

05

## Гидрофобное покрытие на основе тетраэтоксисилана на графитовой фольге

© Д.А. Дивицкая, С.И. Волкова, А.В. Иванов, Н.В. Максимова, С.М. Сюнякова, В.В. Авдеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: divitskayadasha@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 октября 2024 г.

В окончательной редакции 4 октября 2024 г.

Принято к публикации 4 октября 2024 г.

Получено гидрофобное покрытие на поверхности графитовой фольги, спрессованной из терморасширенного графита. Исходная графитовая фольга содержит на поверхности остаточные кислородные группы, которые образуются на границах кристаллитов при получении окисленного графита и сохраняются даже после термоудара. Материал без покрытия характеризовался углом смачивания водой  $65^\circ$ , что говорит о гидрофильности материала. Покрытие осаждалось из раствора тетраэтоксисилана в изопропиловом спирте при добавлении воды и водного раствора аммиака. Для процесса гидролиза-конденсации и получения покрытия использовалось различное соотношение тетраэтоксисилан/вода. При фиксированном количестве водного раствора аммиака и при уменьшении количества добавленной воды наблюдалось увеличение статического угла смачивания водой материала до  $96^\circ$ . Методом рентгенофазового анализа было показано, что покрытие представляет собой аморфный оксид кремния, методом ИК спектроскопии подтверждено наличие остаточных этокси-групп в составе покрытия, которые приводят к повышению гидрофобности материала.

**Ключевые слова:** углеродные материалы, кремнийорганические соединения, гидрофобность, угол смачивания.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59855.306-24

### Введение

Терморасширенный графит (ТРГ) — углеродный материал, по своей структуре соответствующий графиту, но обладающий чрезвычайно высокой пористостью и способностью прессоваться без связующего в компакты с различной плотностью. Спрессованные материалы на основе ТРГ с плотностью  $0.5 \text{ g/cm}^3$  и выше называют графитовой фольгой (ГФ). ГФ является перспективным уплотнительным материалом, и объединяет в себе такие характеристики, как эластичность, сжимаемость и устойчивость при высокой температуре и в присутствии кислот или паров органических растворителей, что позволяет использовать этот материал в качестве уплотнителя для герметизации различных сред, в том числе паров воды и водных растворов [1,2]. Надежная герметизация играет важную роль в обеспечении безопасности жизни людей и окружающей среды, а также приносит экономическую выгоду предприятиям, уменьшая риск аварий и частоту ремонтных работ. Третья за год разгерметизация в российском сегменте МКС, множественные утечки нефти при разгерметизации трубопроводов по всей стране — одни из многих примеров того, насколько важным является разработка и использование химически стойких уплотнительных материалов, невосприимчивых к резким температурным колебаниям и перепадам давления.

Получение ГФ можно разделить на несколько стадий: интеркалирование, гидролиз, терморасширение и прессование [3–6]. На первой стадии образуется интеркалированное соединение графита (ИСГ), путем взаимодействия чешуйчатого графита с азотной или серной кислотой в присутствии окислителя. Окислитель, например дихромат калия или перманганат калия, окисляет графитовую матрицу, превращая ее в макрокатион, при этом определенное вещество (интеркалят) внедряется в межслоевое пространство кристаллической решетки графита, увеличивая при этом межслоевое расстояние и период идентичности, что подтверждается методом рентгенофазового анализа (РФА) [6–8]. Затем проводится гидролиз ИСГ, в процессе которого макрокатионы графитовой матрицы восстанавливаются, образуется окисленный графит (ОГ), содержащий большое количество кислородных функциональных групп в своем составе, таких как  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  и др. [4,6,9]. На следующей стадии происходит термообработка полученного ОГ с образованием ТРГ. В процессе терморасширения остатки интеркалята и кислородсодержащих групп разрушаются с выделением различных газов [10]. На последней стадии ТРГ спрессовывается в ГФ.

Исходный графит проявляет гидрофобные свойства, однако в зависимости от условий получения ГФ может проявлять и гидрофильные свойства. Ряд исследований показывает, что полученный в воздушной атмосфере

ТРГ имеет угол смачивания в пределах 53–68°, а угол смачивания ТРГ, полученного в инертной атмосфере аргона, достигает даже 45° [11]. Это объясняется неполной деструкцией кислородных групп при термической обработке ОГ и присутствием остаточных гидрофильных кислородосодержащих групп в ТРГ и ГФ. Ранее было подтверждено присутствие кислородных групп в ОГ [9] и остаточных кислородных групп в ТРГ [12,13]. Таким образом, материалы на основе ТРГ являются гидрофильными материалами с углом смачивания водой менее 90°, что способствует проникновению воды в поры ГФ [12]. Гидрофильность ухудшает герметизацию по отношению к водным средам (водным растворам, парам воды) из-за проникновения жидкости в поры материала.

Для уменьшения смачиваемости материала водой можно наносить на ГФ разные гидрофобные покрытия. Одними из самых распространенных соединений для модификаций поверхности с целью повышения гидрофобности материала являются различные кремнийорганические соединения с гидрофобными функциональными группами. Органофункциональные силаны объединяют функциональность органических групп и реакционно-способных неорганических силикатов в одной молекуле, действуют как молекулярные связующие между неорганическими субстратами и органическими полимерами и связывают эти два разнородных материала через границы [14–17]. Одним из способов получения гидрофобных материалов является процесс золь–гель, его главные преимущества — это простота и дешевизна. Существуют примеры нанесения данных покрытий на металлы и стекла. Покрытие может наноситься из органического раствора силанов с органическими заместителями, путем их гидролиза и конденсации в присутствии воды [14,18].

Скорость и механизм гидролиза сильно зависят от катализатора. При кислотном катализе на первой стадии гидролиза происходит протонация одной из алкокси-групп, при этом связь Si–O при замещенной группе становится более поляризованной, что в дальнейшем облегчит ее разрыв. На следующей стадии молекула воды нуклеофильно атакует кремний с противоположной стороны от замещенной группы. Образуется промежуточное соединение, в котором координационное число кремния равно 5, а молекула приобретает вид тригональной бипирамиды. Группы –OH<sub>2</sub> и –OHR становятся в перпендикулярные положения относительно плоскости, в которой находятся атом кремния и оставшиеся алкокси-группы. Затем отщепляется молекула спирта, и конечный продукт вновь обретает тетраэдрическую конфигурацию, при этом молекула зеркально переворачивается относительно незамещенных групп [19].

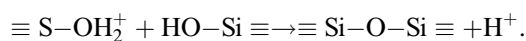
Скорость и механизм реакции конденсации тоже зависят от среды. При катализированной кислотой конденсации на первой стадии так же происходит протонация, но теперь гидрокси-группы, при этом кислород в замещенной группе обретает положительный заряд. На второй стадии происходит конденсация между протонированной

и непротонированной гидрокси-группами, образуется силоксановый мостик и отщепляется ион гидроксония, как катализатор [19].

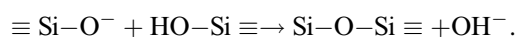
В процессе гидролиза, катализируемого основанием, гидроксид-ион нуклеофильно присоединяется к атому кремния, в результате чего, как и в случае кислотного катализа, образуется промежуточное соединение, с конфигурацией тригональная бипирамида. Одна из алкокси-групп обретает отрицательный заряд на атоме кислорода и вместе с гидрокси-группой располагается на линии, перпендикулярной относительно плоскости, в которой находятся атом кремния и оставшиеся алкокси-группы. Затем отщепляется отрицательно заряженная алкоксигруппа и в качестве основного продукта образуется зеркально повернутая молекула с одной гидролизованной группой [19].

При щелочном катализе на первой стадии конденсации гидроксид-ион атакует замещенную гидроксигруппу, что приводит к ее депротонации с образованием молекулы воды. Затем на второй стадии отрицательно заряженный атом кислорода и гидроксигруппа другой молекулы конденсируются, образуя связь –Si–O–Si– и отщепляя гидроксид-ион [19].

Таким образом, скорость как гидролиза, так и конденсации сильно зависят от pH. Образование кремнийорганических частиц можно разделить на три стадии: полимеризация мономера с образованием частиц, рост частиц и связывание частицы в цепочки, которые в конечном итоге переходят в гель [20]. В кислой среде больше скорость гидролиза и образуется большее количество мелких частиц [15]. Хотя при pH < 2 скорость конденсации начинает также возрастать за счет сильного протонирования силана и протекания реакции:



При нейтральном и слабощелочном pH гидролиз протекает очень медленно, а конденсация, наоборот, быстро [15]. В этой среде растворимость и скорость растворения силана возрастают, а частицы силана в значительной мере ионизированы, таким образом, рост частиц происходит без агрегации и гелеобразования [20]. В случае щелочного катализа преимущественно происходит конденсация и рост размера частиц, за счет конденсации по реакции:



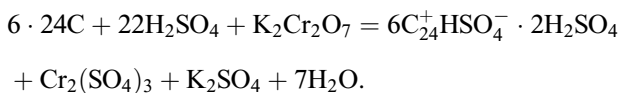
Продукты реакции конденсации также зависят от среды раствора. В слабоосновной среде преимущественно протекает только процесс конденсации, в кислой сначала проходит стадия гидролиза, а потом конденсации. При кислотном катализе наблюдается большая тенденция к образованию силанолов на стадии гидролиза. Для основного катализа чаще всего используется раствор аммиака, дающий слабощелочной pH. При этом не происходит образования силанолов в качестве промежуточных соединений, а также ускоряется осаждение частиц.

Образование связи с поверхностью материала происходит за счет взаимодействия функциональных групп сконденсированной частицы с гидроксигруппами на поверхности модифицируемого материала [15].

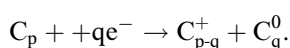
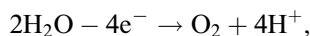
Исходя из важности улучшения герметизирующих свойств уплотнительных материалов, целью настоящей работы стало увеличение гидрофобности ГФ посредством получения покрытия на основе тетраэтоксисилана на поверхности ГФ и исследование строения, структуры и поверхностных свойств.

## 1. Экспериментальная часть

Для получения интеркалированного соединения графита 1-й ступени с серной кислотой проводилось взаимодействие природного чешуйчатого графита (чистота 99.9%) с 96%-ным раствором серной кислоты и дихроматом калия в массовом соотношении  $m(\text{графит}) : m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) : m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 0,17 : 7,4$ . Номер ступени интеркалированного соединения графита — это количество слоев графита между ближайшими слоями интеркалята, т.е. в данном случае серная кислота внедряется в каждое межслоевое пространство кристаллической структуры графита. При этом в процессе интеркалирования графитовая матрица заряжается положительно, образуя макрокатион, а отрицательно заряженные кислотные остатки встраиваются в межслоевое пространство кристаллической решетки



Смесь перемешивалась в тефлоновом стакане в течение 2 h. После этого большая часть полученной смеси медленно выливалась в стеклянный стакан с холодной водой и перемешивалась в течение 1 min. При обработке ИСГ избытком воды происходит необратимая деинтеркаляция. При этом образуется ОГ — аддукт, содержащий остаточные молекулы воды и кислоты в межкристаллитном пространстве и большое количество кислородных групп на его поверхности. При гидролизе происходит диффузия молекул интеркалята из графитовой матрицы. Вода восстанавливает графитовую решетку, имеющую положительный заряд, с выделением кислорода:



Избыток воды отфильтровывался от полученного окисленного графита на стеклянном пористом фильтре. ОГ промывался на фильтре горячей водой ( $T = 50-60^\circ\text{C}$ ) в массовом соотношении  $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{H}_2\text{SO}_4) \sim 7 : 1$ . Полученный ОГ высушивался в сушильном шкафу при  $60^\circ\text{C}$  в течение 6 h.

Процесс терморасширения ОГ проводился при  $800^\circ\text{C}$  в рубчатой печи в воздушной атмосфере. Полученный

ТРГ прессовался в графитовую фольгу с толщиной 0.5 mm и плотностью  $1 \text{ g/cm}^3$ .

Для получения покрытия на основе ТЭОС  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС) в химический стакан наливалось 30 ml изопропилового спирта, к нему добавлялось 5 ml ТЭОС, далее к полученному раствору с помощью пипетки добавлялась вода и 25%-ный раствор аммиака в мольном соотношении  $\text{ТЭОС}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,6 : 0,04; 1 : 1 : 0,04; 0,6 : 1 : 0,04$ . Смесь перемешивалась на магнитной мешалке при  $30^\circ\text{C}$  в течение 20 min. Далее в стакан со смесью помещались пластинки ГФ. ГФ пропитывалась в растворе около 24 h. ГФ извлекалась из смеси, высушивалась на воздухе в течение 8 h и помещалась в эксикатор для хранения.

Структуру образцов изучали методом РФА на дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

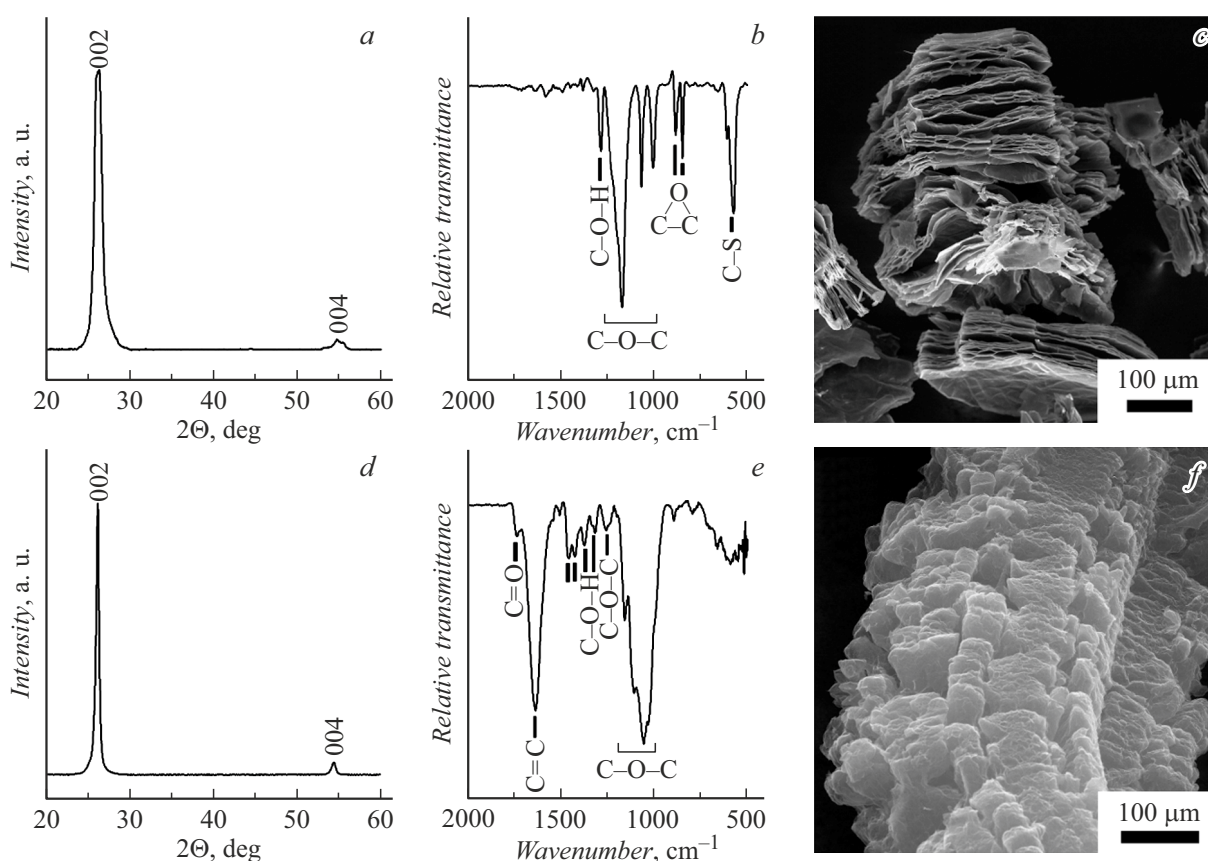
Морфология полученных образцов и их элементный состав были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX — Energy Dispersive X-ray spectroscopy) на электронном микроскопе TESCAN VEGA3 LMU.

Инфракрасная спектроскопия (ИК) проводилась на ИК-фурье спектрометре Bruker Tensor27 в диапазоне  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$  на просвет. Исследуемый образец смешивался с КВг в массовом соотношении 1:100, затем перетирался в агатовой ступке и прессовался в таблетку массой 50 mg и диаметром 5 mm.

Статический угол смачивания водой измерялся методом лежащей капли. Для измерения угла смачивания использовался гониометр, сконструированный на основе горизонтального микроскопа и цифровой камеры. Капля дистиллированной воды помещалась пипеткой на поверхность ГФ, далее определялся угол между касательными на границе раздела фаз вода-воздух и вода-ГФ. Для статистики измерение проводилось пять раз для каждого образца ГФ, затем считалось среднее значение угла смачивания, относительная погрешность определения не превышала 5%.

## 2. Результаты и их обсуждение

Структура ИСГ 1-й ступени представляет из себя чередующиеся слои графена и интеркалята. Методом РФА был рассчитан период идентичности полученного ИСГ, который составил  $7.98 \text{ \AA}$ . Период идентичности соответствует высоте повторяющегося фрагмента в кристаллической решетке графита, заполненной интеркалятом. В случае 1-й ступени ИСГ данный фрагмент соответствует толщине слоя графена и слоя интеркалята, которые чередуются между собой. На следующей стадии проходил гидролиз полученного ИСГ с образованием окисленного графита. Данные РФА показали, что межплоскостное расстояние ОГ ( $3.39 \text{ \AA}$ ) немного увеличено по сравнению с природным графитом (рис. 1, а).



**Рис. 1.** Рентгенограммы, ИК спектры и изображения СЭМ (*a–c*) окисленного графита и (*d–f*) ТРГ.

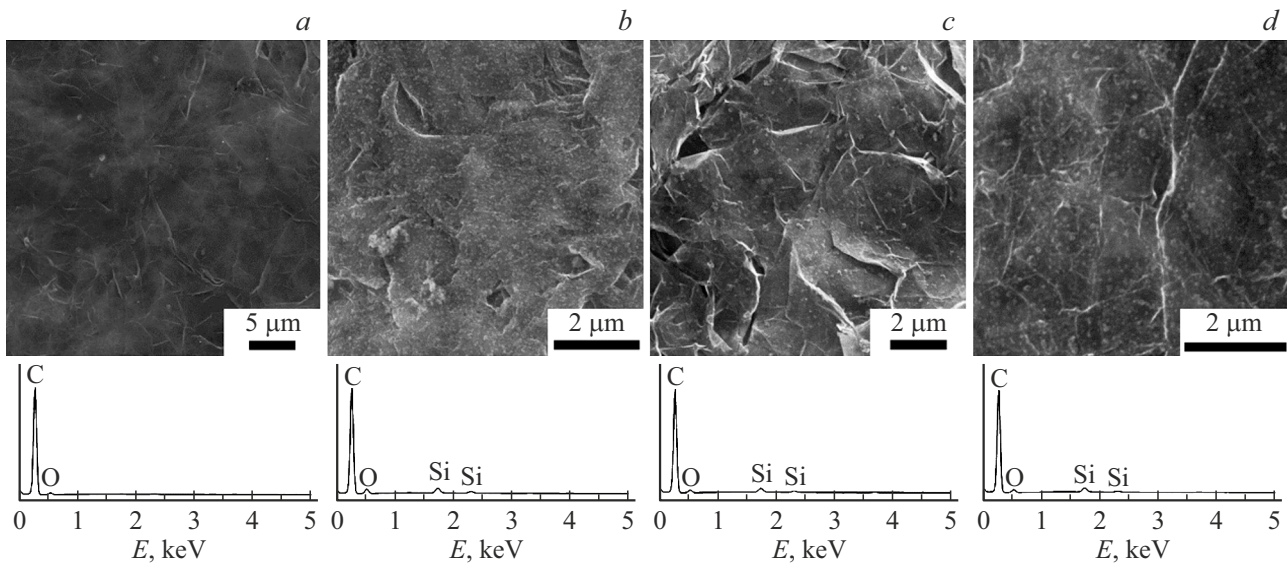
При гидролизе происходит удаление большей части интеркалята и образование кислородных функциональных групп ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}-\text{OH}$ ) на поверхности ОГ, наличие которых подтверждено методом ИК спектроскопии (рис. 1, *b*). Процессы интеркалирования и окисления приводят к значительной деформации и расслоению частицы ОГ, что наблюдается на СЭМ изображении (рис. 1, *c*).

После термической обработки полученного окисленного графита при  $800^\circ\text{C}$  образовался ТРГ. В процессе терморасширения остатки интеркалята и кислородсодержащие группы разрушаются с выделением различных газов ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ). Это приводит к разрыву связи между некоторыми слоями графита и многократному увеличению в объеме графитовой частицы. При этом межплоскостное расстояние ТРГ ( $3.36 \text{ \AA}$ ) сохраняется близким к межплоскостному расстоянию графита (рис. 1, *d*). Методом ИК спектроскопии показано наличие в ТРГ остаточных кислородных групп после термической обработки ОГ:  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ,  $=\text{C}-\text{O}$ , пики которых находятся в диапазоне  $1800-1000 \text{ cm}^{-1}$  на ИК спектре (рис. 1, *e*). Частицы ТРГ представляют собой пеноподобную макропористую массу с множеством расслоенных графитовых пачек (рис. 1, *f*).

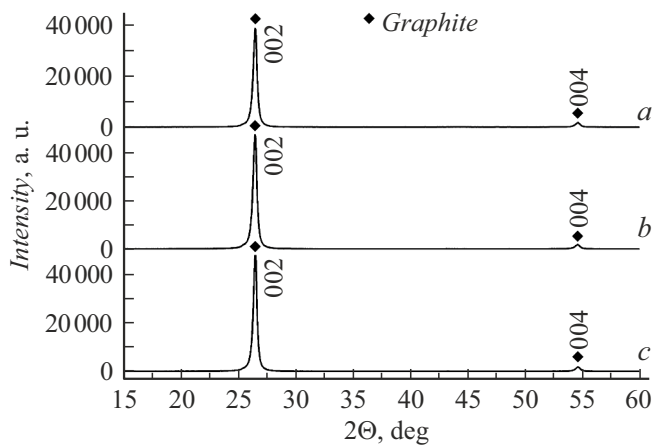
За счет большой площади поверхности и во много раз увеличенного объема масса ТРГ легко прессуется в ГФ без связующего. При этом химический состав материала не изменяется, и ГФ по своей структуре и составу ничем не отличается от ТРГ. Из-за остаточных кислородных групп фольга обладает достаточно высокой гидрофильностью, угол смачивания ГФ водой составляет  $65^\circ$ .

Гидрофобное покрытие на поверхность ГФ наносилось из растворов ТЭОС  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС) в изопропиловом спирте с различным количеством воды, добавленной для гидролиза: ТЭОС/ $\text{H}_2\text{O}$  = 0,6:1; 1:1; 1:0,6. Образование покрытия подтверждалось методами СЭМ с элементным анализом. На изображениях СЭМ без покрытия наблюдаются графитовые листы, спрессованные между собой (рис. 2, *a*). Элементный анализ показал, что материал без покрытия содержит преимущественно углерод, а также небольшое количество кислорода (рис. 2, *a*). На изображениях СЭМ ГФ с покрытием на основе ТЭОС видно множество наноразмерных частиц меньше десятых долей микрометра, образующих равномерный слой на поверхности ГФ (рис. 2, *b–d*). Элементный анализ подтверждает присутствие кремния, который входит в состав покрытия (рис. 2, *b–d*).

На рентгенограммах ГФ с покрытием на основе ТЭОС наблюдаются только пики 002 и 004, относящиеся к



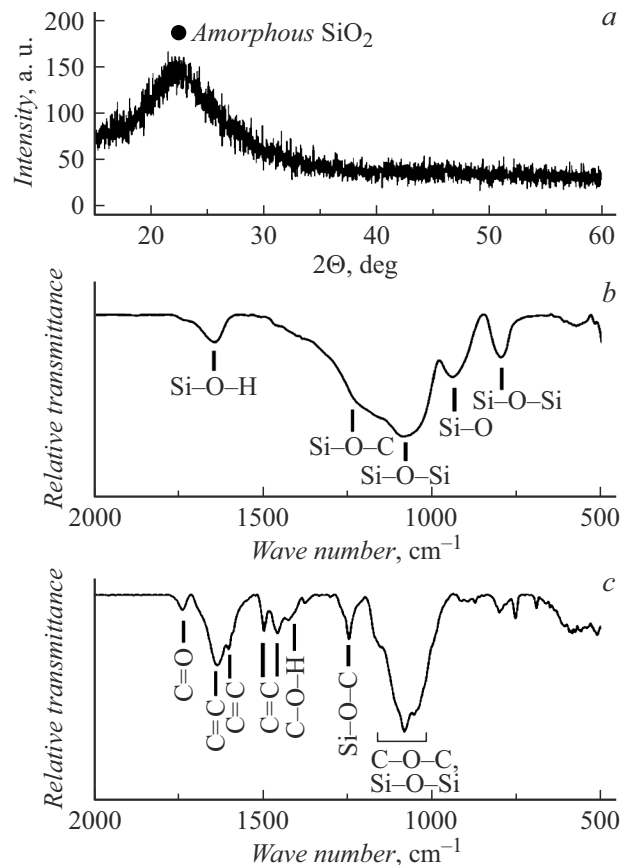
**Рис. 2.** Изображения СЭМ и EDX-спектры (a) ГФ без покрытия, ГФ с покрытием на основе ТЭОС/ $H_2O$  в соотношении (b) 0,6:1; (c) 1:1; (d) 1:0,6.



**Рис. 3.** Рентгенограммы ГФ с покрытием на основе ТЭОС/ $H_2O$  в соотношении (a) 0,6:1; (b) 1:1; (c) 1:0,6.

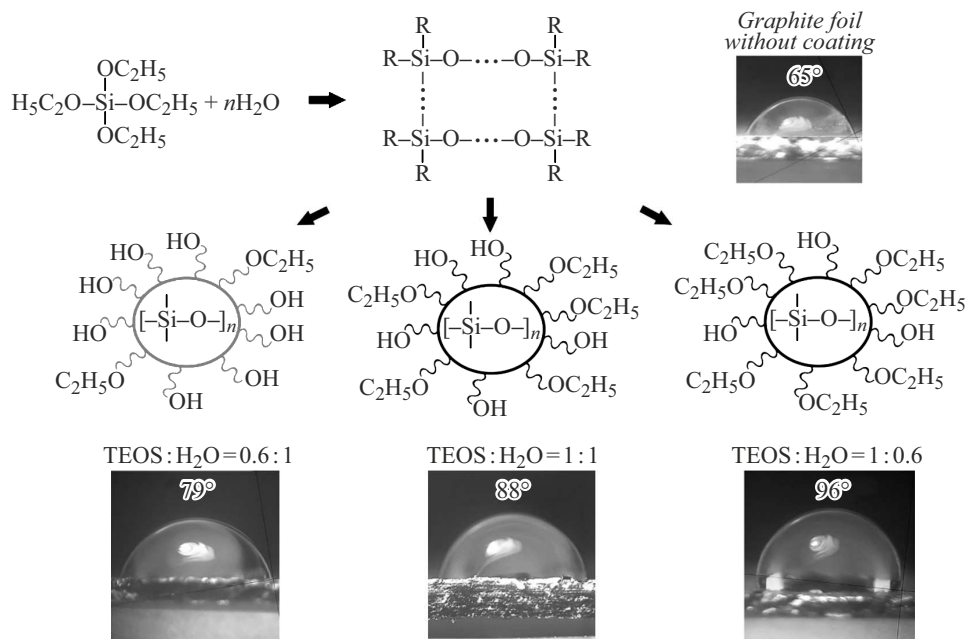
фазе графита (рис. 3). Рассчитанное межплоскостное расстояние в ГФ составляет 3.36 Å.

Для того чтобы охарактеризовать структуру самого покрытия, отдельно был получен порошок, который представляет собой частицы сконденсированного силана, путем упаривания пропиточного раствора, из которого наносилось покрытие. На рентгенограмме данного порошка наблюдается широкий пик при  $2\theta \sim 23^\circ$  с низкой интенсивностью, относящийся к фазе  $SiO_2$  (рис. 4, a), из чего можно сделать вывод об отсутствии периодической кристаллической структуры покрытия и что кремнийсодержащая фаза находится на поверхности ГФ в аморфном состоянии. Пик, относящийся к аморфному  $SiO_2$ , не наблюдается на рентгенограммах ГФ из-за его крайне низкой интенсивности по сравнению с пиками фазы графита (рис. 3).



**Рис. 4.** a — рентгенограмма, b — ИК спектр частиц покрытия на основе ТЭОС/ $H_2O$  в соотношении 1:0,6; c — ИК спектр ГФ с покрытием.

Более детально структура покрытия на основе ТЭОС исследовалась методом ИК спектроскопии (рис. 4, b).



**Рис. 5.** *a* — схематическое изображение получения покрытия на основе сконденсированного ТЭОС и изображения краевых углов смачивания (*b*) ГФ без покрытия и с покрытием на поверхности ГФ, полученным с использованием ТЭОС/Н<sub>2</sub>О в соотношении *c* — 0,6:1; *d* — 1:1; *e* — 1:0,6.

Полоса при  $\sim 1100-800\text{ cm}^{-1}$  относится к колебаниям Si—O- и Si—O—Si-связей, которые формируются при конденсации ТЭОС. Si—O—Si-связи являются каркасом сконденсированной частицы силана. В процессе гидролиза и конденсации на поверхности частицы образуются —ОН-группы, о чем говорит полоса в районе  $1650\text{ cm}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям Si—O—H-связи. Частичный гидролиз приводит к сохранению ряда этокси-групп на поверхности оксида кремния, в которых присутствуют Si—O—C-связи ( $1300-1130\text{ cm}^{-1}$ ) и C—H-связи ( $1500-1370\text{ cm}^{-1}$ ) в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-фрагменте. Широкая полоса при  $900-1500\text{ cm}^{-1}$  была разложена на составляющие. Пик при  $934\text{ cm}^{-1}$  относится к колебаниям Si—O в силанольном фрагменте. Низкоинтенсивные пики в диапазоне  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  при  $1010\text{ cm}^{-1}$ ,  $1031\text{ cm}^{-1}$  и высокоинтенсивный пик при  $1070\text{ cm}^{-1}$  относится к колебаниям Si—O—Si-связи в циклических фрагментах (R<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub> сконденсированной частицы силана, и положение пика связано с числом *n*. Пик при  $1182\text{ cm}^{-1}$  относится к колебаниям Si—O—Si-связи в Si—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-фрагментах в составе сконденсированной частицы силана. Таким образом, часть Si—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-групп сохраняется в процессе гидролиза и конденсации и приводит к росту гидрофобности покрытия.

Как было показано, ТРГ и ГФ, спрессованная из ТРГ, содержит остаточные кислородные группы (рис. 1, *e*), что приводит к снижению ее гидрофобности ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 65^\circ$ ) (рис. 5, *b*). При гидролизе и конденсации ТЭОС происходит образование аморфного оксида кремния, который осаждается на поверхность ГФ и образует покрытие (рис. 5, *a*). При уменьшении доли

воды в пропиточном растворе изопропилового спирта происходит увеличение  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  от 79 до  $96^\circ$  (рис. 5, *c-e*).

При гидролизе в присутствии избытка воды по отношению к количеству силана (ТЭОС:Н<sub>2</sub>О=0,6:1) происходит практически полное замещение этокси-групп в составе силана на гидроксигруппы. На поверхности образовавшейся частицы сконденсированного силана преобладают гидрофильные ОН-группы (рис. 5, *c*). При этом вероятно остается незначительное количество гидрофобных этокси-групп, наличие которых приводит к небольшому увеличению угла смачивания водой ГФ с покрытием по сравнению с исходной ГФ. При уменьшении количества воды в пропиточном растворе происходит только частичное замещение этокси-групп на гидроксигруппы в силане и растет доля оставшихся гидрофобных этокси-групп в образующихся частицах сконденсированного силана (рис. 5, *d, e*). Данные частицы конденсируются на поверхности ГФ и образуют покрытие по всей поверхности. Таким образом, можно существенно увеличить гидрофобность ГФ путем нанесения покрытия из раствора ТЭОС и варьирования соотношения ТЭОС/вода.

## Заключение

Была получена ГФ с гидрофобным покрытием на основе ТЭОС путем проведения гидролиза и конденсации силана в присутствии воды и водного раствора аммиака (в качестве катализатора процессов гидролиза-конденсации). Было показано с помощью ИК спектроскопии, что ТРГ, из которого была спрессована ГФ, со-

держит остаточные кислородные функциональные группы, которые не разложились при термическом расширении исходного окисленного графита при 800°C. Данные группы в составе ТРГ и ГФ на его основе приводят к снижению гидрофобности ГФ: ГФ обладала углом смачивания водой меньше 90°. Нанесение покрытия путем гидролиза и конденсации ТЭОС в присутствии воды приводит к увеличению угла смачивания. С уменьшением количества воды для гидролиза силана при нанесении покрытия повышается гидрофобность материала и угол смачивания водой ГФ с покрытием увеличивается до 96°. В ходе процесса гидролиза–конденсации ТЭОС образуются аморфные частицы сконденсированного силана, поверхность которых содержит гидрофобные этокси-группы. Данные частицы покрывают поверхность ГФ, повышая ее гидрофобность.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по теме „Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности“ госзадания АААА-А21-121011590086-0.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] E. Solfiti, D. Wan, A. Celotto, N. Solieri, P.A. Muñoz, R.F. Ximenes, J.M. Heredia, C.L. Torregrosa Martin, A. Perillo-Marcone, F.X. Nuiry, A. Alvaro, F. Berto, M. Calviani. *Mater. Design.*, **233**, 112187 (2023). DOI: 10.1016/j.matdes.2023.112187
- [2] A.L. Yurkov, A.P. Malakho, A.V. Ivanov, E.A. Chernova, A.A. Belogorlov, V.V. Avdeev. *J. Mater. Sci.*, **57**, 21156 (2022). DOI: 10.1007/s10853-022-07677-9
- [3] M. Cermak, N. Perez, M. Collins, M. Bahrami. *Sci. Reports*, **10**, 18672 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-75393-y
- [4] A.V. Ivanov, A.L. Yurkov, I.L. Kalachev, N.V. Maksimova, A.P. Malakho, S.I. Volkova, V.V. Avdeev. *Processes*, **11**, 144 (2023). DOI: 10.3390/pr11010144
- [5] T. Qiu, L. Liang. *Diamond Related Mater.*, **143**, 110908 (2024). DOI: 10.1016/j.diamond.2024.110908
- [6] I.M. Afanasov, O.N. Shornikova, D.A. Kirilenko, I.I. Vlasov, L. Zhang. *Carbon*, **48**, 1862 (2010). DOI: 10.1016/j.carbon.2010.01.055
- [7] M. Dimiev Ayrat, G. Ceriotti, N. Behabtu, D. Zakhidov, M. Pasquali, R. Saito, J.M. Tour. *ACS Nano*, **7**, 2773 (2013). DOI: 10.1021/nn400207e
- [8] G. Rimkute, M. Gudaitis, J. Barkauskas, A. Zarkov, G. Niaura, J. Gaidukevic. *Crystals*, **12**, 421 (2022). DOI: 10.3390/cryst12030421
- [9] Z. Ying, X. Lin, Y. Qi, J. Luo. *Mater. Res. Bull.*, **43**, 2677 (2008). DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.10.027
- [10] M.I. Saidaminov, N.V. Maksimova, P.V. Zatonskih, A.D. Komarov, M.A. Lutfullin, N.E. Sorokina, V.V. Avdeev. *Carbon*, **59**, 337 (2013). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.03.028
- [11] A. Kozbial, C. Trouba, H. Liu, L. Li. *Langmuir*, **33**, 959 (2017). DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04193
- [12] M.A. Lutfullin, O.N. Shornikova, A.V. Vasiliev, K.V. Pokholok, V.A. Osadchaya, M.I. Saidaminov, N.E. Sorokina, V.V. Avdeev. *Carbon*, **66**, 417 (2024). DOI: 10.21203/rs.3.rs-4091176/v1
- [13] A.M. Darabut, Y. Lobko, Y. Yakovlev, M.G. Rodríguez, K. Veltruská, B. Šmíd, P. Kúš, J. Nováková, M. Dopita, M. Vorokhta, V. Kopecky Jr., M. Procházka, I. Matolínová, V. Matolín. *Adv. Powder Technol.*, **33**, 103884 (2022). DOI: 10.1016/j.apt.2022.103884
- [14] X. Yanga, L. Zhua, Y. Chenb, B. Baoc, J. Xuc, W. Zhouc. *Appl. Surf. Sci.*, **376**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.068
- [15] J.P. Matinlinna, C.Y.K. Lung, J.K.H. Tsoi. *Dental Mater.*, **34**, 13 (2018). DOI: 10.1016/j.dental.2017.09.002
- [16] Z. Qian, S. Wang, X. Ye, Z. Liu, Z. Wu. *Appl. Surf. Sci.*, **453**, 1 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.05.086
- [17] A. Sriboonruang, T. Kumpika, E. Kantarak, W. Sroila, P. Singjai, N. Lawan, S. Muangpil, W. Thongsuwan. *Mater. Lett.*, **248**, 227 (2019). DOI: 10.1016/j.matlet.2019.04.047
- [18] S. Bhakta, C.K. Dixit, I. Bist, K.A. Jalil, S.L. Suib, J.F. Rusling. *Mater. Res. Express*, **3**, 075025 (2016). DOI: 10.1088/2053-1591/3/7/075025
- [19] Z.A. Al-Othman. *A Rev. Mater. (Basel)*, **5**, 2874 (2012). DOI: 10.3390/ma5122874
- [20] C.J. Brinker. *Colloid Chem. Silica*, 361 (1994).