

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНАМИ ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА НА ОСНОВЕ АКТИВНОГО УГЛЯ

© Е. А. Спиридонова, В. В. Самонин\*, М. Л. Подвязников, В. Ю. Морозова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

\* E-mail: samonin@lti-gti.ru

Поступила в Редакцию 16 ноября 2018 г.

После доработки 3 декабря 2019 г.

Принята к публикации 8 февраля 2020 г.

*Получены и исследованы активированные угли марок АГ-5, СКТ-6А и ЛидерКарбон-Е, импрегнированные сульфатом меди с содержанием добавки 10–20 мас% и модифицированные фуллеренами в количестве 0.003–0.006 мас%. Введение добавок снижает объем микропор вплоть до 36% при незначительном уменьшении объема мезопор. Модифицирование активного угля фуллеренами повышает его динамическую емкость по бензолу во влажных средах на 28–36%, а введение фуллеренов в химический поглотитель на основе активного угля, модифицированного сульфатом меди, способствует повышению его динамической емкости по аммиаку на 45–51%, особенно при высокой влажности воздуха.*

*Ключевые слова: фуллерены; активный уголь; пористая структура; химический поглотитель; сорбционная активность по парам бензола; сорбционная активность по аммиаку*

DOI: 10.31857/S0044461820050096

Проблемы комплексной очистки воздуха и защиты органов дыхания от вредных примесей различной химической природы диктуют необходимость проведения исследований в этом направлении. Одной из актуальных задач является комбинированное (совместное) удаление хорошо и плохо сорбирующихся соединений, например, таких как бензол, аммиак, что достижимо при использовании универсального химического поглотителя, который будет хорошо поглощать оба этих компонента.

Углеродные сорбенты, в частности активные угли, благодаря развитой удельной поверхности и регулируемой пористости применяют в качестве сорбентов для очистки газоздушных сред от таких паров и газов, как органические растворители, сероводород, аммиак и даже пары ртути, обесцвечивания жидкостей, фильтрации воды, водных и водно-органических сред. Однако активный уголь не является хорошим поглотителем плохо сорбирующихся газов и паров, таких, например, как аммиак. Для повышения поглотительных свойств активные угли модифицируют различными специфическими химическими добавками. Нанесение химических добавок на по-

глотитель обеспечивает развитие большой удельной поверхности модификатора, что положительно влияет на активность получаемого материала. При пропитке активного угля селективным модификатором сорбент приобретает избирательные свойства и при этом обеспечивает глубокую очистку даже при небольшом содержании примеси.

Для поглощения аммиака активный уголь модифицируют хлоридом меди, хлоридом никеля с добавкой бромида лития, медно-хромовыми соединениями. Химические поглотители для защиты от аммиака серии Купрамит получают пропиткой активных углей растворами сульфата меди.\*

Перспективными модификаторами адсорбентов, в том числе активированных углей, являются фуллерены. Они обладают ярко выраженной модифицирующей способностью, приводящей к изменению свойств материалов, таких как органические полимеры, металлы, неорганические материалы, покрытия

\* Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе / Под ред. В. М. Мухина. М.: Руда и металлы, 2003. С. 170–187.

различной химической природы и текстуры и др. [1–5]. Фуллерены характеризуются специфическим электронным строением, высокой сорбционной активностью [6, 7] и в значительной степени изменяют свойства адсорбентов в результате их модифицирования [8, 9].

Получение модифицированных материалов представляет собой пропитку различных адсорбентов растворами фуллеренов. Для данной цели могут быть использованы как органические, так и водно-органические растворы фуллеренов [10].

Цель работы — получение и исследование химического поглотителя аммиака на основе активного угля и сульфата меди, модифицированного фуллеренами, обладающего высокой сорбционной активностью по парам бензола и аммиака в условиях влажного воздуха.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных образцов в работе использовались активные угли следующих марок: СКТ-6А, получаемый из торфа методом сернисто-калиевой активации, производства ЗАО «Экспериментальный химический завод», г. Великий Новгород; АГ-5, получаемый из каменного угля методом парогазовой активации, производства ОАО «Сорбент», г. Пермь и ЛК-Е (ЛидерКарбон-Е), получаемый из косточек плодов, производства ЗАО «Экспериментальный химический завод», г. Великий Новгород (Уголь активированный ЛидерКарбон-Е. ТУ 2162-005-79906011–2011). Параметры пористой структуры активных углей, применяемых в работе, приведены в табл. 1.\*

Для модифицирования материалов использовались фуллерены (содержание  $C_{60}$  — 92 мас%) производства ЗАО «Инновации ленинградских институтов и предприятий», Санкт-Петербург.

Модифицирование медью производилось  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (ГОСТ 19347–2014. Купорос медный. Технические условия. Марка А, 1 сорт. Поставщик АО ЛенРеактив). Активные угли модифицировали водным раствором  $CuSO_4$  заданной концентрации (10–20 мас%) с дальнейшей сушкой материалов при температуре 180–200°C.

Как ранее было показано [10], модифицирующую добавку фуллеренов в сорбирующие материалы пред-

почтительно добавлять в количестве 20–40 мкг·г<sup>-1</sup>. Водный раствор фуллеренов для пропитки адсорбентов получали путем ультразвуковой обработки фуллеренов (0.1 мг) с дистиллированной водой (200 см<sup>3</sup>) в присутствии стабилизатора (0.1 г краун-эфира) в течение 25 мин. После ультразвуковой обработки полученные растворы перемешивали в течение 17 ч. Нанесение фуллерена на пористый материал осуществлялось пропиткой этого материала водным раствором фуллеренов.

Объем микропор ( $V_{МИ}$ ) и мезопор ( $V_{МЕ}$ ) активных углей рассчитывали по изотермам адсорбции паров бензола, определенным гравиметрическим методом. Измерение предельного объема сорбционного пространства ( $W_s$ ) проводилось в статических условиях эксикаторным методом по парам бензола.\*\* Исследование суммарного объема пор ( $V_{\Sigma}$ ) основано на заполнении водой пор при кипячении навески угля в воде и удалении избытка воды с поверхности зерен путем отсасывания с расчетом объема макропор ( $V_{МА}$ ).\*\*\* Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) определялась методом тепловой десорбции аргона и рассчитывалась методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

Время защитного действия сорбентов определялось по парам бензола (ГОСТ 17218–71. Угли активные. Метод определения времени защитного действия по бензолу) и аммиака (ГОСТ 12.4.159–90. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным веществам) в условиях, указанных в табл. 2. Время защитного действия определяли как время, за которое достигается проскоковая концентрация по парам аммиака, индицированное с помощью газоанализатора МАГИСТР и бензола с помощью анализатора-течекислителя АНТ-3М. Определение температуры и влажности воздуха проводили на приборе TESTO 625.

### Обсуждение результатов

В соответствии с приведенными методиками были получены образцы химических поглотителей следующего состава (табл. 3).

Модифицированию фуллереном в дальнейшем подвергали только тот образец химического поглотителя с сульфатом меди, который показал опти-

\* Самонин В. В. Углеродные адсорбенты (активные угли) // Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. I. СПб: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. С. 616, 618, 622, 626, 632, 633.

\*\* Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1983. С. 48–49.

\*\*\* Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. С. 22–26.

Таблица 1

Параметры пористой структуры активных углей, использованных в работе

| Марка угля | Объем характерных типов пор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> |         |          | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> |
|------------|---|---------|----------|---|
|            | микропор  | мезопор | макропор |   |
| СКТ-6А     | 0.51  | 0.21    | 0.23     | 1720  |
| АГ-5       | 0.35  | 0.07    | 0.36     | 945   |
| ЛК-Е       | 0.39  | 0.02    | 0.24     | 1000  |

Таблица 2

Условия определения времени защитного действия по различным адсорбатам

| Показатель  | Адсорбат                  |              |
|---|---------------------------|--------------|
|   | бензол                    | аммиак       |
| Исходная концентрация в паровоздушном потоке, мг·дм <sup>-3</sup>   | 18 ± 2                    | 2.3 ± 0.1    |
| Скорость потока паровоздушной смеси, см·с <sup>-1</sup> (дм <sup>3</sup> ·мин <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ) | 8.33 ± 0.33 (0.50 ± 0.02) | (0.5 ± 0.02) |
| Температура паровоздушного потока, °С   | 17–27                     | 17–25        |
| Высота слоя угля, см  | 5.0 ± 0.1                 | 3.5 ± 0.1    |
| Проскоковая концентрация бензола, мг·м <sup>-3</sup> , и аммиака, см <sup>3</sup> ·м <sup>-3</sup>              | 5                         | 25           |

мальный результат при исследовании его основных свойств, таких как время защитного действия по парам бензола и аммиака, объем микропор и предельный объем сорбционного пространства с учетом прочности химического поглотителя.

После импрегнирования активного угля сульфатом меди структура сорбента изменяется (табл. 4). Раствор сульфата меди, которым пропитывают уголь, заполняет поры сорбента, поэтому суммарный объем пор, а также предельный объем сорбционного пространства, объем микропор и мезопор снижается с увеличением содержания импрегнирующей добавки в сорбенте. Для активных углей ЛК-Е и АГ-5, отличающихся малым объемом мезопор, падение объема мезопор происходит практически сразу при введении первых порций импрегната.

Таблица 3

Состав полученных химических поглотителей

| Марка угля | Модификатор и его содержание в материале, мас%   |
|------------|--|
| СКТ-6А     | CuSO <sub>4</sub> — 10, 15, 20   |
| ЛК-Е       | CuSO <sub>4</sub> — 10, 15, 20   |
| АГ-5       | CuSO <sub>4</sub> — 10, 15, 20<br>Фуллерен — 0.006<br>Фуллерен — 0.006 + CuSO <sub>4</sub> — 15<br>Фуллерен — 0.003 + CuSO <sub>4</sub> — 15 |

Динамические характеристики модифицированных сульфатом меди активных углей с различным содержанием модификатора были определены по времени защитного действия химического поглотителя по парам бензола и аммиака при относительной влажности воздуха φ = 26% и температуре T = 22.5°С (табл. 5).

Оптимальное содержание сульфата меди в активных углях ЛидерКарбон-Е и АГ-5 для поглощения аммиака составляет 15 мас%. Для активного угля СКТ-6А время защитного действия по аммиаку для адсорбентов с содержанием модифицирующей добавки 15 и 20% практически одинаково. Таким образом, при удалении аммиака из газовой смеси оптимальное содержание сульфата меди в данных углеродных адсорбентах составляет 15 мас%. Повышение содержания сульфата меди свыше 15 мас% неэффективно, так как не сопровождается повышением времени защитного действия. По отношению к парам бензола наилучшим образом проявляет себя активный уголь без добавки сульфата меди, что обусловлено сильным дисперсионным взаимодействием свободной углеродной поверхности с молекулами бензола в процессе адсорбции.

Таким образом, для совместного поглощения паров бензола и аммиака предпочтительно использовать активный уголь с импрегнирующей добавкой в количестве 15 мас% (табл. 5).

Для дальнейших исследований был выбран импрегнированный сульфатом меди в количестве

**Таблица 4**  
Пористая структура сорбентов, модифицированных сульфатом меди

| Марка угля | Содержание сульфата меди в материале, мас% | Суммарный объем пор | Предельный объем сорбционного пространства | Объем микропор | Объем мезопор |
|------------|--|---------------------|--|----------------|---------------|
|            |  |                     |  |                |               |
| ЛК-Е       | 0  | 0.65                | 0.41                                       | 0.39           | 0.02          |
|            | 10   | 0.54                | 0.31                                       | 0.31           | 0.00          |
|            | 15   | 0.44                | 0.30                                       | 0.30           | 0.00          |
|            | 20   | 0.42                | 0.25                                       | 0.25           | 0.00          |
| АГ-5       | 0  | 0.68                | 0.42                                       | 0.35           | 0.07          |
|            | 10   | 0.70                | 0.35                                       | 0.34           | 0.01          |
|            | 15   | 0.61                | 0.32                                       | 0.31           | 0.01          |
|            | 20   | 0.61                | 0.31                                       | 0.31           | 0.00          |
| СКТ-6А     | 0  | 1.15                | 0.72                                       | 0.51           | 0.21          |
|            | 10   | 0.98                | 0.62                                       | 0.43           | 0.19          |
|            | 15   | 0.90                | 0.54                                       | 0.39           | 0.15          |
|            | 20   | 0.82                | 0.52                                       | 0.35           | 0.17          |

**Таблица 5**  
Время защитного действия по бензолу и аммиаку сорбентов, модифицированных сульфатом меди

| Марка угля | Содержание сульфата меди, мас% | Время защитного действия, мин |        |
|------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|
|            |                                | аммиак                        | бензол |
| ЛК-Е       | —                              | 6                             | 51     |
|            | 10                             | 61                            | 37     |
|            | 15                             | 95                            | 35     |
|            | 20                             | 84                            | 43     |
| АГ-5       | —                              | 3                             | 40     |
|            | 10                             | 56                            | 38     |
|            | 15                             | 85                            | 32     |
|            | 20                             | 68                            | 23     |
| СКТ-6А     | —                              | 2                             | 50     |
|            | 10                             | 47                            | 40     |
|            | 15                             | 81                            | 28     |
|            | 20                             | 82                            | 36     |

**Таблица 6**  
Параметры пористой структуры АГ-5, модифицированного сульфатом меди и фуллеренами

| Содержание сульфата меди | Содержание фуллерена | Предельный объем сорбционного пространства | Объем микропор | Объем мезопор |
|--------------------------|----------------------|--|----------------|---------------|
| мас%                     |                      | см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>           |                |               |
| 0                        | 0                    | 0.42                                       | 0.35           | 0.07          |
| 15                       | 0                    | 0.32                                       | 0.31           | 0.01          |
| 15                       | 0.003                | 0.31                                       | 0.30           | 0.01          |
| 15                       | 0.006                | 0.33                                       | 0.30           | 0.01          |

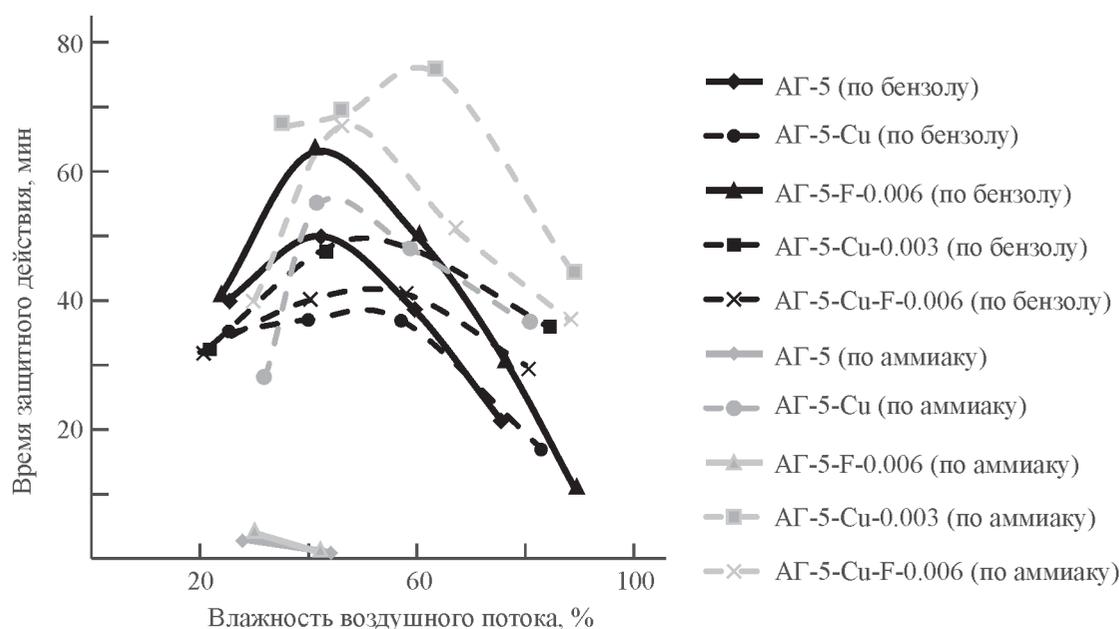
15 мас% широко применяющийся для снаряжения средств индивидуальной защиты органов дыхания активный уголь марки АГ-5.

Для повышения эффективности работы химического поглотителя на основе активного угля АГ-5 по парам адсорбируемых веществ было проведено модифицирование угля и получаемых на его основе химических поглотителей фуллереном.

Введение модификатора в структуру активного угля практически не изменяет объем характерных типов пор, определенный по бензолу, что достаточно ожидаемо вследствие малого количества вводимой добавки фуллеренов (табл. 6) и в то же время приводит к изменению времени защитного действия химического поглотителя в увлажненном потоке по парам бензола (см. рисунок).

Повышение влажности воздуха, содержащего пары бензола, ведет к снижению времени защитного действия активных углей, причем эта зависимость наблюдается как для активного угля АГ-5, так и для угля, модифицированного фуллеренами. Однако использование модифицированного фуллеренами угля способствует повышению времени защитного действия и соответственно динамической активности адсорбента на 28–36%, что объясняется, как было показано ранее [10], увеличением гидрофобности адсорбента и повышением его сродства к молекулам адсорбата за счет усиления дисперсионного взаимодействия. Процесс адсорбции паров бензола на модифицированных сульфатом меди активных углях ха-

рактеризуется несколько иной зависимостью. Наряду с более низкой сорбционной способностью материалов по парам бензола, что объясняется более низким объемом сорбирующих пор, частично заблокированных сульфатом меди, зависимость сорбционной активности образцов (определенной по времени защитного действия) от влажности отличается экстремальной формой и менее резким падением в области высоких значений влажности. Сорбционная активность химических поглотителей, содержащих сульфат меди, в области высокой влажности сравнима с активностью чистых углеродных адсорбентов. Такой эффект объясняется присутствием в материалах безводной формы сульфата меди, который в данном случае выполняет функцию гигроскопической добавки, трансформируясь в пентаводный сульфат меди. При этом, как показывает эксперимент, при влажности воздуха порядка 50% время защитного действия материалов, импрегнированных сульфатом меди, составляет 40–50 мин. При удельной скорости потока  $0.33 \text{ дм}^3 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  (табл. 2) за это время через сечение  $1 \text{ см}^2$  пройдет примерно  $13\text{--}17 \text{ дм}^3$  воздуха с относительной влажностью 50%, что при температуре, например,  $25^\circ\text{C}$  составит  $0.16\text{--}0.20 \text{ г}$ . При высоте слоя угля  $5 \text{ см}$  на сечение  $1 \text{ см}^2$  приходится около  $4 \text{ см}^3$  активного угля, модифицированного сульфатом меди, что составит при его насыпной плотности  $0.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  порядка  $2 \text{ г}$ , из которых  $0.3 \text{ г}$  — безводный сульфат меди. Так как соотношение молярных масс безводного сульфата меди и воды составляет в пентаводном кристаллогидрате



Зависимость времени защитного действия активного угля АГ-5 и модифицированного активного угля АГ-5 по бензолу и аммиаку от влажности воздушного потока.

160 : 90 (г/моль), то 0.3 г сульфата меди соответствует 0.17 г кристаллогидратной воды. Как видим, такое количество сульфата меди в поглотителе обеспечивает защиту углеродной поверхности от паров воды.

Аналогичная оценка работоспособности влагопоглотительной добавки в адсорбенте при высокой влажности проведена при влажности воздуха 80%, что соответствует времени защитного действия 19–38 мин. Расчет, подобный приведенному выше, показывает, что в этом случае количество влаги из воздуха (при 25°C), поступившее на поглотитель, составит 0.12–0.24 г, что также соответствует емкости поглотителя по парам воды. После того как влагопоглощающая добавка достигнет предельного насыщения парами воды, наступает проскок бензола. Наличие фуллеренов в адсорбенте также приводит к определенному увеличению его сорбционной способности по парам бензола вследствие повышения гидрофобности углеродной поверхности [10].

Повышение времени защитного действия при увеличении влажности воздуха от 20 до 50% объясняется тем, что при формировании кристаллогидрата сульфата меди с увеличением объема соли происходит изменение микропористой структуры углеродного сорбента с некоторым повышением его объема. В пользу этого предположения говорят результаты сравнения объемов характерных пор исходного химического поглотителя, представляющего собой активный уголь, модифицированный сульфатом меди, и химического поглотителя аналогичного состава, но прошедшего предварительную стадию насыщения парами воды с последующей десорбцией (табл. 7). Для определения объемов характерных типов пор в качестве модельного адсорбата использовали бензол. Адсорбент после десорбции паров воды отличался наличием большего объема микро- и мезопор (табл. 7), что, вероятно, обусловлено расклинивающим действием кристаллогидрата сульфата меди с частичным разрушением пористой структуры и об-

разованием дополнительного объема пор. В пользу этого предположения также говорит снижение прочности образцов на истирание после цикла сорбции–десорбции паров воды.

Модифицированный фуллереном активный уголь характеризуется на 28% более высоким временем защитного действия по сравнению с исходным углем для низких значений влажности воздуха и на 41% для высокой влажности. Для модифицированного сульфатом меди угля данные показатели выглядят как соответственно 26 и 90%.

Дальнейшим шагом работы было определение сорбционной активности модифицированного сульфатом меди углеродного адсорбента (химического поглотителя аммиака) по времени защитного действия в увлажненном потоке по парам аммиака (см. рисунок). Зависимости времени защитного действия химического поглотителя аммиака от влажности воздушного потока имеют экстремальный характер с максимумом, соответствующим относительной влажности воздуха 35–60%. Экстремальный характер зависимостей обусловлен тем, что процесс поглощения аммиака сульфатом меди реализуется через образование аммиакатов меди в условиях повышенной влажности воздуха и как следствие материала поглотителя. При низкой влажности образование комплексных соединений с аммиаком в виде лиганда затруднительно. Проведение процессов при высокой влажности порядка 80–90% ведет к завлажнению сорбента и образованию водной пленки в пористой структуре, снижающей поверхность массообмена и затрудняющей процессы присоединения аммиака.

Анализ явления, связанного с увеличением сорбционной емкости материала при введении фуллерена в его состав, позволяет сделать следующее заключение. Введение обладающих мощной  $\pi$ -электронной структурой фуллеренов в поглотитель обеспечивает повышение его способности к дисперсионному взаимодействию с сорбируемыми на его поверхности мо-

Таблица 7

Пористая структура активного угля АГ-5 модифицированного сульфатом меди (15 мас%), определенная по парам бензола до и после адсорбции паров воды

| Образец                      | Сорбционная емкость по парам воды ( $p/p_s = 0.43$ ) | Предельный объем сорбционного пространства | Объем микропор | Объем мезопор | Прочность, % |
|------------------------------|--|--|----------------|---------------|--------------|
|                              | см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>                     |  |                |               |              |
| До сорбции воды              |  | 0.32                                       | 0.31           | 0.01          | 72           |
| После сорбции–десорбции воды | 0.18   | 0.35                                       | 0.34           | 0.01          | 68           |

лекулами [11]. Вследствие повышенной способности к дисперсионному взаимодействию с адсорбируемыми молекулами аммиака увеличивается активность поглотителя при низких значениях влажности воздуха. Введение отличающихся высокой гидрофобностью фуллеренов в адсорбент также увеличивает его гидрофобные свойства [12, 13]. Повышение гидрофобности материала снижает его сродство к воде и в определенной степени предотвращает переувлажнение поглотителя в процессах адсорбции при высоких значениях влажности воздуха. Как следствие введение фуллеренов в поглотитель повышает защитную мощность поглотителя, определенную по времени защитного действия, на 45% при влажности воздуха 36% и на 51% при влажности 80%. Уголь, не импрегнированный сульфатом меди, практически не работает в данных условиях в связи с низкой адсорбционной активностью углеродной поверхности по отношению к аммиаку.

### Выводы

Модифицирование фуллереном активного угля, импрегнированного сульфатом меди, обеспечивает возрастание динамической емкости получаемого химического поглотителя по бензолу при работе во влажных средах на 28–36%, что обусловлено повышением гидрофобности материала. Введение безводного сульфата меди в активный уголь снижает конкурирующую адсорбцию паров воды на поверхности углеродного адсорбента по отношению к молекулам бензола, причем образование гидрата соли ведет к расклиниванию пор, увеличению их объема и повышению динамической активности сорбента. Введение фуллеренов в химический поглотитель на основе активного угля, модифицированного сульфатом меди, приводит к повышению его динамической емкости по аммиаку на 45–51% в области высокой влажности воздуха.

### Финансирование работы

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 10.7499.2017/8.9 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности — инициативные научные проекты «Научные основы создания гидрофобных микропористых углеродных адсорбентов для повышения селективности сорбционного поглощения микропримесей органических соединений из водных и завлажненных газовых сред» (ЕГИСУ НИОКР № АААА-А17-117040510271-1).

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Спиридонова Елена Анатольевна*, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1801-9813>

*Самонин Вячеслав Викторович*, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4288-257X>

*Подвязников Михаил Львович*, д.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1946-5476>

*Морозова Вера Юрьевна*, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5826-5018>

### Список литературы

- [1] *Пенькова А. В., Acquah S. F., Пиотровский Л. Б., Маркелов Д. А., Семисалова А. С., Kroto H. W.* Производные фуллерена как нанодобавки для полимерных композитов // *Успехи химии*. 2017. Т. 86. № 6. С. 530–566 [*Penkova A. V., Acquah S. F., Piotrovskiy L. B., Markelov D. A., Semisalov A. S., Kroto H. W.* Fullerene derivatives as nano-additives in polymer composites // *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86. N 6. P. 530–566. <https://doi.org/10.1070/RCR4712>].
- [2] *Капуткина Л. М., Щетинин И. В., Ягодкин Ю. Д., Савченко А. Г., Горшенков М. В., Глебов А. В.* Структура и свойства хромо-молибденовой стали, модифицированной добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок // *Материаловедение*. 2014. № 3. С. 3–8 [*Kaputkina L. M., Shchetinin I. V., Yagodkin Y. D., Savchenko A. G., Gorshenkov M. V., Glebov A. V.* Structure and properties of chromium-molybdenum steel modified by the addition of fullerenes and carbon nanotubes // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2014. V. 5. N 4. P. 334–339. <https://doi.org/10.1134/S2075113314040261>].
- [3] *Поталицин М. Г., Бабенко А. А., Алехин О. С., Алексеев Н. И., Арапов О. В., Чарыков Н. А., Некрасов К. В., Герасимов В. И., Семенов К. Н.* Капролоны, модифицированные фуллеренами и фуллероидными материалами // *ЖПХ*. 2006. Т. 79. № 2. С. 308–311 [*Potalitsin M. G., Babenko A. A., Alekhin O. S., Alekseev N. I., Arapov O. V., Charykov N. A., Nekrasov K. V., Gerasimov V. I., Semenov K. N.* Caprolons modified with fullerenes and fulleroid materials // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 2. P. 306–309. <https://doi.org/10.1134/S1070427206020273>].
- [4] *Sridhar D., Balakrishnan K., Gnanaprakasa T.J., Raghavan S., Muralidharan K.* Self-assembled fullerene additives for boosting the capacity of activated carbon

- electrodes in supercapacitors // RSC Adv. 2015. V. 5. N 78. P 63834–63838.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA10903E>
- [5] *Ettefaghi E. O., Ahmadi H., Rashidi A., Mohtasebi S. S.* Investigation of the anti-wear properties of nano additives on sliding bearings of internal combustion engine // Int. J. Precis. Eng. Manuf. 2013. V. 14. N 5. P. 805–809. <https://doi.org/10.1007/s12541-013-0105-z>
- [6] *Фомкин А. А.* Нанопористые материалы и их адсорбционные свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 2. С. 133–149 [*Fomkin A. A.* Nanoporous materials and their adsorption properties // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2009. V. 45. N 2. P. 121–136. <https://doi.org/10.1134/S2070205109020014>].
- [7] *Kiselev V. M., Belousova I. M., Belousov V. P., Sosnov E. N.* Gases Adsorption by Fullerenes and Polyhedral Multi-Wall Carbon Nanostructures. FL: Talyor & Francis Group, 2012. Chapter. P. 161–186. <https://doi.org/10.1201/b13722-5>
- [8] *Меленевская Е. Ю., Мокеев М. В., Насонова К. В., Подосенова Н. Г., Шаронова Л. В., Грибанов А. В.* Анализ адсорбции компонентов плазмы крови фуллеренсодержащими силикагелями с применением ЯМР-спектроскопии в твердом теле // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 10. С. 1686–1690 [*Melenevskaya E. Yu., Mokeev M. V., Nasonova K. V., Griбанov A. V., Podosenova N. G., Sharonova L. V.* Analyzing the adsorption of blood plasma components by means of fullerene-containing silica gels and NMR spectroscopy in solids // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. N 10. P. 1583–1587. <https://doi.org/10.1134/S0036024412100172>].
- [9] *Алексеева О. В., Багровская Н. А., Носков А. В.* Сорбционная активность композита целлюлоза/фуллерен по отношению к ионам тяжелых металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 18–24 [*Alekseeva O. V., Bagrovskaya N. A., Noskov A. V.* The sorption activity of a cellulose–fullerene composite relative to heavy metal ions // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. N 1. P. 15–20. <https://doi.org/10.1134/S2070205119010027>].
- [10] *Самонин В. В., Подвязников М. Л., Никонова В. Ю., Спиридонова Е. А., Шевкина А. Ю.* Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб: Наука, 2009. С. 91–156.
- [11] *Yakimova N. I., Mjakin S. V., Vasiljeva I. V., Samonin V. V.* Activation of adsorbents. Electron beam modification of solids. New York: Nova Science Publishers, 2009. Ch. 3.3. P. 49–55.
- [12] *Спиридонова Е. А., Хрылова Е. Д., Самонин В. В., Подвязников М. Л., Яковлева А. В., Кича М. А.* Очистка увлажненных газовых сред от бензола активными углями, модифицированными фуллеренами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 209–214. <https://doi.org/10.1134/S0044185619020281> [*Spiridonova E. A., Khrylova E. D., Samonin V. V., Podvaznikov M. L., Yakovleva A. V., Kicha M. A.* Cleaning of humidified gas media from benzene using active carbons modified by fullerenes // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. N 2. P. 335–340].
- [13] *Samonin V., Podvaznikov M., Spiridonova E., Nikonova V.* Application of fulleroid nano-carbon in sorption techniques // Silicon Versus Carbon / Eds Y. Magarshak, S. Kozyrev, A. K. Vaseashta. NATO Science for Peace and Security. Ser. B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht, 2009. P. 379–395. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-2523-4\\_25](https://doi.org/10.1007/978-90-481-2523-4_25)