

## ВВЕДЕНИЕ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В МЕМБРАНЫ ИЗ ОКСИДА ГРАФИТА С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

**Н.А. Чумакова** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3058-2254. Эл. почта: harmonic2011@yandex.ru (*для переписки*)

**А.Э. Лажко** — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-8279-0859. Эл. почта: alexeylzhko@mail.ru

**М.В. Матвеев** — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID ID: 0000-0002-6691-9437. Эл. почта: matveev2002@yandex.ru

**А.В. Каплин** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0000-0003-2513-0306. Эл. почта: alex1997kaplin@gmail.com

**А.Т. Ребрикова** — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0000-0003-0576-3683. Эл. почта: niccolumtesla@mail.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 04.04.2022 г. Прошла рецензирование 20.04.2022 г.  
Принята к публикации 20.04.2022 г.

В мембраны из оксида графита введен нитроксильный спиновый зонд из раствора в сверхкритическом диоксиде углерода в различных режимах. Показано, что медленный сброс давления позволяет вводить зонд без нарушения ориентационной упорядоченности графеновых слоев, то есть без нарушения внутренней структуры мембраны.

**Ключевые слова:** оксид графита, мембрана, спиновый зонд, сверхкритический диоксид углерода.

### ВВЕДЕНИЕ

Оксид графита представляет собой слоистый материал переменного состава, состоящий из графеновых слоев, несущих кислородсодержащие группы — гидроксильные, карбонильные, эпоксидные, карбоксильные и т.д. Исследование (и практическое применение) материалов на основе оксида графита, являющееся одной из актуальных задач современного материаловедения, представлено в обзорах [1–3]. Интерес к оксиду графита во многом обусловлен высоким потенциалом применения механически прочных и недорогих мембран из оксида графита, которые могут быть использованы для очистки и разделения веществ [4–8].

Имеющиеся в литературе данные показывают исключительные свойства воды, интеркалированной в мембраны из оксида графита, по сравнению с другими полярными жидкостями. Было обнаружено, что сухие мембраны полностью непроницаемы для этанола, пропанола, ацетона и даже гелия, но удивительно проницаемы для воды [9]. Авторами [9, 10] показано, что скорость

прохождения гидратированных ионов через набухшую в воде мембрану из оксида графита в 1000 раз превышает скорость фиковской диффузии этих ионов в воде при той же температуре. В настоящее время полагают, что высокая скорость прохождения воды обусловлена существованием в мембране из оксида графита непрерывной сети гидрофобных графеновых капилляров, в которых перемещение воды по межплоскостному пространству не затрудняется взаимодействием с кислородсодержащими группами на внутренней поверхности материала. Данная гипотеза была предложена авторами [10, 11] по аналогии с известным эффектом быстрого прохождения воды через неокисленные углеродные нанотрубки [12]. Таким образом, уникальные свойства мембран из оксида графита, по-видимому, обусловлены их внутренней структурой. Следует отметить, что до настоящего времени структуру мембран изучали, в основном, на основании данных рентгеновской дифракции (определение межслоевых расстояний) [13, 14] и сканирующей электронной микроскопии (визуализация упорядоченности ламелей) [15–17]. Различить окисленные и неокисленные участки внутри мембраны с помощью этих методов не представляется возможным.

Авторы впервые применили метод спинового зонда для исследования структуры оксида графита на молекулярном уровне. Было показано, что форма спектров ЭПР стабильных нитроксильных радикалов чувствительна к подвижности жидкости, интеркалированной в межплоскостное пространство оксида графита [18, 19], а также к ориентационной упорядоченности графеновых слоев [20]. В указанных работах спиновые зонды вводили в оксид графита из растворов в воде, метаноле или ацетонитриле. Известно, что оксид графита легко набухает в полярных жидкостях, при этом жидкость интеркалирует в межплоскостное пространство [21, 22]. Представляет интерес введение зондовых молекул из неполярного растворителя, который теоретически может проникать в неокисленные участки мембраны. Из литературы известно, что классические неполярные жидкости не интеркалируют в оксид графита, однако для этой цели может быть использован диоксид углерода в состоянии сверхкритического флюида.

Сверхкритический диоксид углерода (СК-СО<sub>2</sub>) в настоящее время используется для улучшения электрохимических свойств оксида графита [23], а также для приготовления аэрогелей [24] и нанокomпозитов оксида графита с полимерами [25, 26]. Возможно, это неполярное соединение, обладающее высокой проникающей способностью, интеркалирует в межплоскостное пространство материала. Авторы работы [24] с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии показали, что при обработке оксида графита в СК-СО<sub>2</sub> при температурах ниже 470 К изменения химического состава поверхности материала не происходит. Между тем, стандартные спиновые зонды пиперидинового ряда способны растворяться в СК-СО<sub>2</sub> при температурах 310–320 К [27, 28]. Таким образом, СК-СО<sub>2</sub> может быть использован для введения спиновых зондов в межплоскостное пространство оксида графита. Серьезной проблемой в данном случае является сохранение внутренней структуры мембраны при удалении СО<sub>2</sub> на этапе сброса давления.

Таким образом, целью работы является установление возможности введения спиновых зондов в мембраны из оксида графита при помощи сверхкритического диоксида углерода при условии сохранения структуры мембраны.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок оксида графита, синтезированного по методу Хаммерса [29], был приобретен у компании ACS. Мембраны были изготовлены с помощью вакуумной фильтрации [30]. Мембрана MGO-1 изготовлена в университете Умеа (Umeå University, Sweden) и любезно предоставлена нам профессором университета А.В. Талызиным. Мембрана MGO-2 была также приобретена у компании ACS. Толщина мембран MGO-1 и MGO-2 составила 50 и 30 мкм, соответственно. В качестве спинового зонда был использован стабильный нитроксильный радикал 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO), приобретенный у фирмы Sigma-Aldrich. Жидкий диоксид углерода (ГОСТ 8050-85) получен от компании НИИ КМ.

Введение спинового зонда в мембраны из оксида графита осуществляли следующим образом. В стационарный реактор высокого давления установки «СКФ-минилаборатория» [31] помещали фрагменты мембраны размером около 4×6 мм в стеклянных пробирках; навеску радикала помещали на дно реактора отдельно от мембран. Реактор герметизировали, заполняли жидким CO<sub>2</sub>, далее нагревали до 317 К. Давление в реакторе при этой температуре составляло 19,5±0,5 МПа. Образцы выдерживали в СК-CO<sub>2</sub> в течение 1 ч, после чего сбрасывали давление при комнатной температуре. В случае мембраны MGO-1 сброс давления осуществлялся в течение 72 ч; для мембраны MGO-2 сброс давления проводили за 115 дней. Порошок оксида графита обрабатывали в СК-CO<sub>2</sub> без радикала в аналогичном режиме, сброс давления проводили за 72 ч. Отсутствие остаточного CO<sub>2</sub> в образцах, извлеченных из реактора, проверяли методом ИК-спектроскопии с использованием спектрометра Nicolet iS50R.

Межплоскостные расстояния в изучаемых образцах определяли при помощи рентгенофазового анализа, который проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с геометрией Брегга—Брентано с вращающимся анодом (излучение CuK<sub>α</sub>). Регистрацию вели в пошаговом режиме в интервале углов 2θ° = (5°—30°) с шагом 0,02° по 2θ° при экспозиции 2 с на точку.

Спектры ЭПР мембран, содержащих спиновые зонды, регистрировали при температуре 90 К при помощи спектрометра X-диапазона Bruker EMX-500 с температурным контроллером фирмы Bruker. Для установки мембраны в резонаторе спектрометра использовали устройство, подробно описанное в [20] и позволяющее регистрировать спектры при различных углах между нормалью к поверхности мембраны и магнитным полем. Моделирование серий спектров ЭПР, зарегистрированных при различных положениях мембраны в магнитном поле, осуществляли при помощи программы, доступной по адресу <http://www.chem.msu.ru/rus/lab/chemkin/ODF3>. Теоретические спектры ЭПР рассчитывали в приближении слабого поля в отсутствие запрещенных переходов. Главные оси g-тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром <sup>14</sup>N для молекулы TEMPO принимали соосными. Форма индивидуальной резонансной линии была описана функцией Войта.

Ориентационную функцию распределения парамагнитных молекул в образце описывали следующей формулой:

$$\rho(\beta) = \sum_{j=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{2} a_{j0} P_j(\cos\beta) \right],$$

где  $P_j(\cos\beta)$  — функции Лежандра;  $a_{j0}$  — коэффициенты, связанные с ориентационными параметрами порядка  $P_{j0} = a_{j0}/(2j+1)$ . Угол  $\beta$  в данном случае описывает взаимную ориентацию осей  $Z$   $g$ -тензоров радикалов и нормали к поверхности мембраны.

Данная формула предполагает аксиальную анизотропию изучаемого образца, что означает отсутствие разницы в ориентации частиц по разным направлениям в плоскости мембраны. Попытки моделирования спектров в орторомбическом приближении с учетом неаксиальности образцов не привели к улучшению описания экспериментальных спектральных серий. Подробное изложение стратегии моделирования спектров ЭПР нитроксильных радикалов в мембранах из оксида графита приведено в [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

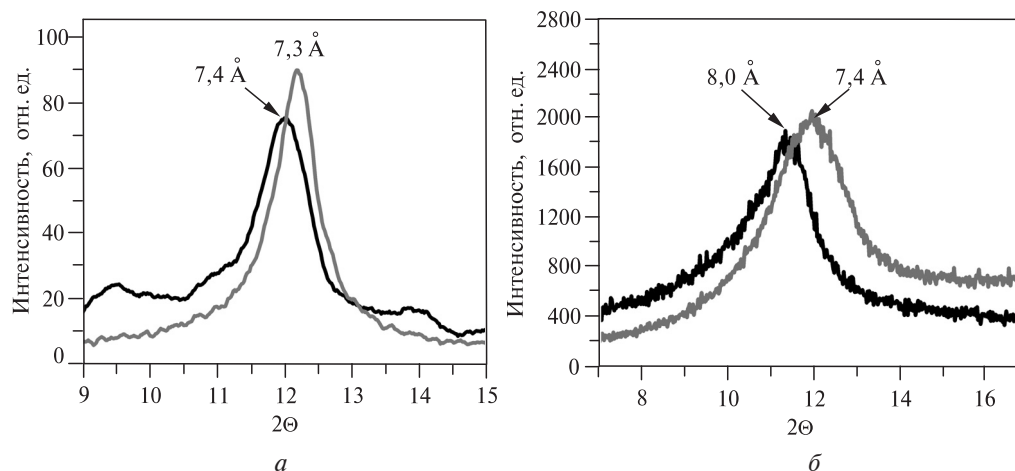
На рис. 1 показаны рентгенограммы порошка и мембраны MGO-2 до и после обработки в СК-СО<sub>2</sub>. Межслоевые расстояния в исследуемых образцах приведены в табл. 1. Видно, что в случае порошка оксида графита межслоевые расстояния при обработке материала СК-СО<sub>2</sub> несколько увеличились, однако наблюдаемые изменения не превышают ошибок эксперимента. В случае мембраны MGO-1, которую обрабатывали в условиях, аналогичных условиям обработки порошка, межслоевые расстояния увеличились на 0,6 Å, что значительно больше погрешности измерения. По-видимому, причиной увеличения межслоевых расстояний является неравновесный процесс спуска давления. Действительно, высвобождение углекислого газа из областей внутри протяженной мембраны должно происходить медленнее, чем из небольших частиц порошка, в результате чего при сбросе давления образующийся газ «раздвигает» графеновые слои. Для выяснения вопроса о том, можно ли избежать увеличения межплоскостных расстояний путем увеличения времени сброса давления, был выполнен эксперимент, в котором давление снижали в течение длительного времени (115 дней) за счет негерметичности системы. В эксперименте были использованы два фрагмента мембраны и было показано, что и в этом случае межслоевые расстояния увеличивались, причем величины изменений несколько различаются для двух исследованных образцов. Таким

Таблица 1

Межслоевые расстояния в порошке и мембранах до и после обработки в СК-СО<sub>2</sub>

Тип образца	До обработки, Å	После обработки, Å	Увеличение, Å
Порошок	7,3 ± 0,3	7,4 ± 0,3	0,1
Мембрана MGO-1	7,0 ± 0,3	7,6 ± 0,3	0,6
Мембрана MGO-2 (первый фрагмент)	7,4 ± 0,3	8,0 ± 0,3	0,6
Мембрана MGO-2 (второй фрагмент)	7,4 ± 0,3	7,8 ± 0,3	0,4

**Введение спиновых зондов в мембраны  
из оксида графита с помощью сверхкритического диоксида углерода**

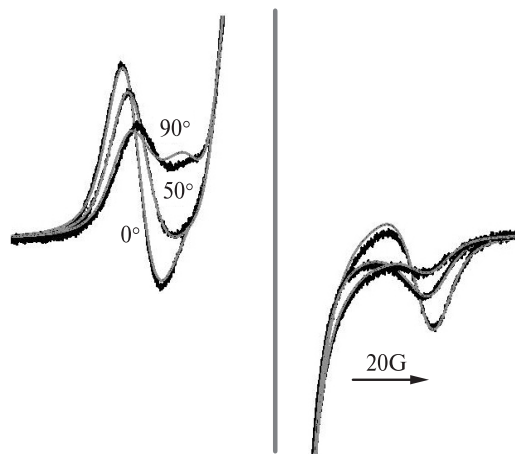


**Рис. 1.** Рентгенограммы порошка (а) и мембраны MGO-2 (б) до (серые линии) и после (черные линии) обработки в СК-СО<sub>2</sub>

образом, обработка мембран из оксида графита в СК-СО<sub>2</sub> приводит к увеличению межплоскостных расстояний порядка (0,4–0,6) Å.

На рис. 2 приведена угловая зависимость спектров ЭПР радикала TEMPOL в мембране MGO-1, зарегистрированная при температуре 90 К, и результат совместного компьютерного моделирования спектров. Спектры состоят из двух сигналов — собственного сигнала оксида графита и сигнала нитроксильных радикалов, адсорбированных на внутренней поверхности материала. Компьютерное моделирование позволяет с хорошей точностью воспроизвести изменение формы спектра радикалов TEMPOL при изменении положения мембраны в магнитном поле.

Полученные в результате моделирования ориентационные параметры порядка радикалов в мембранах приведены в табл. 2. Для сравнения в таблице приведены параметры порядка TEMPOL в MGO-1 и MGO-2 для случая,



**Рис. 2.** Угловая зависимость спектров ЭПР радикала TEMPOL в мембране MGO-1 (черные линии) и результат совместного компьютерного моделирования спектров (серые линии). В центре спектров находится интенсивный собственный сигнал углеродного материала

Таблица 2

**Ориентационные параметры порядка (P) радикалов в мембранах**

Мембрана	*P <sub>20</sub>	*P <sub>40</sub>
MGO-1 / СК-CO <sub>2</sub>	0,20	0,06
MGO-1 / CH <sub>3</sub> CN	0,31	0,07
MGO-2 / СК-CO <sub>2</sub>	0,20	0,02
MGO-2 / CH <sub>3</sub> CN	0,20	0,05

\*Погрешности в определении значений параметров порядка составляют 10–20 % для P<sub>20</sub> и 20–40 % для P<sub>40</sub>.

когда радикалы вводились в мембраны из раствора в ацетонитриле с последующим удалением растворителя. Методика введения спиновых зондов в мембраны из оксида графита из растворов в полярных жидкостях подробно изложена в [20].

Ориентационные параметры порядка P<sub>20</sub> и P<sub>40</sub> представляют собой значения полиномов Лежандра второго и четвертого ранга соответственно, усредненные по всем парамагнитным молекулам. В случае идеальной ориентации молекул вдоль оси симметрии образца параметры порядка равны единице; для полностью неупорядоченного образца параметры порядка равны нулю. Таким образом, чем больше значения параметров P<sub>20</sub> и P<sub>40</sub>, тем выше ориентационная упорядоченность спиновых зондов и, следовательно, тем выше ориентационная упорядоченность графеновых слоев в мембране. Из данных табл. 2 видно, что ориентационная упорядоченность зондов, адсорбированных на внутренней поверхности мембраны MGO-1, обработанной в СК-CO<sub>2</sub>, значительно меньше упорядоченности радикалов, которые были введены в MGO-1 из раствора в ацетонитриле. На этом основании можно заключить, что упорядоченность графеновых слоев в мембране уменьшилась в ходе ее обработки сверхкритическим диоксидом углерода, то есть процесс обработки привел к изменению внутренней структуры мембраны. Для MGO-2 упорядоченность радикалов, введенных в мембрану из СК-CO<sub>2</sub> и ацетонитрила, совпадает в пределах погрешности эксперимента. Таким образом, обработка мембраны из оксида графита СК-CO<sub>2</sub>, включающая медленный сброс давления, не приводит к существенному изменению структуры мембраны. Полученный результат позволяет рассматривать СК-CO<sub>2</sub> как неполярный растворитель, подходящий для введения зондов в мембраны из оксида графита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ изменения межслоевых расстояний и ориентационной упорядоченности слоев в мембранах из оксида графита в результате их обработки в сверхкритическом диоксиде углерода при температуре 313 К и давлении 19,5 МПа показал, что в случае медленного сброса давления существенных изменений внутренней структуры мембран не происходит. Полученные результаты показывают принципиальную возможность использования СК-CO<sub>2</sub> для введения спиновых зондов в мембраны из оксида графита с целью изучения внутренней организации мембран.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны проф. Талызину А.В. (университет Умеа, Швеция) за предоставление мембраны из оксида графита и проф. Игнатъевой Н.Ю. (химический факультет МГУ, Россия) за помощь в регистрации ИК-спектров.

Работа была выполнена в рамках проекта РНФ (грант 21-73-00124) и частично поддержана программой развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

---

---

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Graphene Oxide. Fundamentals and Applications / Eds. Dimiev A.M., Eiger S. Chichester: Wiley, 2017.
2. Singh R.K., Kumar R., Singh D. P. RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 64993.
3. Georgakilas V., Tiwari J.N., Kemp K.C., Perman J.A., Bourlinos A.B., Kim K.S., Zboril R. // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. P. 5464.
4. Ban S., Xie J., Wang Y., Jing B., Liu B., Zhou H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. P. 321.
5. Sun P., Wang K., Zhu H. // Adv. Mater. 2016. Vol. 28. P. 2287.
6. Ma J., Ping D., Dong X. // Membranes (Basel). 2017. Vol. 7. P. 52.
7. Li H., Song Z., Zhang X., Huang Y., Li S., Mao Y., Ploehn H.J., Bao Y., Yu M. // Science. 2013. Vol. 342. P. 95.
8. Kim H.W., Yoon H.W., Yoo B.M., Park J.S., Gleason K.L., Freeman B.D., Park H.B. // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 135636.
9. Nair R.R., Wu H.A., Jayaram P.N., Grigorieva I.V., Geim A.K. // Science. 2012. Vol. 335. P. 442.
10. Joshi R.K., Carbone P., Wang F.C., Kravets V.G., Su Y., Grigorieva I.V., Wu H.A., Geim A.K., Nair R.R. // Science. 2014. Vol. 343. P. 752.
11. Nair R.R., Wu H.A., Jayaram P.N., Grigorieva I.V., Geim A.K. // Science. 2012. Vol. 335. P. 442.
12. Holt J.K. // Science. 2006. Vol. 312. P. 1034.
13. Akbari A., Sheath P., Martin S.T., Shinde D.B., Shaibani M., Banerjee P.C., Tkacz R., Bhattacharyya D., Majumder M. // Nat. Commun. 2016. Vol. 7. P. 10891.
14. Chen C., Yang Q.H., Yang Y., Lv W., Wen Y., Hou P.X., Wang M., Cheng H.M. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 30071.
15. Tsou C.H., An Q.F., Lo S.C., Guzman M.D., Hung W.S., Hu C.C., Lee K., Lai J.Y. // J. Memb. Sci. 2015. Vol. 477. P. 93.
16. Talyzin A.V., Hausmaninger T., You S., Szabó T. // Nanoscale. 2014. Vol. 6. P. 272.
17. Hung W.S., An Q.F., Guzman M.D., Lin H.Y., Huang S.H., Liu W.R., Hu C.C., Lee K.R., Lai J.Y. // Carbon. 2014. Vol. 68. P. 670.
18. Chumakova N.A., Rebrikova A.T., Talyzin A.V., Paramonov N.A., Vorobiev A.K., Korobov M.V. // J. Phys. Chem. C. Vol. 2018. No 122. P. 22750.
19. Chumakova N.A., Tkachev Y.V., Vorobiev A.K., Rebrikova A.T., Korobov M.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. P. 19969.
20. Chumakova N.A., Vorobiev A.Kh, Astvatsaturov D.A., Yankova T.S., Rebrikova A.T., Matveev M.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. Vol. 24. No 8. P. 4881.
21. You S., Luzan S. M., Szabó T., Talyzin A.V. // Carbon. 2013. Vol. 52. P. 171.
22. Talyzin A.V., Solozhenko V.L., Kurakevych O.O., Szabó T., Dekany I., Kurnosov A., Dmitriev V. // Angew. Chemie. 2008. Vol. 120. P. 8392.
23. Sarno M., Baldino L., Scudieri C., Cardea S., Ciambelli P., Reverchon E. // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 118. P. 119.
24. Borrás A., Gonçalves G., Marbán G., Sandoval S., Pinto S., Marques P.A.A.P., Fraile J., Tobias G., López-Periágo A.M., Domingo C. // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 15903.
25. Zheng X., Xu Q., He L., Yu N., Wang S., Chen Z., Fu J. // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115. P. 5815.

26. Baldino L., Sarno M., Cardea S., Irusta S., Ciambelli P., Santamaria J., Reverchon E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54. P. 8147.
  27. Golubeva E.N., Chumakova N.A., Kuzin S.V., Grigoriev I.A., Kalai T., Korotkevich A.A., Bogorodsky S.E., Krotova L.I., Popov V.K., Lunin V.V. // *J. Supercrit. Fluids.* 2020. Vol. 158. P. 104748.
  28. Chumakova N.A., Golubeva E.N., Kuzin S.V., Ivanova T.A., Grigoriev I.A., Kostjuk S.V., Melnikov M.Y. // *Polymers (Basel).* 2020. Vol. 12. P. 3046.
  29. Hummers W.S., Offeman R.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 1339.
  30. Klechikov A., Yu J., Thomas D., Sharifi T., Talyzin A.V. // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. P. 15374.
  31. Минаев Н.В., Минаева С.А., Юсупов В.И. Приборы и техника эксперимента. 2019. № 1. С. 147.
- 
- 

## INTRODUCTION OF SPIN PROBES INTO GRAPHITE OXIDE MEMBRANES USING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

**N.A. Chumakova** — N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia; M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-3058-2254. E-mail: harmonic2011@yandex.ru (*for reference*)

**A.E. Lazhko** — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-8279-0859. E-mail: alexeylazhko@mail.ru

**M.V. Matveev** — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-6691-9437. E-mail: matveev2002@yandex.ru

**A.V. Kaplin** — N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia; M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0003-2513-0306. E-mail: alex1997kaplin@gmail.com

**A.T. Rebrikova** — N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0003-0576-3683. E-mail: niccolumtesla@mail.ru

---

---

A nitroxide spin probe was introduced into graphite oxide membranes from a solution in supercritical carbon dioxide in various modes. It is shown that a slow release of pressure makes it possible to introduce the probe without disturbing the orientational order of the graphene layers, that is, without disturbing the internal structure of the membrane.

**Key words:** graphite oxide, membrane, spin probe, supercritical carbon dioxide

---

---

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Prof. Talyzin A.V. (Umea University, Sweden) for providing the graphite oxide membrane and Prof. Ignatieva N.Yu. (Department of Chemistry, Moscow State University, Russia) for help in recording IR spectra.

The work was supported by RSF (grant 21-73-00124) and in part by the M.V. Lomonosov Moscow State University Program of Development.

## REFERENCES

1. Graphene Oxide. Fundamentals and Applications / Eds. Dimiev A.M., Eiger S. Chichester: Wiley, 2017.
2. Singh R.K., Kumar R., Singh D.P. // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 64993.
3. Georgakilas V., Tiwari J.N., Kemp K.C., Perman J.A., Bourlinos A.B., Kim K.S., Zboril R. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 5464.

4. Ban S., Xie J., Wang Y., Jing B., Liu B., Zhou H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. P. 321.
5. Sun P., Wang K., Zhu H. // Adv. Mater. 2016. Vol. 28. P. 2287.
6. Ma J., Ping D., Dong X. // Membranes (Basel). 2017. Vol. 7. P. 52.
7. Li H., Song Z., Zhang X., Huang Y., Li S., Mao Y., Ploehn H.J., Bao Y., Yu M. // Science. 2013. Vol. 342. P. 95.
8. Kim H.W., Yoon H.W., Yoo B.M., Park J.S., Gleason K.L., Freeman B.D., Park H.B. // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 13563.
9. Nair R.R., Wu H.A., Jayaram P.N., Grigorieva I.V., Geim A.K. // Science. 2012. Vol. 335. P. 442.
10. Joshi R.K., Carbone P., Wang F.C., Kravets V.G., Su Y., Grigorieva I.V., Wu H.A., Geim A.K., Nair R.R. // Science. 2014. Vol. 343. P. 752.
11. Nair R.R., Wu H.A., Jayaram P.N., Grigorieva I.V., Geim A.K. // Science. 2012. Vol. 335. P. 442.
12. Holt J.K. // Science. 2006. Vol. 312. P. 1034.
13. Akbari A., Sheath P., Martin S.T., Shinde D.B., Shaibani M., Banerjee P.C., Tkacz R., Bhattacharyya D., Majumder M. // Nat. Commun. 2016. Vol. 7. P. 10891.
14. Chen C., Yang Q.H., Yang Y., Lv W., Wen Y., Hou P.X., Wang M., Cheng H.M. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 3007.
15. Tsou C.H., An Q.F., Lo S.C., Guzman M.D., Hung W.S., Hu C.C., Lee K., Lai J.Y. // J. Memb. Sci. 2015. Vol. 477. P. 93.
16. Talyzin A.V., Hausmaninger T., You S., Szabó T. // Nanoscale. 2014. Vol. 6. P. 272.
17. Hung W.S., An Q.F., Guzman M.D., Lin H.Y., Huang S.H., Liu W.R., Hu C.C., Lee K.R., Lai J.Y. // Carbon. 2014. Vol. 68. P. 670.
18. Chumakova N.A., Rebrikova A.T., Talyzin A.V., Paramonov N.A., Vorobiev A.K., Korobov M.V. // J. Phys. Chem. C. Vol. 2018. No 122. P. 22750.
19. Chumakova N.A., Tkachev Y.V., Vorobiev A.K., Rebrikova A.T., Korobov M.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. P. 19969.
20. Chumakova N.A., Vorobiev A.Kh, Astvatsaturov D.A., Yankova T.S., Rebrikova A.T., Matveev M.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. Vol. 24. No 8. P. 4881.
21. You S., Luzan S. M., Szabó T., Talyzin A.V. // Carbon. 2013. Vol. 52. P. 171.
22. Talyzin A.V., Solozhenko V.L., Kurakevych O.O., Szabó T., Dekany I., Kurnosov A., Dmitriev V. // Angew. Chemie. 2008. Vol. 120. P. 8392.
23. Sarno M., Baldino L., Scudieri C., Cardea S., Ciambelli P., Reverchon E. // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 118. P. 119.
24. Borrás A., Gonçalves G., Marbán G., Sandoval S., Pinto S., Marques P.A.A.P., Fraile J., Tobias G., López-Periágo A.M., Domingo C. // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 15903.
25. Zheng X., Xu Q., He L., Yu N., Wang S., Chen Z., Fu J. // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115. P. 5815.
26. Baldino L., Sarno M., Cardea S., Irusta S., Ciambelli P., Santamaria J., Reverchon E. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54. P. 8147.
27. Golubeva E.N., Chumakova N.A., Kuzin S.V., Grigoriev I.A., Kalai T., Korotkevich A.A., Bogorodsky S.E., Krotova L.I., Popov V.K., Lunin V.V. // J. Supercrit. Fluids. 2020. Vol. 158. P. 104748.
28. Chumakova N.A., Golubeva E.N., Kuzin S.V., Ivanova T.A., Grigoriev I.A., Kostjuk S.V., Melnik M.Y. // Polymers (Basel). 2020. Vol. 12. P. 3046.
29. Hummers W.S., Offeman R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 1339.
30. Klechikov A., Yu J., Thomas D., Sharifi T., Talyzin A.V. // Nanoscale. 2015. Vol. 7. P. 15374.
31. Minaev N. V., Minaeva S. A., Yusupov V. I. // Instruments and Experimental Techniques. 2019. No 1. P. 147 (in Russ.).