ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, *2024*, *том 43*, *№ 5*, *с. 93—99*

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 577.342.

КОЛЛОИДНО-ГРАФИТОВАЯ СУСПЕНЗИЯ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

© 2024 г. В. Н. Горшенев*

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

**E-mail: gor@sky.chph.ras.ru*

Поступила в редакцию 08.06.2023;
после доработки 17.09.2023;
принята в печать 20.09.2023

В настоящее время модифицированные окисленные (интеркалированные) графиты и получаемые из них расширенные термическим способом графиты применяются при решении многих прикладных задач. Это связано с тем, что, сохраняя все свойства слоистых соединений графита, расщепленные частицы графитов обладают важными новыми свойствами, такими как легкость формования, малый насыпной вес, активное взаимодействие с полимерной матрицей. Однако вопрос о механизмах расширения окисленных графитов и свойствах расщепленных на слои частиц терморасширенных графитов недостаточно изучен. Установление экспериментальных закономерностей протекания процессов расширения окисленных кислотами графитов способствует пониманию совокупности стадий сложных процессов, происходящих при расширении графитовых частиц в газовой атмосфере и в полимерных матрицах. Цель работы состояла в синтезе коллоидно-графитовой суспензии на основе частиц терморасширенного графита, определении свойств суспензий и процессов расширения окисленных графитов при термическом и микроволновом нагреве. В результате модифицирования терморасширенного графита с низкой насыпной плотностью в активирующих средах коллоидно-графитовые суспензии синтезируются без стадии виброизмельчения. Расщепление графитовых материалов после химического модифицирования термо- и СВЧ-стимулированным нагревом приводит к образованию графеноподобных структур. Развитие техники модифицирования электропроводящих пористых образцов материалов, применяемых в качестве электродов, позволяет вводить графитовые наночастицы под действием электрического поля.

Ключевые слова: модифицированные окисленные графиты, термический и микроволновой нагрев.

DOI: 10.31857/S0207401X24050114

1. ВВЕДЕНИЕ

В практике современного материаловедения модифицированные кислотами графиты (МГ), или интеркалированные (окисленные) графиты (ОГ), и получаемые из них термо расширенные графиты (ТРГ) применяются при решении многих прикладных задач [1–3]. Это связано с тем, что, сохраняя все свойства слоистых соединений графита, расщепленные частицы графитов обладают такими новыми свойствами, как легкость формования, малый насыпной вес, активное взаимодействие с полимерной матрицей. Несмотря на достаточно широкие области применений ОГ и ТРГ, научные вопросы о механизмах расширения ОГ, о свойствах расщепленных на слои частиц ТРГ активно изучаются и обсуждаются. Установление экспериментальных закономерностей протекания процессов расширения окисленных кислотами графитов способствует пониманию совокупности стадий сложных процессов, происходящих при расширении графитовых частиц в газовой атмосфере и в полимерных матрицах [4, 5].

Среди аллотропных форм графитов: фуллеренов, нанотрубок, графенов, – в последнее время повышенный интерес проявляется к расщепленным графитовым частицам, графенам и к графеноподобным слоям [6, 7]. В частности, это связано с тем, что при формировании электропроводящих полимер-графитовых композитов возникновение электрической проводимости в объеме диэлектрического материала и на его поверхности происходит при достижении перколяционного перехода при меньших наполнениях по массе тонкими графеновыми частицами по сравнению с нерасщепленными графитовыми частицами. В технической литературе графеноподобную структуру

представляют в виде пластинок (чешуек) с поперечным размером порядка 1–100 мкм и толщиной 1–60 графеновых слоев (0.34–20 нм). Условно чешуйки толщиной до 10 слоев называют малослойным графеном, а свыше 10 слоев – многослойным графеном. Технику модифицирования графитового материала окислителями, кислотами, с последующей стадией расщепления графитовых слоев для получения графеновых суспензий применяют в настоящее время в большинстве научных работ [8–10].

Известны физико-химические процессы формирования коллоидных графитовых суспензий, которые включают: 1) стадию измельчения, 2) химические реакции с графитовыми частицами, 3) стадию стабилизации дисперсий в дисперсионных средах. Коллоидно-графитовая (КГ) суспензия марки ТО-3 получается из вибромолотого графита после химического модифицирования кислотами [11]. После модифицирования частиц графитов (с большой насыпной плотностью – порядка 300–400 г/л) в смеси серной и азотной кислот, отмывки от кислот и терморасширения получены порошки ТРГ с малой насыпной плотностью (4–8 г/л). После дополнительного модифицирования графитовых частиц (ТРГ) без проведения стадии измельчения можно получить графеноподобные структуры. В отличие от известного способа изготовления коллоидно-графитовых суспензий [11], терморасширенный графит с насыпной плотностью 4–8 г/л модифицировался сильным окислением по методу Хаммерса [12, 13]. Для сравнения свойств коллоидных графитовых суспензий синтез по методу Хаммерса проведен для графитов ТО-3 и ТРГ.

Цели работы – синтез коллоидно-графитовой суспензии на основе частиц терморасширенного графита, определение свойств суспензий и процессов расширения окисленных графитов при термическом и микроволновом нагреве.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез коллоидных графитовых суспензий проводили с применением вибромолотого графита марки-ТО-3 и терморасширенного графита с насыпной плотностью 4–8 г/л. Графитовые частицы, подвергнутые вибропомолу в течение 3 ч до удельной поверхности по БЭТ 200–250 $м^2$/г (образец ТО-3), модифицировали смесью концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 3 : 1 [14, 15].

Такое модифицирование графитового материала относили к условиям слабого окисления. После удаления кислот графитовый осадок на фильтре смешивали в зависимости от дальнейшего применения с дистиллированной водой или с изопропиловым спиртом, получая стабильную ультрадисперсную суспензию активированного графита. Полученный в результате синтеза в условии слабого окисления коллоидно-графитовый препарат ТО-3 имел удельную поверхность не менее 1300 $м^2$/г.

Модифицирование вибромолотых графитовых частиц марки ТО-3 также проводили в условиях сильного окисления по методу Хаммерса [12, 13]. При таких условиях смесь для модифицирования была приготовлена из 1 г мелкодисперсного графита с размером частиц порядка 10–20 мкм в растворе 1 г $NaNO_3$ в 45 мл 93–94%-ной H_2SO_4. Затем смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. При интенсивном перемешивании малыми порциями в суспензию вводили 6 г перманганата калия. После введения перманганата температуру в реакторе повышали до 35–40 °C и поддерживали ее на этом уровне в течение 30 мин. После разбавления водой и обработки перекисью водорода окисленный графит многократно промывали дистиллированной водой до получения pH надосадочной жидкости на уровне 4.9–5.0. После смены воды над осажденным графитом в центрифуге при скорости вращения 8000 об/мин в течение 15 мин вновь проводилась отмывка, которая повторялась до 10 раз.

В процессе сильного окисления образуется пастообразное вещество коричневого цвета, которое отмывалось дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной жидкости. Данные динамического светорассеяния свидетельствуют, что промывные растворы представляют собой дисперсные системы, стабильные в течение многих недель.

Распределение графитовых частиц по размерам в надосадочной жидкости после центрифугирования определяли на лазерном спектрометре Zetasizer Nano ZS Zen3600 производства компании Malvern (Great Britain). После последней отмывки проводили лиофильное высушивание графитового материала.

По аналогичной схеме по методу Хаммерса проводили модифицирование частиц ТРГ. В отличие от условий модифицирования вибромолотого графита модифицирование частиц ТРГ с низкой насыпной плотностью (8 г/л) окисляли в среде с большим количеством серной кислоты (93%) из расчета: 100–200 мл кислоты, 3 г $KMnO_4$ и 0.7–1.0 г $NaNO_3$ на 0.5 г графита.

Отмывку от кислот также проводили с применением центрифугирования суспензий и смены воды. Из надосадочной жидкости путем осаждения получали графитовые пленки.

Измерения тепловых эффектов при терморасширении модифицированных графитов проводили на приборе STA449F3 производства компании Netzsch (Germany) в атмосфере аргона. Расширение образцов ОГ осуществляли путем нагревания в сушильном шкафу СНОЛ 3.5 (Россия) и микроволнового нагрева на частоте 2.45 ГГц мощностью ≈ 800 Вт в СВЧ печи в воздушной атмосфере.

Микрофотографии расширенных графитовых частиц получены на сканирующих электронных микроскопах JSM-35 производства компании Jeol (Japan) и Neon 40 EsB-35-09 производства компании Carl Zeiss (Germany).

Эффекты движения коллоидных частиц ТРГ в электрическом поле наблюдали в кварцевой кювете длиной 10 см и толщиной 1 см. Электроды из медной фольги размещали по краям кюветы и подключали к источнику питания постоянного тока Б5-49.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение коллоидно-графитовых суспензий, устойчивых к осаждению частиц твердой фазы, как правило, осуществляется за счет измельчения частиц до коллоидных размеров и введения поверхностно-активных веществ (ПАВ), препятствующих агрегации частиц и их осаждению. В работе [16] установлено, что ПАВ снижают затраты энергии на измельчение и обеспечивают эффект стабилизации коллоидных графитовых частиц к осаждению.

Осаждение взвешенных частиц вибромолотых графитов марки ТО-3 в присутствии ПАВ этилсульфата натрия не происходило в процессе наблюдения в течение 10–15 часов. Методом динамического светорассеяния (на спектрофотометре Zetasizer Nano ZS Zen3600 компании Malvern) установлено, что размеры частиц в дисперсиях вибромолотых графитов достаточно велики, средний гидродинамический диаметр большинства частиц мало зависит от времени помола и находится в интервале 2200–2100 нм. После химического модифицирования вибромолотых графитов в условиях слабого окисления смесью концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 3 : 1 на стадии гидролиза происходит расщепление графитовых частиц на частицы с высокой удельной поверхностью порядка 1300 $м^2/г$ в случае их вибропомола в течение 3 ч [10]. В результате модифицирования кислотами на графитовой поверхности формируются кислородсодержащие группы, препятствующие агрегации коллоидных графитовых частиц.

Терморасширенный графит, так же как и вибромолотый графит, применяется при создании графитовых суспензий. В работе [17] установлено, что ТРГ является более перспективным предшественником получения графеносодержащих суспензий, так как при одинаковых условиях диспергирования позволяет получать более устойчивые суспензии. Максимальную стабильность суспензий на основе ТРГ наблюдали при ультразвуковом диспергировании на частоте 22 кГц в водных растворах додецилсульфата натрия. Для предотвращения сильного разогрева суспензий обработку ультразвуком проводили циклами по 2 мин, увеличивая ее продолжительность до 40 мин.

В отличие от способов измельчения графитовых частиц и создания дисперсий в присутствии ПАВ в ультразвуковом поле для получения коллоидно-графитовых-суспензий из ТРГ с насыпной плотностью 8 г/л применялся метод сильного окисления графитовых частиц [12, 13]. В результате сравнения электрофизических свойств образцов пленок из графитовых суспензий в условиях слабого окисления и суспензий на основе сильного окисления ОГ установлено, что при сильном окислении образцы пленок, полученных путем осаждения из суспензий ОГ/ТРГ (рис. 1), не проводят электрический ток. Величина сопротивления пленок из суспензии ОГ больше 10 МОм.

В отличие от слабо окисленных графитов, которые являются проводниками электрического тока, сильно окисленные графиты не проводят электрический ток. В результате термической обработки сильно окисленные графиты приобре-

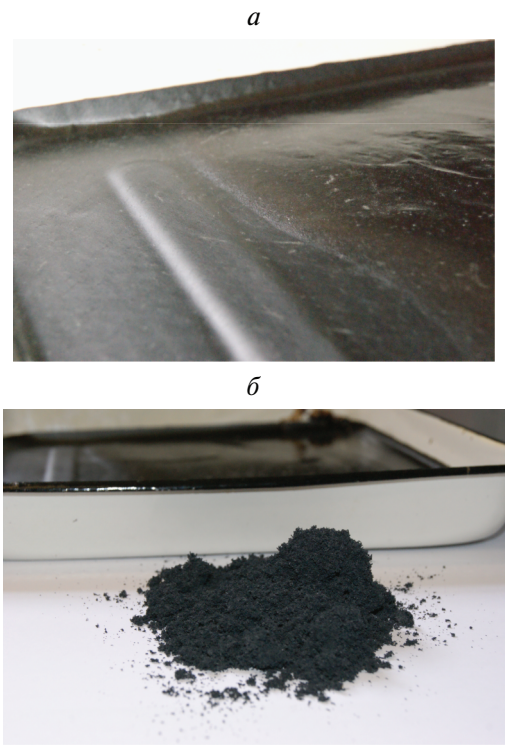


Рис. 1. Образцы графитовых материалов на основе коллоидно-графитовой суспензии из ТРГ: *а* – графитовая пленка высушенная из надосадочной суспензии в результате отмывки водой и центрифугирования (пленка из КГ/ТРГ); *б* – терморасширенный графит, полученный в результате термической обработки пленки при $T = 350$°C (возвращение к ТРГ).

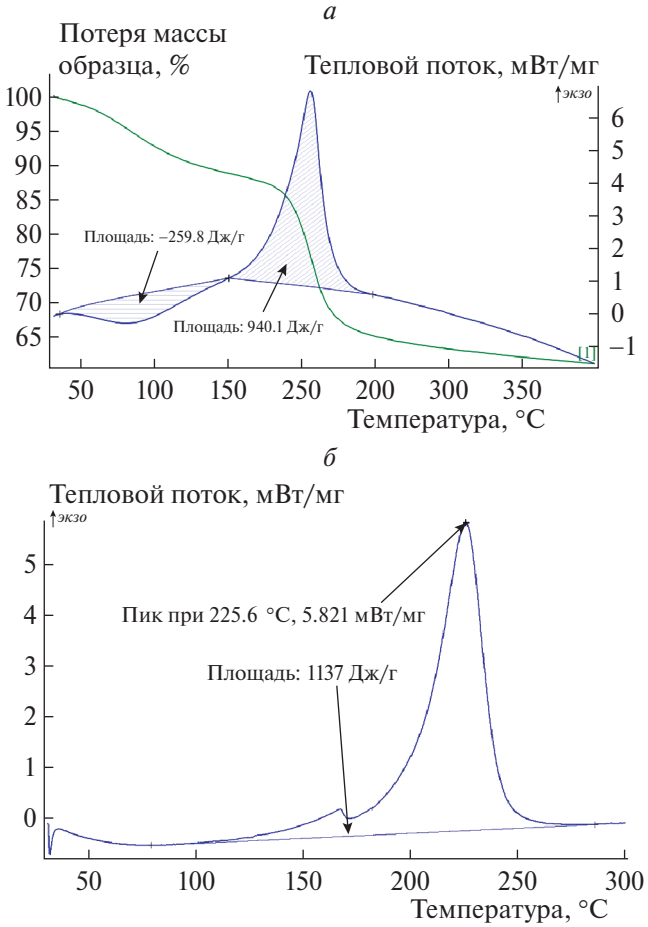


Рис. 2. Экзотермические эффекты при термостимулированном нагреве сильно окисленных ТО-3 и ТРГ: *а* – зависимости ДСК для ТО-3; *б* – зависимости ДСК для ТРГ.

тают способность проводить электрический ток. Однако оказывается, что величина их электрической проводимости меньше, чем терморасширенных слабо окисленных графитов. Последнее обстоятельство указывает на то, что система сопряженных связей не восстанавливается при термической обработке сильно окисленных графитов полностью и что сохраняется большая дефектность графеновых слоев.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что графитовые препараты сильно окисленных графитов в отличие от графитовых препаратов, полученных осаждением из суспензий, характеризуются экзотермическим выделением тепла при терморасширении (рис. 2). На зависимостях ДСК для образцов пленок ОГ и ОГ/ТРГ в интервале температур 180–250 °C с максимумом при 215–220 °C наблюдается экзотермический пик выделения тепла при терморасширении образцов. В результате термической обработки пленки из суспензии ОГ происходят терморасширение графитового материала и образование частиц ТРГ вермикулярной структуры.

Отмывку водной КГ-суспензии с целью уменьшения кислотности дисперсионной среды проводили методом ультразвукового диспергирования в течение 2–3 мин и центрифугированием смеси со скоростью 8000 об/мин в течение 15–20 мин. В результате центрифугирования образовывались графитовый осадок и надосадочная суспензия. В течение 10 отмывок pH дисперсионной среды увеличилась от pH 1.0 до pH 5.0. Из надосадочных суспензий посредством высушивания получали графитовые пленки (рис. 1*а*). В результате сильного окисления графита ТО-3 и ТРГ получаются графитовые продукты окисления пастообразной консистенции, из которых после отмывки водой получены образцы графитовых материалов в виде пленок и порошков.

Модифицирование ТРГ в условиях сильного окисления, нагреве со скоростью 3 °C/мин до

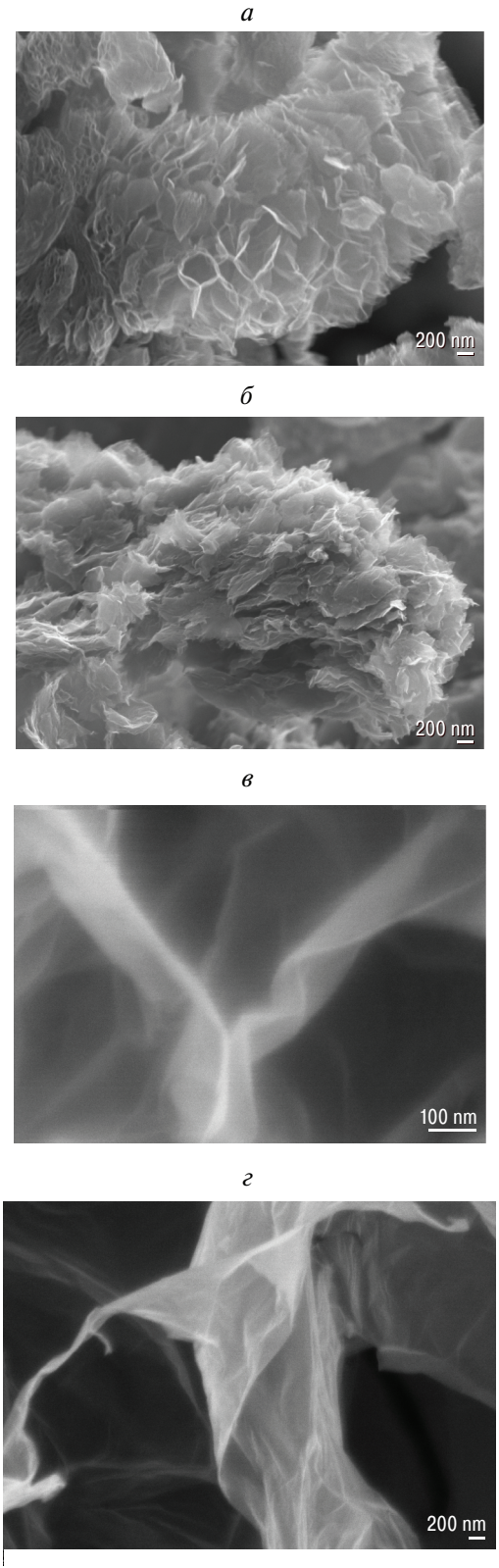


Рис. 3. Сравнение микрофотографий терморасширенных графитов после термостимулированных нагревов: после слабого (*а*) и сильного (*б*) окисления; *в, г* – отдельные участки расщепленных под действием микроволнового излучения (в СВЧ-печи) графитовых частиц до графеновых фрагментов.

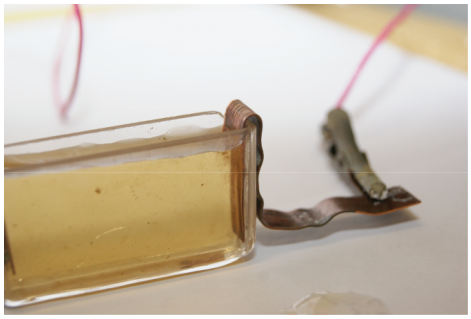
350 °С и под действием СВЧ-излучения в течение 20–30 с позволило получить графитовые порошки с лепестками в виде графеновых слоев (рис. 3*в*, *г*). На микрофотографиях, полученных на сканирующем электронном микроскопе, изображены участки расщепления слоистой графитовой структуры на графеноподобные лепестки (рис. 3*б*). Сравнение микрофотографий терморасширенных графитов после слабого (рис. 3*а*) и сильного (рис. 3*б*) окисления показывает значительное уменьшение размеров частиц при сильном окислении. Преимущество расщепления графитовых слоев под действием электромагнитного СВЧ-излучения после ослабления связей между слоями за счет модифицирования кислотами связано с уменьшением энергозатрат, большей скоростью объемного расширения окисленных графитов и более глубоким проникновением электромагнитной волны, допускающим более тонкое расщепление графитовых частиц на слои.

Интерес к созданию КГ-суспензий обусловлен также возможностью их применения, во-первых, для пропитки ими диэлектрических материалов [18, 19] с целью формирования электропроводящих покрытий [20–22], во-вторых, появляется возможность управлять суспензиями под действием электрического поля [23].

При напряжении 100 В и токе 140 мА в кварцевой кювете происходило перемещение частиц ОГ/ТРГ после сильного окисления (рис. 4). Графитовая суспензия (pH 2.0) была приготовлена из расчета 3 г пасты сильно окисленного графита на 300 г воды. Частицы графитовой суспензии под действием электрического поля перемещались в сторону медного электрода с отрицательным потенциалом, на котором наблюдались газовыделение и образование осадков черного цвета. С течением времени частицы осадка всплывают (рис. 4*б*). Собранные частицы графита были диспергированы в воде под действием ультразвука. Образовалась прозрачная суспензия коричневатого цвета, которая по сравнению с исходной суспензией ОГ/ТРГ оказалась неустойчивой, и для повышения устойчивости необходимо вводить ПАВ.

Эффект перемещения коллоидных частиц в электрическом поле был использован для введения коллоидных частиц ОГ/ТРГ в пористые образцы материалов и расщепления с восстановлением электрической проводимости графитового

а



б

Рис. 4. Результаты перемещения сильно окисленных графитовых частиц суспензии ОГ/ТРГ под действием электрического поля. Видно, что частицы движутся к положительному электроду. Восстановление графитовых частиц и расширение привело к образованию графитового слоя на поверхности водного слоя.

материала в порах диэлектрика. Под действием электрического поля появляется возможность развития новых технологических подходов к созданию изделий для углеродной электроники.

4. ВЫВОДЫ

1. В результате модифицирования терморасширенного графита с низкой насыпной плотностью в активирующих средах коллоидно-графитовые суспензии синтезируются без стадии виброизмельчения.

2. Расщепление графитовых материалов после химического модифицирования термо- и СВЧ-стимулированным нагревом приводит к образованию графеноподобных структур. Развитие техники модифицирования электропроводящих пористых образцов материалов, применяемых в качестве электродов, позволяет вводить графитовые наночастицы под действием электрического поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122041400110-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А.* Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
2. *Chung D.D.L.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 2645. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000021439.18202.ea
3. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.* // Adv. Phys. 2002. V. 51. P. 1. https://doi.org/10.1080/00018730110113644
4. *Лозовик Ю.Е., Попов А.М.* // УФН. 1997. Т. 167. № 7. С. 751.
5. *Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Саидаминов М.И.* Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита. Уч. пос. для студентов по специальности “Композиционные наноматериалы” М.: Изд-во Мос. гос. университета, 2010.
6. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666. https://doi.org/10.1126/science.1102896
7. *Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B. et al.* // Nature. 2006. V. 442. № 7100. P. 282.
8. *Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.-Дж., Федоров В.Е.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 8. С. 784.
9. *Soldano C., Mahmood A., DujardinE.* // Carbon. 2010. V. 48 № 8. P. 2127.
10. *Singh V., Joung D., Zhai L. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 1178.
11. *Фиалков А.С.* Углеродные межслоевые соединения и композиты на их основе. М.: Аспект-Пресс, 1997.
12. *Hummers W.S.* Preparation of graphitic acid: Pat. USA 2798878, 1957.
13. *Hummers W.S., Offman R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
14. *Топоров Г.Н., Семенов М.В., Елисеева Р.А., Хачатурьян Т.К., Татаренко В.А.* // Коллоид. журн. 1978. № 3. С. 575.
15. *Фиалков А.С., Топоров Г.Н., Чеканова В.Д.* // ЖФХ. 1963. Т. XXXVII. № 3. С. 566.
16. *Рединдер П.А.* // Коллоидный графит: сборник статей. М.: Институт прикладной минералогии, 1932. С. 87.
17. *Кульметьева В.Б., Поносова А.А.* // Соврем. пробл. науки и образования. 2015. № 2 (2). С. 11.
18. *Горшенев В.Н., Бибиков С.Б, Кузнецов А.М.* // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 3. С. 442.
19. *Куликовский Э.И, Орлов В.В., Бибиков С.Б., Горшенев В.Н.* Сверхширокодиапазонное радиопоглощающее устройство: Пат. РФ № 2253927 // Б.И. 2005. № 16.
20. *Гатин А.К., Гришин М.В., Простнев А.С., Сарвадий С.Ю., Степанов И.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 221. https://doi.org/10.31857/S0207401X22050041
21. *Кучеренко М.Г., Неясов П.П., Кручинин Н.Ю.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 51. https://doi.org/10.31857/S0207401X23050059
22. *Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В., Буракова Е.А., Юрков Г.Ю.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 64. https://doi.org/10.31857/S0207401X22090138
23. *Боднева В.Л., Кожушнер М.А., Лидский Б.В., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 3. https://doi.org/10.31857/S0207401X2307004X

COLLOIDAL-GRAPHITE SUSPENSION BASED ON THERMALLY EXPANDED GRAPHITE

V. N. Gorshenev*

Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**E-mail: gor@sky.chph.ras.ru*

Currently, modified oxidized (intercalated) graphites and thermally expanded graphites obtained from them are used in solving many applied problems. This is due to the fact that while retaining all the properties of layered graphite compounds, split graphite particles have important new properties, such as ease of molding, low bulk density, and active interaction with the polymer matrix. However, the question of the mechanisms of expansion of oxidized graphite and the properties of thermally expanded graphite particles split into layers has not been sufficiently studied. The establishment of experimental patterns of expansion processes of graphite oxidized by acids contributes to the understanding of the set of stages of complex processes occurring during the expansion of graphite particles in a gas atmosphere and in polymer matrices. The purpose of the work was to synthesize a colloidal-graphite suspension based on thermally expanded graphite particles, to study the properties of suspensions and expansion processes of oxidized graphite during thermal and microwave heating. As a result of modifying thermally expanded graphite with low bulk density in activating media, colloidal graphite suspensions are synthesized without a vibration grinding stage. The splitting of graphite materials after chemical modification by thermal and microwave-stimulated heating leads to the formation of graphene-like structures. The development of techniques for modifying electrically conductive porous samples of materials used as electrodes makes it possible to introduce nanographite particles under the influence of an electric field.

Keywords: graphites modified by oxidation, thermal and microwave heating.

REFERENCES

1. *Ubbelode A.R., Lewis F.A.* Graphite and its crystalline compounds. Oxford: Clarendon Press, 1960.
2. *Chung D.D.L.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 2645. https://doi.org 10.1023/B:JMSC.0000021439.18202.ea
3. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.* // Adv. Phys. 2002. V. 51. P. 1. https://doi.org 10.1080/00018730110113644
4. *Lozovik Yu.E., Popov A.M.* // UFN. 1997. V. 167(7). P. 751.
5. *Sorokina N.E., Avdeev V.V., Tikhomirov A.S., Lutfullin M.A., Saidaminov M.I.* // Composite nanomaterials based on intercalated graphite. Textbook for students majoring in "Composite nanomaterials" [in Russan]. Moscow: Izd. Mos. Gos. Univ., 2010. P. 50.
6. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666. https://doi.org 10.1126/science.1102896
7. *Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B. et al.* // Nature. 2006. V. 442. № 7100. P. 282.
8. *Graifer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Kim S.-J., Fedorov V.E.* // Advances in Chemistry. 2011. V. 80(8). P. 784.
9. *Soldano C., Mahmood A., DujardinE.* // Carbon. 2010. V. 48 № 8. P. 2127.
10. *Singh V., Joung D., Zhai L. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 1178.
11. *Fialkov A.S.* Carbon interlayer compounds and composites based on them. Moscow: Aspect-Press, 1997 [in Russian].
12. *Hummers W.S.* Pat. USA 2798878, 1957.
13. *Hummers W.S., Offman R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
14. *Toporov G.N., Semenov M.V., Eliseeva R.A., Khachaturyan T.K., Tatarenko V.A.* // Colloid. log. 1978. V. 3. P. 575.
15. *Fialkov A.S., Toporov G.N., Chekanova V.D.* // Journal of Physics. Chemistry. 1963. V. XXXVII(3). P. 566.
16. *Redinder P.A.* // Colloid graphite: Collection of articles. Moscow: Institute of Applied Mineralogy, 1932. P. 87 [in Russian].
17. *Kulmetyeva V.B., Ponosova A.A.* // Modern Problems of Science and Education. 2015. V. 2(2). P. 11.
18. *Gorshenev V.N., Bibikov S.B., Kuznetsov A.M.* // Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81(3). P. 442.
19. *Kulikovsky E.I., Orlov V.V., Bibikov S.B., Gorshenev V.N.* Ultra wide range radio absorbing device: RF Patent 2253927 // 2005. № 16.
20. *Gatin A.K., Grishin M.V., Prostnev A.S., Sarvady S.Yu., Stepanov I.G., Kharitonov V.A., Shub B.R.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(3). P. 468. https://doi.org 10.1134/S1990793122030046
21. *Kucherenko M.G., Neyasov P.P., Kruchinin N.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17(3). P. 745. https://doi.org 10.1134/S1990793123030053
22. *Zhukov A.M., Solodilov V.I., Tretyakov I.V., Burakova E.A., Yurkov G.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(5). P. 926. https://doi.org 10.1134/S199079312205013X
23. *Bodneva V.L., Kozhushner M.A., Lidsky B.V., Posvyansky V.S., Trakhtenberg L.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17(4). P. 783. https://doi.org 10.11334/S199079311230XXXXX