

06

## Влияние серы на выход и морфологию длинных углеродных нанотрубок

© М.А. Хасков, А.Р. Караева, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов  
Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“,  
108840 Троицк, Москва, Россия  
e-mail: khaskov@tisnum.ru

Поступило в Редакцию 18 октября 2024 г.

В окончательной редакции 18 октября 2024 г.

Принято к публикации 18 октября 2024 г.

Изучено влияние серосодержащего активатора роста длинных углеродных нанотрубок на выход и морфологию получаемых продуктов синтеза при температуре 1150°C аэрозольным методом газозофазного химического осаждения. Используются различные концентрации серосодержащего активатора в реакционной смеси, где содержание серы варьировали в диапазоне 0.1–2.0 mass%. Продукты синтеза исследовали методами электронной микроскопии и термогравиметрии. Показано, что содержание серы существенно влияет как на выход, так и на морфологию получаемого продукта синтеза, а также на содержание остаточного катализатора. Выявлено, что при содержаниях серы от 0.1 до 0.5 mass% в продуктах синтеза преобладают длинные однонаправленные углеродные нанотрубки, а при содержании серы 0.5 mass% появляются еще изогнутые и Y-образные нанотрубки. При дальнейшем увеличении содержания серы в реакционной смеси доля длинных однонаправленных углеродных нанотрубок в продуктах синтеза уменьшается, появляются „оперенные нанотрубки“, в том числе сфероидальные частицы. Использование 1.0 mass% и более серы в реакционной смеси приводит к полному прекращению роста углеродных нанотрубок с образованием наноразмерных кластеров аморфного углерода и графитоподобных частиц углерода. Полученные результаты позволили найти оптимум по содержанию серы в реакционной смеси для синтеза длинных углеродных нанотрубок с высоким выходом. Показано, что присутствие серы существенно влияет на характер взаимодействия углерода с поверхностью активной частицы катализатора, при этом ослабевает связь нанотрубок с железом, что благоприятно влияет на их рост.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, нанокompозиты, метод химического газозофазного осаждения, электронная микроскопия, термический анализ, активатор роста, тиофен.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59730.352-24

### Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальным набором свойств, такими, как высокая электро- и теплопроводность, низкая плотность, высокая механическая прочность и коррозионная стойкость к различным агрессивным средам, что делает их ценными для создания композиционных материалов широкого спектра применения в различных отраслях промышленности — автомобильной, аэрокосмической, судостроительной, в современной энергетике и электронике [1–11] и др.

Многие свойства композиционных материалов на основе УНТ зависят от аспектного отношения используемого углеродного наполнителя [12,13], поэтому вопросы получения длинных УНТ и изучение факторов, влияющих на их морфологию и выход, являются важной и актуальной задачей. Одним из методов получения длинных УНТ является аэрозольный синтез со взвешенным катализатором методом газозофазного химического разложения (CVD, Chemical vapor deposition) [14,15], где в качестве промоторов роста используются летучие соединения серы [16], а в качестве катализатора железосодержащие соединения. Следует отметить, что при

любом известном методе синтеза УНТ, выход нанотрубок в общей массе полученного углеродного продукта довольно низкий.

Сера как активатор роста УНТ играет важную роль в увеличении скорости зародышеобразования УНТ на поверхности частиц катализатора. Частицы катализатора имеют свойство агломерироваться, при этом большие частицы становятся неактивными и попадают в получаемый углеродный депозит, тем самым увеличивая содержание железа в получаемых УНТ [17,18]. Некоторые авторы утверждают, что атомы серы имеют прямое отношение к размеру частиц катализатора и оказывают ингибирующее действие на агломерацию частиц железа, при этом слишком большое содержание серы уменьшает в продуктах синтеза долю УНТ [19]. Так, авторы [20,21] считают, что сера окружает частицы железа на поверхности и отделяет их друг от друга, препятствуя таким образом агломерации. В работе [21] эти соображения подтверждены методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. С другой стороны, авторы в работе [22] указывают, что сера понижает энергетический барьер для агломерации частиц катализатора, при этом сам размер частиц ка-

тализатора при аэрозольном методе синтеза УНТ не влияет на процесс химического газофазного осаждения при синтезе УНТ. Стоит отметить, что в работах [21,22] в качестве прекурсора углерода использовали различные реагенты, а именно ацетон и метан соответственно. В случае наличия в прекурсорке молекул кислорода он может разлагаться с образованием воды, которая может выступать окислителем углеродной матрицы и смещать механизм активации серы. Таким образом, в литературе встречаются противоречащие точки зрения, действия которых для конкретной системы и условий проведения синтеза УНТ требуют экспериментальных исследований.

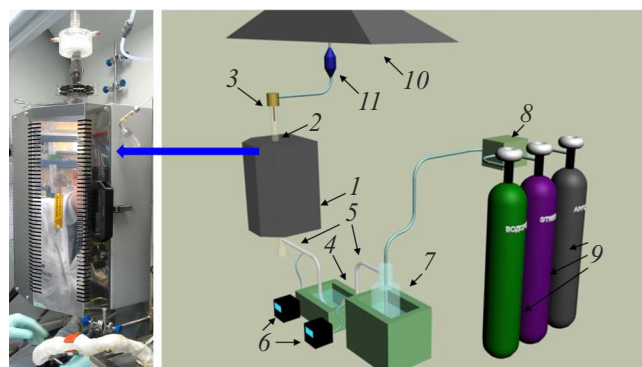
Ранее нами было изучено влияние на продукты синтеза таких факторов, как природа газа носителя, соотношение газа носителя и прекурсора углерода, природа прекурсора углерода и др. [23], однако влияние содержания активатора роста нанотрубок в реакционной газе не исследовалось.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния содержания в реакционной смеси серосодержащего активатора роста на физико-химические свойства продуктов синтеза УНТ. Для достижения поставленной цели в настоящей работе изучали влияние концентрации тиофена, подаваемого в реактор синтеза в составе реакционной смеси, где содержание серы варьировали в пределах 0.1–2.0 mass%, на выход, морфологию, содержание остаточного катализатора и другие характеристики получаемых продуктов синтеза УНТ.

## 1. Экспериментальная часть

Лабораторная установка и методика получения длинных УНТ аэрозольным способом с использованием метода химического осаждения из парогазовой трехкомпонентной реакционной смеси в потоке газа-носителя описана в более ранних работах [24]. Использовался проточный кварцевый реактор вертикального типа. Синтез длинных УНТ проводился при температуре 1150°C в течение 1 h в потоке водорода марки „Б6.0“, насыщенного парами реакционной смеси — этилового спирта (абсолютный, марка „ХС“, производитель „Merck“), который использовался в качестве прекурсора углерода, железосодержащего катализатора и серосодержащего активатора роста нанотрубок.

В качестве катализатора использовали ферроцен (марка „С“, производитель „Merck“) с концентрацией 1 mass%. В качестве серосодержащего активатора роста использовали тиофен (марка „С“, производитель „Merck“). Интервал содержания серы в реакционной смеси варьировали в пределах 0.1–2.0 mass%, что соответствовало содержанию тиофена в реакционной смеси от 0.26 до 5.3 mass%, который выбирался как на основании литературных данных [14], так и по результатам предварительных научных экспериментальных работ [24]. Стоит подчеркнуть, что в отличие от работ



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки синтеза длинных УНТ (слева), фотография реакторного блока (справа): 1 — печь, 2 — кварцевый реактор, 3 — вращающийся шпиндель, 4 — термостат с патроном, наполненным ферроценом, 5 — линии с греющей лентой, 6 — блоки управления греющих лент, 7 — термостат с реакционной смесью, 8 — блок подготовки газов (редукторы, ротаметры, краны, манометр), 9 — газовые баллоны, 10 — вытяжная вентиляция, 11 — пылеуловитель.

Кембриджского университета [14], считающихся „пионерскими“ в области получения нанотрубок аэрозольным методом химического разложения углеродсодержащего прекурсора в газовой фазе, подача реакционной смеси в реактор осуществлялась снизу вверх [25], а не сверху вниз, что обеспечивало устойчивый рост нанотрубок и более длительное время пребывания в зоне синтеза.

Синтезированные УНТ в виде волокнистого „чулка“ вытягивались из рабочей зоны синтеза с помощью вращающегося шпинделя в приемник продукта, расположенного в верхней части реактора (рис. 1).

Справа на рис. 1 показана схема лабораторной установки синтеза длинных УНТ, которая состоит из трех блоков — блока подачи газов и паров реакционной смеси, реакторного блока и блока отходящих газов. Слева на рис. 1 показана фотография реакторного блока, состоящего из высокотемпературной печи, кварцевого реактора и кварцевого приемника продукта, расположенного в верхней части реактора. В приемнике продукта находится наматывающее устройство с помощью которого вращается шпиндель.

Систематические исследования и анализ полученных образцов длинных УНТ проводили методами термогравиметрического анализа (ТГА), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ).

Содержание остаточного железосодержащего катализатора в образцах УНТ определяли с помощью термогравиметрических измерений на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1 в динамической атмосфере синтетического воздуха (70 ml/min), скоростью нагревания равной 10 K/min в корундовых тиглях с перфорированной крышкой. Для вычисления содержания железа в полученных образцах образец

нагревался в динамической атмосфере синтетического воздуха до полного окисления углерода и постоянной массы. Полученный зольный остаток умножали на 0,7, что соответствовало приближению нахождения железа в продуктах синтеза УНТ в виде металлического железа или карбидов железа [12] и его полному превращению в оксид железа (III) в процессе окисления при термоаналитических исследованиях.

Морфологические особенности образцов УНТ исследовали с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7600F фирмы JEOL. Микроскоп оснащен приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с системой микроанализа химических элементов INCA Energy 350/X-MAX 50 (Oxford Instruments), который позволяет провести анализ образцов локально и/или по заданной площади.

Исследование структурных особенностей образцов УНТ проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2010. Ускоряющее напряжение 200 kV, разрешение по линиям 0.14 nm.

## 2. Результаты и обсуждения

Принято считать, что процесс синтеза длинных УНТ в реакторной зоне с использованием в качестве катализатора ферроцена и в качестве активатора роста тиофена осуществляется в три этапа:

I этап — разложение ферроцена при температуре 400°C с образованием атомов железа, которые сталкиваясь между собой образуют наноразмерные кластеры железа [26] и служат в дальнейшем при повышенных температурах катализаторами роста УНТ;

II этап — разложение серосодержащего активатора роста тиофена. Стоит отметить, что, согласно работе [27], тиофен разлагается в различных температурных интервалах по различным механизмам. Однако в присутствии железа и в процессе синтеза УНТ тиофен начинает разлагаться в диапазоне 600–800°C [21] с высвобождением атомов серы, которые покрывают нанокластеры железа с образованием эвтектической фазы Fe–S. Такое покрытие серой нанокластеров железа предотвращают их агломерацию (увеличение размера катализатора) и повышают растворимость углеводородов в железе;

III этап — разложение источника углерода при температуре 700–800°C [21] с высвобождением атомов углерода, который образует пересыщенный раствор с атомами железа с осаждением и ростом на его поверхности УНТ.

Эксперименты, проведенные с варьированием содержания серы в реакционной смеси в интервалах 0.1–2.0 mass%, позволили изучить влияние серы на выход, морфологию и структурные особенности получаемого продукта синтеза, выбрать оптимальную концентрацию серы для синтеза длинных УНТ с наибольшим выходом.

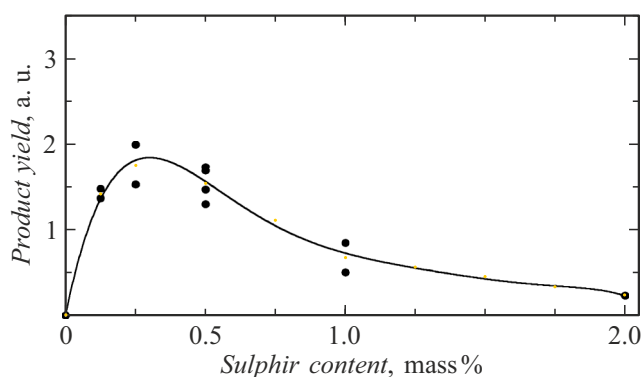


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов синтеза от содержания серы в реакционной смеси.

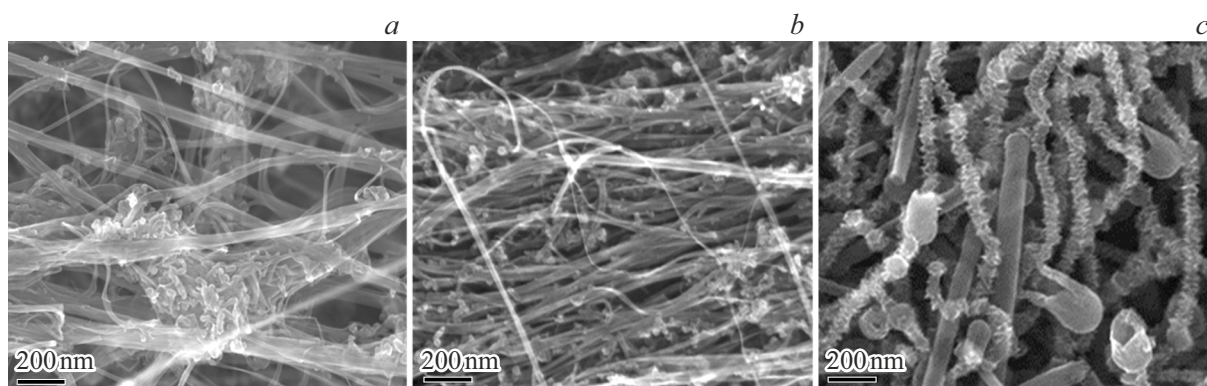
### 2.1. Влияние содержания серы на выход продуктов синтеза УНТ

График зависимости выхода продуктов синтеза УНТ в зависимости от содержания серы показан на рис. 2.

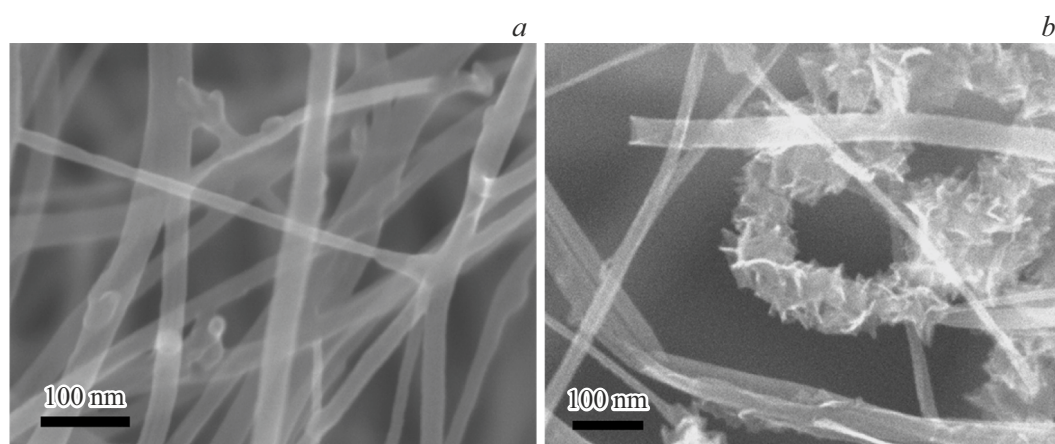
Как видно из рис. 2, зависимость имеет экстремальный характер, где экстремум наибольшего выхода продукта приходится на область с содержанием серы в реакционной смеси 0.2–0.4 mass%. Можно сделать предположение, что при очень низком содержании серы, менее 0.2 mass%, в реакционной смеси понижается скорость образования углеродного продукта и для получения равного количества продукта увеличивается длительность процесса синтеза. При более высоком содержании серы, более 0.4 mass%, в реакционной смеси происходит загрязнение углеродного продукта серой, выход по углероду существенно уменьшается, а продукт синтеза становится менее волокнистым и более жестким. При содержании серы в реакционной смеси выше 1.0 mass% каталитический синтез УНТ практически сводится к нулю, т.е. катализатор полностью отравляется. Таким образом, для получения длинных УНТ с высоким выходом оптимум по содержанию серы в реакционной смеси равен 0.2–0.4 mass%.

### 2.2. Влияние содержания серы на морфологию и структурные особенности продуктов синтеза УНТ

Исследования, проведенные с помощью РЭМ, показали, что морфология синтезированных УНТ существенно зависит от содержания серы в реакционной смеси (рис. 3, 4). При низком содержании серы (0.1 mass%) в продуктах синтеза преобладают длинные однонаправленные УНТ и единичные слипшиеся в агломераты аморфные и графитоподобные углеродные частицы (рис. 3, a). Повышение содержания серы в реакционной смеси от 0.2 до 0.4 mass% приводит к увеличению выхода длинных однонаправленных УНТ (рис. 3, b). В продуктах синтеза при содержании серы 0.5 mass% появляются



**Рис. 3.** РЭМ изображения образцов УНТ, полученных при различном содержании серы в реакционной смеси: *a* — 0.1, *b* — 0.3, *c* — 1.0 mass% S.



**Рис. 4.** РЭМ изображения образцов УНТ, полученных при содержании серы в реакционной смеси: *a* — 0.5, *b* — 0.8 mass% S.

изогнутые и Y-образные УНТ (рис. 4, *a*). При дальнейшем повышении содержания серы в реакционной смеси доля длинных однонаправленных УНТ постепенно уменьшается в продуктах синтеза и появляются „оперенные“ формы аморфного и графитоподобного углерода (рис. 4, *b*). Содержанию серы в реакционной смеси 1.0 mass% и более приводит к полному прекращению роста УНТ с образованием наноразмерных кластеров аморфного углерода и графитоподобных частиц углерода (рис. 3, *c*).

Следует отметить, что исследованные методом ПЭМ образцы, которые были получены при содержании серы 0.2–0.4 mass% в реакционной смеси, подтвердили преобладающее количество длинных двустенных УНТ. На рис. 5, в качестве примера показаны изображения ПЭМ с двустенными УНТ как единичными, так и в пучках.

Микрофотографии РЭМ и ПЭМ образцов углеродных продуктов синтеза, полученных при содержании серы 1.0 mass% в реакционной смеси, представлены на рис. 6.

Метод ПЭМ показал (рис. 6, *b*), что овальные или сфероидальные частицы на „оперенных нанотрубках“ или на их кончиках, обнаруженные методом РЭМ

(рис. 6, *a*) представляют собою полые графитовые частицы. На рис. 6, *b* хорошо просматриваются пустотелые сфероидальные частицы.

Характеристики образцов углеродного продукта синтеза в зависимости от содержания серы в реакционной смеси представлены в таблице. Морфологию, структурные особенности образцов и диаметр пучков УНТ характеризовали по РЭМ изображениям, а содержание Fe рассчитывали из данных, полученных методом ТГА.

Таким образом, при содержании серы в реакционной смеси 0.25–0.5 mass% в углеродном продукте синтеза преобладают длинные однонаправленные УНТ с содержанием остаточного катализатора 9.8–11.4 mass%.

### 2.3. Влияние содержания серы на содержание остаточного катализатора в продуктах синтеза УНТ

В таблице представлены значения остаточного катализатора в продуктах синтеза с использованием различного содержания серы в реакционном газе, определенные методом термогравиметрии. Как видно, в таблице содержание железа коррелирует с выходом по углероду

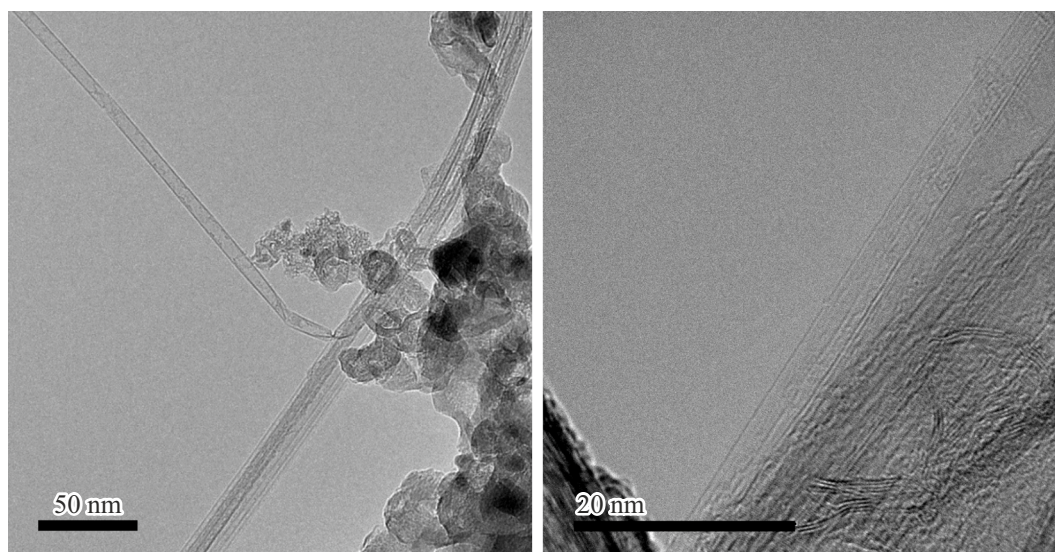


Рис. 5. Изображения ПЭМ: двустенные длинные УНТ.

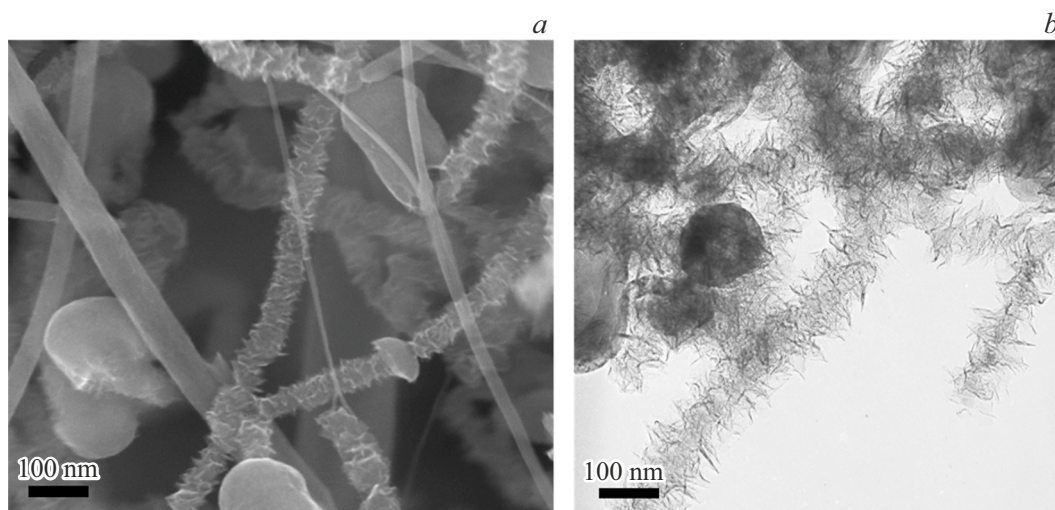
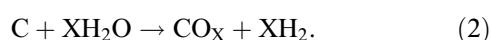
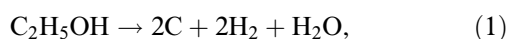


Рис. 6. Микрофотографии образцов, полученных при содержании серы 1.0 mass% в реакционной смеси: *a* — РЭМ изображение УНТ, „оперенных нанотрубок“, сферoidalных частиц; *b* — ПЭМ изображение „оперенных нанотрубок“, сферoidalных частиц.

продуктов синтеза, а также с содержанием длинных однонаправленных УНТ. Следует отметить, что в работе проводился синтез с использованием этилового спирта, который в зоне реакции в процессе реакции элиминирования (уравнение (1)) образует молекулы воды, являющиеся окислителем углерода при температурах синтеза (уравнение (2)):



Согласно работе [28], аморфный и графитоподобный углерод обладает меньшей термоокислительной устойчивостью по отношению к УНТ, поэтому его образование, можно предположить, будет способствовать его преимущественному окислению молекулами воды

с образованием летучих оксидов углерода и не будет приводить к образованию твердого углеродного продукта, а значит будет характеризоваться нулевым выходом по углероду. Полученные данные подтверждают, что железо является ключевым элементом для образования УНТ в условиях проводимого эксперимента, причем варьирование содержания серы, как можно предположить, способствует изменению их каталитической активности с ее максимумом при содержании в реакционной смеси серы в интервале 0.2–0.4 mass%.

Таким образом, полученные результаты показывают, что сера оказывает существенное влияние как на выход, так и на морфологию получаемого продукта.

В литературе предлагают несколько моделей, описывающих роль серы при каталитическом росте нано-

Характеристика образцов длинных УНТ в зависимости от содержания серы в реакционной смеси

№	Содержание серы в реакционной смеси, mass%	Характеристика образцов по РЭМ изображениям		Визуально–тактильное описание	Содержание Fe, mass%	Выход по углероду, а.е.
		Описание морфологии и структурных особенностей	Диаметр пучков УНТ, nm			
1	0.1–0.2	Прямые однонаправленные пучки УНТ и единичные слипшиеся в агломераты аморфные и графитоподобные углеродные частицы	10–40	Липкий, волокнистый, менее плотный	4.2–5.2	1.3–1.5
2	0.25–0.5	Превалируют однонаправленные УНТ, есть изогнутые и Y-образные отростки диаметром порядка 20 nm, которые ответвляются от прямых нанотрубок, есть также слипшиеся в агломераты аморфные и графитоподобные углеродные частицы	7–35	Липкий, волокнистый, более плотный	9.8–11.4	1.2–2.0
3	0.8–1.0 и более	Превалируют „оперенные нанотрубки“. Есть единичные прямые нанотрубки и овальные или сфероидальные частицы размером порядка 100 nm, которые расположены на „оперенных нанотрубках“	6–60	Не липкий, не волокнистый, рассыпается	0.2–0.5	0.1–0.8

трубок. Например, согласно [29], сера осаждается на поверхность частицы катализатора и при оптимальном заполнении активных центров является активатором роста Y-образных нанотрубок, а при еще большем заполнении полностью отравляет каталитическую способность синтеза нанотрубок. По результатам проведенных экспериментов и исследований можно предположить, что при небольшом заполнении каталитических центров, сера на частице катализатора активирует рост однонаправленных УНТ, что и объясняет наблюдаемый ход кривой на рис. 2. С другой стороны, согласно [30], наличие серы при каталитическом росте УНТ приводит к процессам разветвления роста нанотрубок (branching), появлению пяти- и семичленных углеродных циклов, что увеличивает присутствие Y-образных нанотрубок и аморфного углерода. В нашем случае, возможно, этим объясняется потеря „липкости“ и волокнистости образцов углеродного депозита при увеличении содержания серы в реакционной смеси.

Таким образом, на основании полученных результатов может быть сделано предположение, что при низком содержании тиофена в реакционной смеси, менее 0.2 mass%, сера осаждается на поверхность частицы катализатора и активирует рост выровненных однонаправленных нанотрубок, при оптимальном (0.2–0.4 mass%) заполнении активных центров катализатора сера активирует рост не только выровненных однонаправленных нанотрубок но и Y-образных (0.4–0.5 mass%), а при еще большем заполнении

(1.0 mass%) полностью отравляет каталитическую активность частиц железа и синтез нанотрубок прекращается.

## Заключение

В работе изучено влияние серосодержащего компонента тиофена, подаваемого в реактор синтеза в составе реакционной смеси, на выход и морфологию, а также другие характеристики получаемых продуктов синтеза длинных УНТ. Показано, что сера существенно влияет на выход углерода в реакции газофазного химического разложения этилового спирта с использованием аэрозольного способа, а также на морфологию получаемого продукта и содержание в нем остаточного железного катализатора.

Результаты проведенных исследований позволили найти оптимум содержания серы в реакционной смеси в интервалах 0.2–0.4 mass% для получения длинных УНТ с высоким выходом. Побочным явлением было образование единичных разветвленных Y-образных нанотрубок при содержании серы 0.4–0.5 mass%. Показано, что низкое содержание серы в реакционной смеси (менее 0.2 mass%) приводит к росту выровненных однонаправленных нанотрубок, но с низким выходом. Избыточное содержание серы в реакционной смеси отравляет каталитическую активность частиц железа и синтез длинных УНТ прекращается. В результате некаталитического синтеза образуется много аморфного и графитоподобного продукта в виде „оперенных нано-

трубок“ с овальными или сфероидальными графитовыми частицами.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам отделения структурных исследований НИЦ „Курчатовский институт“ — ТИСНУМ Н.И. Батовой и Б.А. Кульницкому за проведение электронно-микроскопических исследований.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Государственного задания на 2025 год.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Yang. *Archit. Struct. Constr.*, **3**(3), 289 (2023). DOI: 10.1007/s44150-023-00090-z
- [2] A.K. Jagadeesan, K. Thangavelu, V. Dhananjeyan. *Publish with Intech Open*, (2020). DOI: 10.5772/intechopen.92995
- [3] S. Abdalla, F. Al-Marzouki, A.A. Al-Ghamdi, A. Abdel-Daiem. *Nanoscale Res Lett.*, **10**(1), 358 (2015). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1056-3>
- [4] M.F. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart. *Science*, **339**(6119), 535 (2013). DOI: 10.1126/science.1222453
- [5] E. Muchuweni, E.T. Mombeshora, B.S. Martincigh, V.O. Nyamori. *Front. Chem.*, **9** (2022). DOI: 10.3389/fchem.2021.733552
- [6] A. Venkataraman, V.A. Eberechukwu, Y. Chen, C. Papadopoulos. *Nanoscale Res. Lett.*, **14**(1), 220 (2019). DOI: 10.1186/s11671-019-3046-3
- [7] N. Gupta, S.M. Gupta, S.K. Sharma. *Carbon Lett.*, **29**, 419 (2019). DOI: 10.1007/s42823-019-00068-2
- [8] R. Rao, C.L. Pint, A.E. Islam, R.S. Weatherup, S. Hofmann et al. *ACS Nano*, **12**(12), 11756 (2018). DOI: 10.1021/acsnano.8b06511
- [9] M. Trivedi, Reecha. *Chem. Sci. Rev. Lett.*, **9**(33), 1 (2020). DOI: 10.37273/chesci.CS20510188
- [10] K. Cui, J. Chang, L. Feo, C.L. Chow, D. Lau. *Front. Mater.*, **9** (2022). DOI: 10.3389/fmats.2022.861646
- [11] D. Liu, L. Shi, Q. Dai, R. Mehmood, Z. Gu, L. Dai. *Trend Chem.*, **6**(4), 186 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2024.02.002>
- [12] V.Z. Mordkovich, M.A. Khaskov, V.A. Naumova, V.V. De, B. Kulnitskiy, A.R. Karaeva. *Compos. Sci.*, **7**(2), (2023). DOI: 10.3390/jcs7020079
- [13] J. Chen, L. Yan. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **26**(11), 697 (2018). DOI: 10.1080/1536383X.2018.1476345
- [14] Y.-L. Li, I.A. Kinloch, A.H. Windle. *Science*, **304**, 276 (2004). DOI: 10.1126/science.1094982
- [15] A.R. Karaeva, N.V. Kazennov, E.A. Zhukova, V.Z. Mordkovich. *Mater. Today*, **5**(12), 25951 (2018). DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.010
- [16] B. Orbán, T. Höltzl, Dalton Trans., **51**, 9256 (2022). DOI: 10.1039/d2dt00355d
- [17] D. Conroy, A. Moisala, S. Cardoso, A. Windle, J. Davidson. *Chem. Eng. Sci.*, **65**(10), 2965 (2010). DOI: 10.1016/J.CES.2010.01.019
- [18] D. Janas, K.K. Koziol. *Nanoscale*, **8**(47), 19475 (2016). DOI: 10.1039/c6nr07549e
- [19] V. Reguero, B. Aleman, B. Mas, J.J. Vilatela. *Chem. Mater.*, **26**, 3550 (2014). DOI: 10.1021/cm501187x
- [20] R.M. Sundaram, K.K. Koziol, A.H. Windle. *Adv. Mater.*, **23**(43), 5064-8 (2011). DOI: 10.1002/adma.201102754
- [21] S.-H. Lee, J. Park, H.-R. Kim, J. Lee, K.-H. Lee, RSC Adv., **5**, 41894 (2015). DOI: 10.1039/C5RA04691B
- [22] C. Hoescker, F. Smail, M. Pick, L. Weller, A.M. Boies. *Sci. Rep.*, **7**, 14519 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-14775-1
- [23] М.А. Хасков, А.Р. Караева, В.Н. Денисов, Б.А. Кульницкий, В.З. Мордкович. *Изв. вузов. Сер. хим. хим. технология*, **56**(7), 76 (2013). [M.A. Khaskov, A.R. Karaeva, V.N. Denisov, B.A. Kultitskiy, V.Z. Mordkovich. *Chem. Chem. Tech.*, **56**(7), 76 (2013).]
- [24] A.R. Karaeva, M.A. Khaskov, E.B. Mitberg, B. Kulnitskiy, I.A. Perezhogin, L. Ivanov, V. Denisov, A. Kirichenko, V. Mordkovich. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **20**(4–7), 411 (2012). DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229
- [25] A.R. Karaeva, S.A. Urvanov, N.V. Kazennov, E. Mitberg, V. Mordkovich. *Nanomaterials*, **10**(11), 2279 (2020). DOI: 10.3390/nano10112279
- [26] A. Bhattacharjee, A. Rooj, D. Roy, M. Roy. *J. Exper. Phys.*, **2014**, Article ID 513268 (2014). DOI: 10.1155/2014/513268
- [27] S. Xian, Q. Xu, H. Li. *ACS Omega*, **8**(37), 33982 (2023). DOI: 10.1021/acsomega.3c04847
- [28] М.А. Хасков. (2023). *Изв. вузов. Сер. хим. хим. технология*, **66**(10), 24 (2023). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y [M.A. Khaskov. *Chem. Chem. Tech.*, **66**(10), 24 (2023). DOI:10.6060/ivkkt.20236610.1y]
- [29] H. Zhu, L. Ci, C. Xu, J. Liang, D. Wu. *Diamond and Related Mater.*, **11**(7), 1349 (2002). DOI: 10.1016/S0925-9635(01)00745-2
- [30] J.M. Romo-Herrera, B.G. Sumpter, D.A. Cullen, H. Terrones, E. Cruz-Silva, D.J. Smith, V. Meunier, M. Terrones. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(16), 2948 (2008). DOI: 10.1002/anie.200705053