 см⁻¹ соответствует колебаниям С–О–С (эпоксигруппы) [4]. Полоса при 1384 см⁻¹ представляет собой деформационное колебание в СООН-группах. Присутствие этих кислородсодержащих групп подтверждает образование структуры многослойного оксида графена.



Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия электрохимически окисленного графита. № образца: $a - 2 (0.5 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}), 6 - 2 (0.7 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}), 8 - 6 (0.7 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}).$



Выводы

В результате проведенных исследований показана возможность электрохимического диспергирования природного графита в H₂SO₄ и получения оксида графена. Показано, что диспергирование осуществляется при анодном интеркалировании с образованием бисульфата графита, переокислении полученных соединений при потенциалах выделения кислорода и их гидролизе с образованием многослойного оксида графена. В большей степени электрохимическому диспергированию подвергаются крупные фракции природного графита с размером частиц свыше 200 мкм с образованием микроразмерных частиц наноструктурированного углерода. Исследования синтезированных образцов методами РФА, СЭМ, ИК-Фурье-спектроскопии свидетельствуют об образовании многослойного оксида графена.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19048.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.



Рис. 6. ИК-Фурье-спектроскопия электрохимически окисленного графита.

Информация о вкладе авторов

А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева и В. В. Краснов разработали методику эксперимента. В. В. Краснов и И. Н. Фролов провели синтез образцов. А. В. Яковлев провел исследования на сканирующем электронном микроскопе. М. А. Викулова провела исследования распределения частиц по размерам и рентгенофазовый анализ. А. С. Мостовой провел исследования методом ИК-Фурье-спектроскопии. А. В. Яковлев, В. Н. Целуйкин, Е. В. Яковлева, Л. А. Рахметулина участвовали в обработке данных. А. В. Яковлев написал текст статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов и редактировании текста и графической части статьи.

Информация об авторах

Яковлев Андрей Васильевич, д.т.н., проф. кафедры «Химия и химическая технология материалов», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3542-1927

Яковлева Елена Владимировна, к.х.н., доцент кафедры «Природная и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8489-9804

Целуйкин Виталий Николаевич, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7977-5823

Краснов Владимир Васильевич, к.х.н., доцент кафедры «Естественные и математические науки», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6302-0728

Мостовой Антон Станиславович, к.т.н., доцент кафедры «Естественные и математические науки», заведующий лабораторией «Современные методы исследования функциональных материалов и систем», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2828-9988

Викулова Мария Александровна, к.х.н., доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0092-6922

Фролов Иван Николаевич, аспирант кафедры «Химия и химическая технология материалов», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0844-8032

Рахметулина Лидия Анатольевна, аспирант кафедры «Химия и химическая технология материалов», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7682-2524

Список литературы

- [1] Иони Ю. В., Ткачев С. В., Булычев Н. А., Губин С. П. Получение ультрадисперсного нанографита // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 6. С. 671–677 [Ioni Y. V., Tkachev S. V., Bulychev N. A., Gubin S. P. Preparation of finely dispersed nanographite // Inorg. Mater. 2011. V. 47. N 6. P. 597–602. https://doi.org/10.1134/S0020168511060100].
- [2] Dreyer D. R., Jia H. P., Bielawski C. W. Graphene oxide: A convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions // Angewandte Chem. Int. Ed. Engl. 2010. V. 49. N 38. P. 6813–6816. https:// doi.org/10.1002/anie.201002160
- [3] Qi Li, Xinli Guo, Yao Zhang, Weijie Zhang, Chuang Ge, Li Zhao, Xiaojuan Wang, Hongyi Zhang, Jian Chen, Zengmei Wang, Litao Sun. Porous graphene paper for supercapacitor applications //J. Mater. Sci. Technol. 2017. N 33. P. 793–799. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.018

- [4] Zaaba N. I., Foo K. L., Hashima U., Tanb S. J., Wei-Wen Liu, Voon C. H. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: Solvent influence // Proc. Enging. 2017. N184. P.469–477. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118
- [5] Hammers W. S., Offman R. E. Preparation of graphitic oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 6. P. 1339. https://doi.org/10.1021/ja01539a017
- [6] Яковлев А. В., Забудьков С. Л., Яковлева Е. В., Финаенов А. И. Исследование возможности анодного окисления суспензий дисперсный графит–азотная кислота // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 10. С. 1621–1625 [Yakovlev A. V., Zabud'kov S. L., Yakovleva E. V., Finaenov A. I. A study of the possibility of anodic oxidation of suspensions formed by dispersed graphite and nitric acid // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 10. P. 1600–1604. https://doi.org/10.1134/S1070427206100077].
- [7] Яковлев А. В., Забудьков С. Л., Яковлева Е. В., Финаенов А. И. Электрохимические процессы на порошковых графитовых электродах в растворах HNO₃ // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 5. С. 769–774 [Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Zabud'kov S. L., Finaenov A. I. Electrochemical processes on graphite powder electrodes in HNO₃ solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 5. P. 820–825. https://doi.org/10.1134/S1070427210050113].
- [8] Sheng Yang, Martin R. Lohe, Klaus Müllen, Xinliang Feng. New-generation graphene from electrochemical approaches: Production and applications // Advanced Mater. 2016. N 28. P. 6213–6221. https://doi.org/10.1002/adma.201505326
- [9] Peng Wang, Tao Yao, Bo Sun, Xiaoliang Fan, Sijie Dong, Yun Bai, Yu Shi. A cost-effective method for preparing mechanically stable anti-corrosive superhydrophobic coating based on electrochemically exfoliated grapheme // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2017. V. 513. P. 396–401. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.002
- [10] Kunfeng Chen, Dongfeng Xue. Preparation of colloidal graphene in quantity by electrochemical exfoliation // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 436. N 15. P. 41–46. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.057
- [11] Randhir Singh, Chandra Charu Tripathi. Synthesis of colloidal graphene by electrochemical exfoliation of graphite in lithium sulphate // Mater. Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 973–979. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.173
- [12] Hui Wang, Can Wei, Kaiyi Zhu, Yu Zhang, Chunhong Gong, Jianhui Guo, Jiwei Zhang, Laigui Yu, Jingwei Zhang. Preparation of graphene sheets by electrochemical exfoliation of graphitein confined space and their application in transparent conductive films // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. N 9. P. 34456–34466.

https://doi.org/10.1021/acsami.7b09891

[13] Yu Lin Zhong, Zhiming Tian, George P. Simon, Dan Li. Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges // Mater. Today. 2014. V. 18. N 2. P. 73–78.

https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.08.019

- [14] Jianyun Cao, Pei He, Mahdi A. Mohammed, Xin Zhao, Robert J. Young, Brian Derby, Ian A. Kinloch, Robert A. W. Dryfe Two-step electrochemical intercalation and oxidation of graphite for the mass production of graphene oxide // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. N 48. P. 17446–17456. https://doi.org/10.1021/jacs.7b08515
- [15] Sheng Yang, Antonio Gaetano Ricciardulli, Shaohua Liu, Renhao Dong, Martin R. Lohe, Alfons Becker, Marco A. Squillaci, Paolo Samorì, Klaus Müllen, Xinliang Feng. Ultrafast delamination of graphite into high-quality graphene using alternating currents // Angew. Chem. Int. Ed Engl. 2017. V. 56. N 23. P. 6669–6675. https://doi.org/10.1002/anie.201702076
- [16] Resmia P. E., Palaniayappanb L., Ramachandrana T., Satheesh Babu T. G. Electrochemical synthesis of graphene and its application in electrochemical sensing of glucose // Mater. Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 16487–16493.

https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.001

- [17] Pei Yu, Sean E. Lowe, George P. Simon, Yu Lin Zhong. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional grapheme // Current Opinion Colloid Interface Sci. 2015 .V. 20. N 5–6. P. 329–338. https:// doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007
- [18] Кривенко А. Г., Манжос Р. А., Коткин А. С. Плазмоэлектрохимическое расщепление графита при импульсном воздействии // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 3. С. 248–250 [Krivenko A. G., Manzhos R. A., Kotkin A. S. Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite in the pulsed mode // High Energy Chem. 2018. V. 52. N 3. P. 272– 273. https://doi.org/10.1134/S0018143918030074].
- [19] Khaled Parvez, Zhong-Shuai Wu, Rongjin Li, Xianjie Liu, Robert Graf, Xinliang Feng, Klaus Müllen. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous

solutions of inorganic salts // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. N 16. P. 6083–6091.

https://doi.org/10.1021/ja5017156

- [20] Gurzeda B., Buchwald T., Nocun M., Bakowicz A., Krawczyk P. Graphene material preparation through thermal treatment of graphite oxide electrochemically synthesized in aqueous sulfuric acid // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 19904–19911. https://doi.org/10.1039/C7RA01678F
- [21] Zhiming Tian, Pei Yu, Sean E. Lowe, Tony G. Pandolfo, Thomas R. Gengenbach, Kate M. Nairn, Jingchao Song, Xin Wang, Yu Lin Zhong, Dan Li. Facile electrochemical approach for the production of graphite oxide with tunable chemistry // Carbon. 2017. V. 112. P. 185–191. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.098
- [22] Sean E. Lowe, Ge Shi, Yubai Zhang, Jiadong Qin, Shujun Wang, Alexander Uijtendaal, Jiqing Sun, Lixue Jiang, Shuaiyu Jiang, Dongchen Qi, Mohammad Al-Mamun, Porun Liu, Yu Lin Zhong, Huijun Zhao. Scalable production of graphene oxide using a 3d-printed packed-bed electrochemical reactor with a boron-doped diamond electrode // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. N 2. P. 867–878. https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02126
- [23] Kharitonov A. P., Tkachev A. G., Blohin A. N., Dyachkova T. P., Kobzev D. E., Maksimkin A. V., Mostovoi A. S., Alekseiko L. N. Reinforcement of bisphenol-f epoxy resin composites with fluorinated carbon nanotubes // Composites Sci. Technol. 2016. N 134. P. 161–167.

https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.08.017

[24] Целуйкин В. Н., Корешкова А. А. Электроосаждение и свойства композиционных покрытий цинк– углеродные нанотрубки // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 2. С. 269–272 [*Tseluikin V. N., Koreshkova A. A.* Electrochemical deposition and properties of composite coatings consisting of zinc and carbon nanotubes // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 2. P. 272–274].

https://doi.org/10.1134/S1070427215020135