

УДК 546:538.9:544.2

ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2024 г. П. М. Корусенко^{1, 2, *}, Е. В. Белецкий¹, О. В. Левин¹,

К. А. Харисова¹, Д. А. Лукьянов¹, А. А. Верещагин¹, Е. В. Алексеева¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

²Омский государственный технический университет, Россия, 644050 Омск, пр. Мира, 11

*e-mail: korusenko_petr@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2023 г.

После доработки 04.06.2024 г.

Принята к публикации 05.06.2024 г.

Для массового практического внедрения 0D-, 1D- и 2D-углеродных наноматериалов, таких как фуллерены, углеродные нанотрубки и нановолокна, а также графен, требуется разработка методик направленного модифицирования поверхности для придания углеродным наноматериалам особых свойств, что является ключевой научной и технологической задачей. В настоящем обзоре обобщены различные подходы к получению углеродных наноматериалов, ковалентно модифицированных анионными группами с использованием ионно-плазменных технологий, а также рассмотрены области применения таких материалов в электрокатализе и химических источниках тока.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, функционализация поверхности, анионные группы, ионно-пучковая и плазменная обработка, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0002337X24040017, **EDN:** NAVYUD

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия углеродные наноматериалы (УНМ), синтез которых впервые был произведен более 70 лет назад [1], такие как фуллерен, графен, углеродные нанотрубки, находят широкое применение в различных областях науки и технологий: катализе, очистке воды, хранении энергии, медицине и т. д. [2, 3]. Основные особенности УНМ обусловлены их большой площадью поверхности и высокой долей атомов, находящихся на поверхности, по отношению к атомам, находящимся в объеме [4, 5]. Поскольку энергетические характеристики поверхностных атомов отличаются от объемных, химические и физические свойства УНМ, обогащенных поверхностными атомами, существенно отличаются от свойств тех же материалов, образованных более крупными частицами [5], у которых основная масса вещества находится в объеме. Поэтому ключевым параметром, определяющим свойства и применимость УНМ, является дисперсность. Эта величина обратно пропорциональна среднему диаметру частиц и определяется удельной поверхностью, т.е. отношением общей поверхности частиц к единице массы дисперсной фазы. Для создания функциональных материалов на основе УНМ применяются различные подходы, од-

нако большинство из них так или иначе связаны с диспергированием УНМ в жидкости и использованием полученных дисперсий в технологических процессах. В то же время исходные УНМ образуют нестабильные дисперсии, которые со временем агрегируют с образованием более крупных агломератов, что негативно сказывается на их площади поверхности и, следовательно, на обусловленных наноразмерностью уникальных свойствах [6]. Для улучшения дисперсности необходимо повысить дзета-потенциал УНМ, т.е. электрический потенциал вблизи поверхности наноструктуры. Создание заряда на поверхности УНМ обеспечивает отталкивание между частицами, препятствует их агрегации и обеспечивает устойчивость дисперсии. Это может быть достигнуто путем адсорбции заряженных частиц (через силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса) или ковалентного модифицирования поверхности ионными и, в частности, анионными группами [7].

Ковалентное модифицирование, то есть образование ковалентной связи между поверхностью и функциональной группой, позволяет создать максимально сильную связь на границе “функциональная группа/поверхность УНМ”. В отличие от адсорбционного модифицирования, ко-

валентное в большинстве случаев необратимо, и для разрыва соединяющей функциональную группу с поверхностью связи требуется энергия порядка 100–200 ккал/моль [8]. Известно несколько типов анионных групп, которые могут быть напрямую или через промежуточный фрагмент ковалентно связаны с поверхностью УНМ. Наиболее распространенным среди таких фрагментов является карбоксильная группа ($-\text{CO}_2\text{H}$), являющаяся остатком карбоновой кислоты [9]. Карбоксильные группы почти всегда присутствуют на поверхности углеродных материалов как продукты их частичного окисления, однако могут быть присоединены посредством дополнительных химических превращений. Карбоксильные группы как слабые кислоты являются рН-зависимыми. Кислотность этих групп зависит от окружения и типа присоединения к поверхности, однако типичные значения их рН находятся в диапазоне 3.5–5, что позволяет управлять дзета-потенциалом модифицированных карбоксильными группами частиц путем изменения рН среды. Благодаря вышеописанной особенности существует возможность увеличить агрегационную и седиментационную устойчивость водных дисперсий УНМ в процессе ковалентного модифицирования путем контроля значения рН.

Карбоксильная группа может подвергаться широкому спектру химических трансформаций, что делает ее удобным инструментом для дальнейшего модифицирования УНМ. Она может быть удалена или замещена с использованием различных реакций декарбоксилирования, восстановлена до альдегида или карбинола, превращена в нитрил, сложный эфир или амид. Последние две реакции являются наиболее удобными способами модифицирования УНМ.

Помимо карбоксилатных групп, УНМ могут быть модифицированы серосодержащими функциональными группами, а именно, сульфонатными ($-\text{SO}_3\text{H}$) и сульфатными ($-\text{OSO}_3\text{H}$), давая сульфокислоты и органические гидросульфаты соответственно [10]. Эти группы по кислотности сравнимы с серной кислотой, что делает их практически рН-независимыми: они депротонированы и несут отрицательный заряд при любых значениях рН. Сульфонатные и сульфатные группы обладают слабой способностью к координации и низкой реакционной способностью. Основные реакции сульфонатных групп – получение органических сульфонатов (склонность к гидролизу) и сульфонамидов. Сульфатные группы являются хорошими уходящими группами и могут быть замещены различными нуклеофилами, а также гидролизуются в кислой среде до соответствующих спиртов.

Есть упоминания об использовании фосфорсодержащих функциональных групп, а именно, фосфонатов ($-\text{P}(\text{O})(\text{OR})\text{OH}$) и фосфатов ($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR})\text{OH}$), для модифицирования УНМ [11]. Такие группы, хотя и превосходят по кислотности карбоксильные, являются рН-зависимыми и приобретают нейтральный заряд в сильно кислых средах, а также способны к координации переходных металлов, особенно из *f*-рядов. Фосфатные группы легко гидролизуются с образованием гидроксильных групп.

Таким образом, модифицирование поверхности УНМ анионными группами является эффективным способом предотвращения агрегации наночастиц [12] и позволяет создавать на их основе стабильные дисперсии. Кроме того, такое изменение поверхности УНМ приводит к улучшению каталитических, адсорбционных и энергозапасающих свойств материалов [12].

Ранее был опубликован ряд обзоров по синтезу и применению углеродных наноматериалов, модифицированных анионными группами. Однако они посвящены отдельным типам наноматериалов, отдельным анионным группам, например сульфоновым [13–16], конкретным материалам, например углеродным нанотрубкам [17], либо определенным областям применения модифицированных материалов, таким как производство биодизельного топлива [13–15, 17–21]. Важно отметить, что большинство обзоров связано с химическими методами анионного модифицирования УНМ. Количество обзоров, посвященных модифицированию УНМ функциональными группами с использованием ионно-плазменных методов обработки, ограничено отдельными работами. В настоящем обзоре обобщены различные подходы к получению УНМ, ковалентно модифицированных анионными группами с использованием ионно-плазменных технологий, а также рассмотрены области применения таких материалов в практически важных научных областях: электрокатализе и химических источниках тока.

ТИПЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Материалы, в том числе и УНМ, можно классифицировать по их размерности: 0D-, 1D- и 2D-материалы (рис. 1). Эта классификация зависит от количества псевдоконтинуальных размеров, которыми они обладают. Размерность УНМ существенно влияет на их физико-химическое поведение, химические свойства, методы модифицирования и возможности применения.

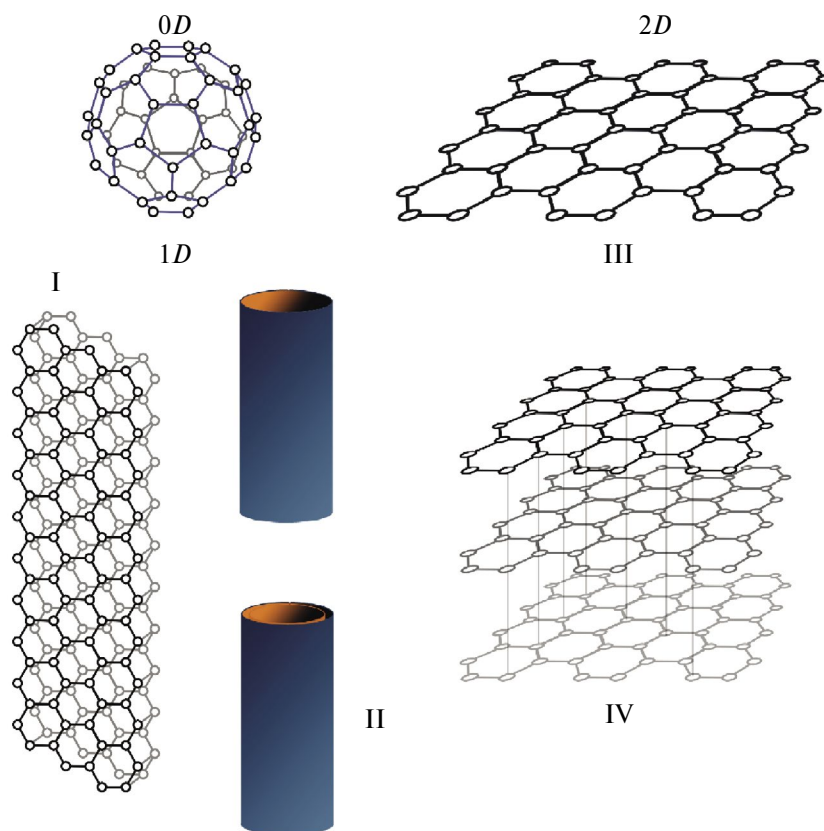


Рис. 1. Углеродные наноматериалы в соответствии с их размерностями. 0D-УНМ – фуллерены, 1D-УНМ – ОУНТ (I) и МУНТ (II), 2D-УНМ – однослойные графеновые листы (III) и структуры из нескольких слоев графена (IV).

Примером 0D-УНМ являются фуллерены – углеродные нанокamеры, диаметр которых составляет всего несколько нанометров [22, 23].

К 1D-УНМ относятся одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ, SWCNTs) [24, 25], многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ, MWCNTs) [25], углеродные нановолокна (УНВ, CNF), углеродные нанорожки и наноконусы [26, 27]. Несмотря на структурное сходство с графеновыми листами, углеродные нанорожки и наноконусы относятся к категории одномерных материалов [27, 28].

К 2D-УНМ относятся в первую очередь однослойные графеновые листы (graphene sheets), а иногда и структуры из нескольких слоев графена (bilayer, few-layer graphene), обладающие уникальной двумерной кристаллической решеткой. Важно отметить, что УНМ, состоящий из нескольких графеновых листов, связанных между собой сильными π – π -взаимодействиями, также считается графеном [29, 30]. В данном обзоре основное внимание уделяется 0–2D-УНМ, модифицированным с использованием ионно-плазменных технологий.

Графен: двумерный аллотроп углерода. Графен, уникальный двумерный аллотроп углерода, был впервые открыт в 2004 году Геймом и Новоселовым [29]. Этот материал имеет толщину всего в один атом и обладает удивительным сочетанием физических и химических свойств, что делает его весьма востребованным. Изолированный слой графена благодаря чрезвычайно сильным внутрислойным σ -связям в графеновых листах является одним из самых жестких известных материалов, обладая высоким модулем Юнга, равным примерно 1 ТПа [30]. Это обеспечивает его широкое применение в композиционных материалах, армирующих различные матрицы [31–33]. Графен обладает высокой электропроводностью, что делает его ценным материалом в полупроводниковой технике. Он находит применение при изготовлении сверхбыстрых транзисторов. Высокая теплопроводность графена позволяет использовать его в различных областях применения, связанных с отводом тепла [34].

В идеальном графене каждый атом углерода находится в sp^2 -гибридизации, образуя высокостабильную гексагональную “бензoidную” изотропную двумерную кристаллическую ре-

шетку. Однако реальная структура графеновых листов значительно сложнее и остается областью продолжающихся исследований [30]. Края графена, образующиеся при разрезании графенового слоя, представляют собой сложные химические образования, обусловленные неиспользованными валентностями, не включенными в графеновую решетку [35]. Как правило, эти края заняты преимущественно кислородсодержащими функциональными группами, включая карбоксилаты, карбонилы, гидроксигруппы, лактоны и оксациклы [36, 37]. Атомы углерода на краях принимают зигзагообразную или кресельную конфигурацию, что придает графену различную реакционную способность [38, 39]. Образование вакансий в решетке графена приводит к разрыву трех коротких и прочных С–С-связей. Моновакансии из-за своей высокой энергии нестабильны и могут объединяться в дивакансии и более сложные кластеры, образуя в итоге поры. Эти дефекты служат местами крепления активных частиц и вносят существенный вклад в функционализацию графена [40]. Кроме того, атомные примеси, например атомы азота, могут также создавать внутрислоевые дефекты в исходной структуре графена.

Графен может быть получен различными методами, каждый из которых обеспечивает свою степень контроля структуры и чистоты, что позволяет решать конкретные задачи. Ниже мы рассмотрим некоторые популярные методы его получения [34].

Физическое отшелушивание и контролируемый синтез. Методы физического отшелушивания или прямого синтеза, такие как химическое осаждение из паровой фазы (CVD), позволяют получать графен с малым количеством дефектов и высокой степенью чистоты, что делает их крайне важными для фундаментальных исследований и таких приложений, как микроэлектроника. Эти методы позволяют контролировать структуру и размер графеновых листов. Однако их производительность невелика [34].

Массовое производство: химическая обработка графита. В отличие от физического отшелушивания, массовое производство графена основано на химической обработке графита (рис. 2). При этом используется многоступенчатый процесс, начальным этапом которого является создание оксида графена (ОГ) путем окислительной эксфолиации графита [41, 42]. Вместе с этим окислители интеркалируются в межслоевое пространство (около 0.34 нм), что приводит к окислению атомов углерода в глубине графитовой решетки. В результате ослабляются π–π-стэкинг-взаимодействия, удерживающие слои вместе, что способствует отшелушиванию окис-

ленных слоев углерода. При этом поверхность графена содержит гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и оксиановые фрагменты. Впоследствии восстановленный оксид графена (ВОГ) с высокой степенью разупорядоченности получают путем восстановления отшелушенного ОГ с помощью химических реагентов, таких как гидразин или борогидрид натрия. Поскольку в ВОГ сохраняется значительное количество остаточных дефектов и функциональных особенностей, его часто называют “графеноподобным материалом”.

Одностенные углеродные нанотрубки. ОУНТ представляют собой листы графена, свернутые в цилиндры (1D I, рис. 1) [43]. В зависимости от вектора хиральности ОУНТ имеют несколько разновидностей: креслообразные, зигзагообразные и хиральные ОУНТ (рис. 3) [43, 44]. Диаметр ОУНТ обычно не превышает 2 нм, а отношение их длины к толщине может превышать 10^7 [45, 46]. В зависимости от метода роста, используемого при производстве, ОУНТ могут иметь открытые или закрытые концы. Вершины ОУНТ часто напоминают половинки фуллерена, характеризующиеся наличием пятиугольных колец, необходимых для формирования цилиндрической структуры нанотрубки [47, 48].

Многостенные углеродные нанотрубки. МУНТ состоят из множества коаксиально вложенных друг в друга ОУНТ, что увеличивает их диаметр (1D II, рис. 1). Расстояние между оболочками МУНТ близко к межслоевому расстоянию графена, обычно находящемуся в диапазоне 0.32–0.35 нм [49].

Синтез углеродных нанотрубок может быть осуществлен физическими методами, такими как электродуговой разряд, лазерная абляция, или с использованием химических методов, например CVD, позволяющих точно контролировать отдельные параметры нанотрубок (хиральность, внешний диаметр, длину и др.) путем подбора параметров синтеза, соответствующего катализатора или использования молекулярных затравок [50].

Отдельные углеродные нанотрубки обладают удивительным сочетанием жесткости, прочности и упругости, что отличает их от других волокнистых материалов [51, 52]. Будучи одномерными 1D-структурами, они демонстрируют значительную микроскопическую анизотропию физических свойств, причем электро- и теплопроводность вдоль оси трубки на порядки выше, чем в боковых измерениях [53, 54]. Примечательно, что МУНТ обычно обладают металлической проводимостью, за исключением случаев, когда

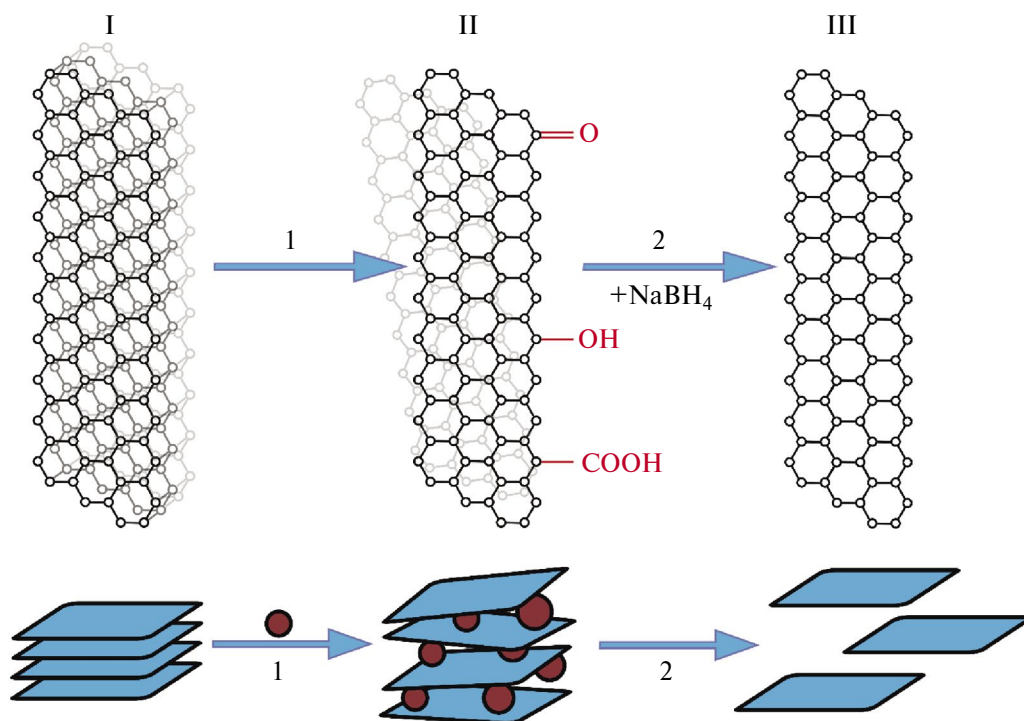


Рис. 2. Схема химического синтеза графена из графита: графит (I) в процессе окисления (1) становится оксидом графена (II), который в процессе восстановления (2) превращается в восстановленный оксид графена (III).

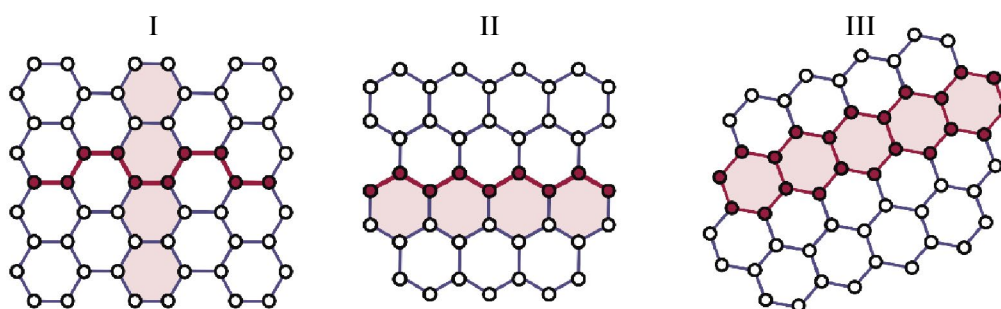


Рис. 3. Разновидности ОУНТ в зависимости от вектора хиральности: креслообразная (I), зигзагообразная (II) и хиральная (III).

их поверхность модифицирована. Например, облучение МУНТ пучком ионов аргона приводит к уменьшению концентрации делокализованных электронов, смещению проводимости из металлического в *p*-тип за счет образования точечных и протяженных дефектов, а также введения кислородсодержащих функциональных групп [55].

Углеродные нановолокна. УНВ классифицируются как прерывистые нити, состоящие из линейных sp^2 -углеродных структур, диаметр которых варьируется от нескольких нанометров до нескольких микрон [56, 57]. Их внутренняя структура в зависимости от метода синтеза имеет разнообразные конфигурации: пористую,

полую, спиралевидную, скрученную и др. [58]. При укладке конусообразных графеновых слоев получается структура, известная как “елочка”, а уложенную чашеобразную структуру часто называют “бамбуковой” [58]. Боковые стенки УНВ аналогичны краям графена, что делает их более химически реакционноспособными и, следовательно, открывает широкие возможности для функционализации. Волокна с открытыми краевыми плоскостями по всей внутренней и внешней поверхности имеют полую сердцевину, окруженную цилиндрическим волокном, что создает уникальную углеродную наноструктуру. Эти краевые области особенно реакционноспособны и облегчают химическое модифицирование поверхности волокна [56].

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УНМ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Вне зависимости от типа УНМ большинство их уникальных свойств (смачиваемость, адгезия, стойкость к истиранию или износу, вязкость, электрические свойства и др.) определяется именно поверхностными функциональными группами. Для придания УНМ заданных свойств требуется изменение состава их поверхностных слоев путем формирования точечных и протяженных структурных дефектов с последующим присоединением кислородсодержащих функциональных групп (КСФГ), что осуществляется при помощи различных физических и химических методов. Одним из способов модифицирования поверхности УНМ является применение ионно-плазменных методов обработки, основанных на использовании пучков заряженных частиц. Эти методы менее трудоемки, более контролируемы и экологически безопасны в сравнении с методами мокрой химии, но требуют специального оборудования. Далее мы рассмотрим физические принципы ионно-пучковой и плазменной обработки, а также детали функционализации кислородсодержащими группами ряда УНМ.

Ионно-пучковое модифицирование УНМ. Одним из распространенных физических методов модифицирования материалов, в том числе углеродных, является использование ионных пучков различной интенсивности. Экспериментальные и теоретические исследования по изучению взаимодействия ионных пучков с УНМ (фуллеренами, графеном, ОГ, нанотрубками, аморфным углеродом и др.) приведены в работах [55, 59–95]. Особенность использования ионных пучков связана с тем, что данный вид энергетического воздействия сопровождается различными изменениями морфологии, атомной и электронной структуры как отдельных поверхностных, так и объемных областей УНМ за счет ионизации атомов рабочего газа с их последующим ускорением до заданных значений энергии. Это в свою очередь приводит к образованию структурных дефектов (оборванных связей, моно- и дивакансий, а также мультивакансий и т.д.) и последующему присоединению вблизи них различных функциональных групп. Кроме этого, при определенных параметрах ионный пучок оказывает легирующий эффект. Это приводит к изменению электронных, механических, оптических, каталитических и других характеристик обрабатываемого материала [64, 65, 71, 76, 96–98]. Варьируя параметры облучения (тип ионов, энергию и плотность тока пучка, время воздействия, давление и состав атмосферы в рабочей камере), можно направленно модифицировать

поверхность и объем материала, придавая ему необходимые характеристики. В этой части обзора мы рассмотрим исследования, связанные с ионно-индуцированной функционализацией поверхности УНМ за счет образования структурных дефектов и присоединения КСФГ.

Физические принципы ионно-лучевой обработки наноматериалов и основные особенности облучения УНМ. Физический принцип ионно-пучковой обработки основан на ионизации рабочего вещества (обычно инертного газа) под действием ускоренных электронов, эмитируемых из катода, расположенного в ионизаторе (рис. 4). Затем, в зависимости от технологического процесса, ионы ускоряются до необходимой энергии, фокусируются и направляются на образец. Для модифицирования УНМ используются ионные пучки различных газов, например He^+ , H^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , Kr^+ , Xe^+ , соединений кислорода, фторсодержащие соединения [76, 93, 94, 99], а также пучки Li^+ , C^+ , Si^+ , Ag^+ , Cs^+ , Pb^+ , U^+ [64, 68, 78, 99]. Контролируя параметры облучения, можно получать материалы с воспроизводимыми свойствами. Вместе с тем, следующие параметры облучения играют основную роль в изменении свойств материалов: энергия облучения (E), флюенс пучка ионов (F), поток ионов (j) и температура подложки во время облучения (T).

Энергия облучения определяет глубину проникновения иона в материал. Обычные значения E варьируются от нескольких сотен эВ до нескольких МэВ, что соответствует глубине

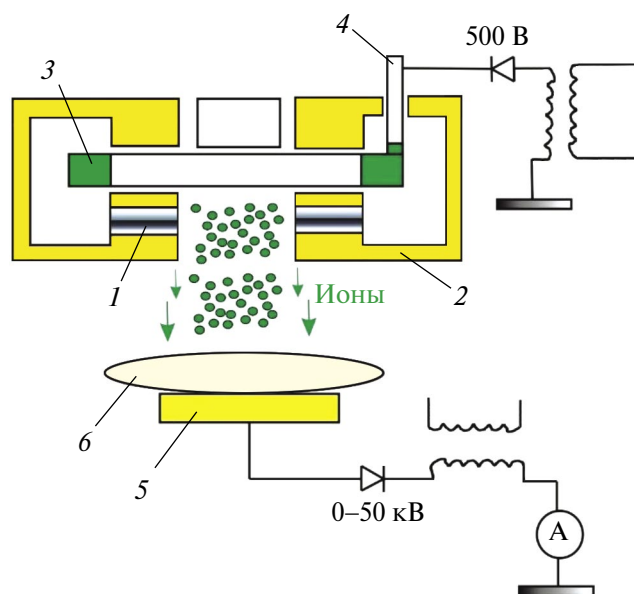


Рис. 4. Общая схема источника ионов с подачей потенциала на образец: 1 – магниты, 2 – катод, 3 – анод, 4 – ввод газа, 5 – стол для образцов, 6 – образец.

имплантации от нескольких нанометров до нескольких микрон.

Флюенс пучка ионов связан с количеством ионов, внедренных в матрицу. Параметр F в процессе облучения УНМ колеблется от нескольких 10^{13} до нескольких 10^{19} ионов/ см^2 .

Поток ионов определяется как количество ионов, введенных на единицу поверхности материала в единицу времени:

$$j = F/t. \quad (1)$$

При этом чем больше поток ионов, тем меньше время ионной обработки.

Температура подложки во время облучения значительно влияет на подвижность внедренных ионов и их распределение в модифицированном слое материала, а также может способствовать отжигу структурных дефектов.

Анализ работ [55, 59–87, 95, 100–102] показывает, что наиболее изученным типом УНМ, которые подвергается ионному модифицированию, являются углеродные нанотрубки, в част-

ности МУНТ. В процессе ионно-пучковой обработки в МУНТ чаще всего происходят следующие процессы: аморфизация и образование наностержней (рис. 5а); сварка отдельных нанотрубок с образованием жгутов и сшитых УНТ (рис. 5б); функционализация поверхности УНТ путем присоединения КСФГ различного состава и концентрации.

Поверхностная функционализация УНМ кислородсодержащими группами. В отличие от других методов функционализации поверхности нанотрубок, ионное облучение является чистым, эффективным и селективным методом последующей обработки УНМ. Такой подход не создает жидких отходов (как в методах химического модифицирования) и позволяет функционализировать поверхность с точным контролем дозы ионов (флюенса) и энергии ионов, вводимых в слой образца [103, 104]. Кроме того, путем изменения основных параметров ионного облучения (энергия, флюенс, поток ионов, температура материала) можно влиять (в меньшую или большую сторону) на образование структурных дефектов в УНМ. Известно немного работ, посвященных направленной функционализации поверхности углеродных нанотрубок КСФГ с использованием ионных пучков [55, 76, 79, 80,

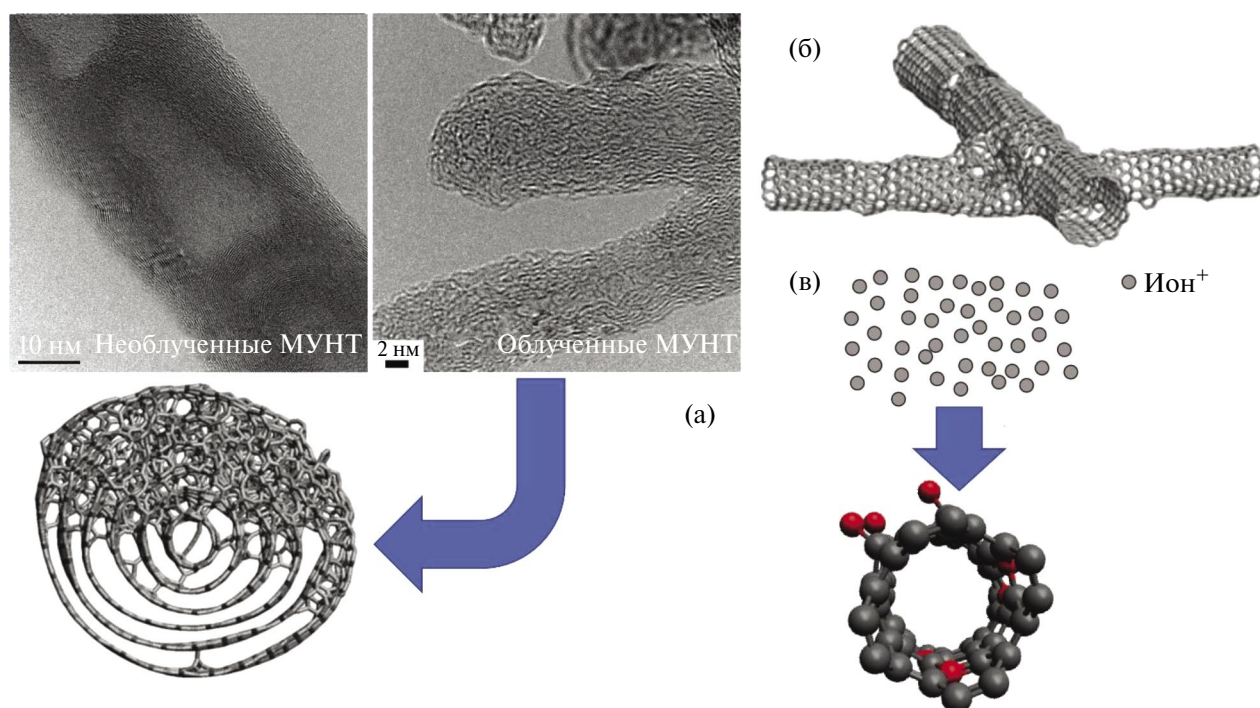


Рис. 5. Иллюстрация некоторых эффектов при облучении МУНТ ионными пучками: а – ПЭМ-изображения МУНТ до и после облучения ионами Ag^+ ($E = 5$ кэВ, $\Phi = 5 \times 10^{16}$ ион/ см^2) и схематическое изображение области аморфизации в структуре МУНТ; б – сварка двух нанотрубок; в – фрагмент УНТ после ионного облучения и последующего контакта с окружающей средой, приводящих к присоединению кислородсодержащих групп (черные шарики – углерод, красные – кислород).

82, 84–86, 104–111]. Для наглядности некоторые параметры облучения и концентрации КСФГ обобщены в табл. 1. В работе [104] проведено детальное исследование параметров воздействия пучка ионов кислорода (время экспозиции, энергия) на тип и количество функциональных кислородсодержащих групп, образующихся на поверхности вертикально ориентированных углеродных нанотрубок. Важным результатом работы является обнаруженный эффект увеличения концентрации карбоксильных групп в результате увеличения времени обработки поверхности. По мнению авторов, этот результат связан с дополнительным насыщением карбонильных групп кислородом с образованием карбоксильных групп. Однако изменение энергии пучка не приводит к такому результату (рис. 6).

В работе [106] исследовано воздействие фокусированного ионного пучка (ФИП, FIB) на отдельные участки нанотрубок. Показано, что ФИП с параметрами пучка 5×10^{-6} нм² для ионов Ga⁺ с энергией 30 кэВ позволяет формировать дефекты в определенных областях нанотрубок. После контакта с окружающей средой отмечено наличие фрагментов O=C–O, C=O и C–O–H, локализованных на облученных участках. К сожалению, количественное содержание

карбоксильных групп в облученных образцах авторами не оценивалось. Наиболее полные результаты по изучению особенностей функционализации поверхности МУНТ с использованием ионных пучков различной интенсивности получены в работах [55, 79, 80, 84–86, 107–110]. Авторами установлено, что количество структурных дефектов и концентрация функциональных групп на поверхности МУНТ определяются главным образом плотностью энергии и флюенсом пучка, а также типом ионов (массой). Вместе с этим было показано, что энергия ионного пучка во многом определяет только область модифицирования (преимущественно глубину проникновения): чем она ниже, тем больше ионов взаимодействует только с поверхностными атомами углерода. Важно отметить, что присоединение КСФГ происходит преимущественно после облучения ионным пучком при контакте с окружающей средой.

Опубликованные данные позволяют заключить, что облучение ионами с энергией до нескольких кэВ и флюенсом пучка около 10^{14} – 10^{18} ионов/см² способствует формированию на поверхности МУНТ большого количества функциональных кислородсодержащих групп. При этом количество COOH-групп, об-

Таблица 1. Влияние параметров облучения углеродных нанотрубок на общую концентрацию кислорода и содержание COOH-групп

Вид УНМ	Тип иона	Флюенс, ион/см ²	Энергия, кэВ	Концентрация кислорода, мол. %	Концентрация, COOH-групп, мол. %	Источник
МУНТ, легированные атомами азота	Ar	1.2x10 ¹⁶	5	12.07	2.6	[82]
		5.5x10 ¹⁶		16.26	4.3	
		Нет информации		9.8	1.7	
Вертикально ориентированный массив МУНТ	O ₂	Нет информации	0.25	15.4	4.8	[104]
		Нет информации	0.5	14.5	3.2	
		Нет информации	1.5	16.0	2.3	
		Нет информации	2.0	9.11	-	
МУНТ	He	5x10 ¹⁵	80	-	-	[111]
		1x10 ¹⁶		11.17	-	
		2x10 ¹⁶		11.54	-	
МУНТ	He	1x10 ¹⁶	5	13.3	-	[111]
		5x10 ¹⁶		15.2	-	
		1x10 ¹⁶	15	15.7	-	
		5x10 ¹⁶		16.8	-	
МУНТ	N ₂	5x10 ¹⁷	5	12.8	1.7	[105]
МУНТ	Ar	5x10 ¹⁸	12	4.86	1.7	[84]
	He	5x10 ¹⁶	15	8.38	2.8	
МУНТ	O ₂	Нет информации	0.03	19	5.1	[76]

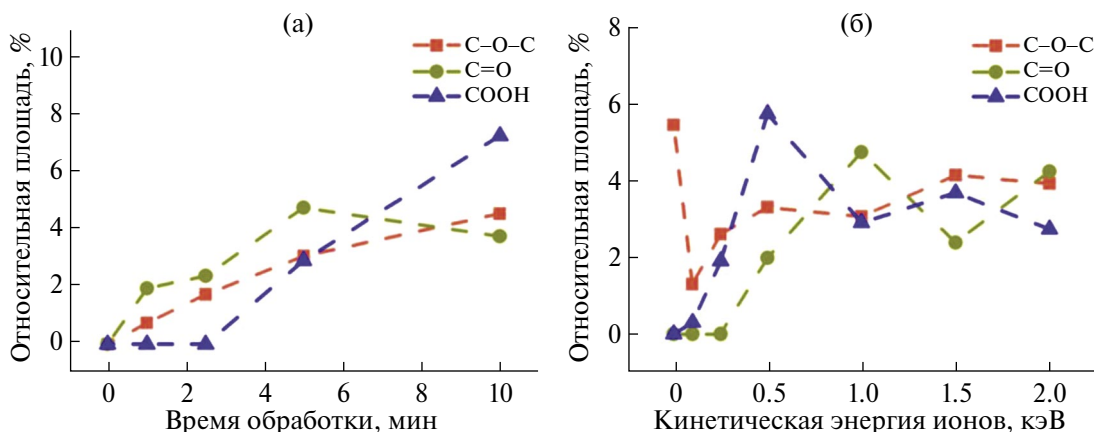


Рис. 6. Изменение относительной площади компонентов C1s-фотоэлектронного спектра вертикально ориентированных МУНТ, связанных с кислородом (C–O–C), (C=O) и (–COOH), в зависимости от времени обработки при энергии ионов 1 кэВ (а) и кинетической энергии ионов при времени обработки 5 мин (б) [104].

разующихся при таком способе энергетического воздействия, составляет от 1.7 до 10.4 мол.% в зависимости от параметров облучения (табл. 1). Дальнейшее развитие метода ионно-пучковой функционализации углеродных нанотрубок позволит направленно прикреплять к их поверхности большее количество COOH-групп, что, как ожидается, повысит характеристики материалов химических источников тока на их основе в несколько раз.

Плазменная обработка. *Физические основы плазменной обработки УНМ.* Плазма – четвертое состояние материи, содержащее как заряженные, так и нейтральные частицы в различных возбужденных состояниях и образующееся при полной или частичной ионизации газа [112, 113]. Она электропроводна и электрически квазинейтральна, хотя при определенных условиях в плазме может образовываться объемный заряд [114]. Существует высокотемпературная плазма с температурой $\sim 10^7$ К и практически полной ионизацией газа и низкотемпературная плазма с температурой $\sim 10^4$ К, ионизация которой составляет менее 1% [112]. Низкотемпературную плазму можно дополнительно разделить на тепловую, в которой температура всех типов частиц одинакова и составляет $\sim 10^4$ К, и нетепловую, в которой температура электронов достаточно высока для поддержания ионизационного баланса, а тяжелые частицы (ионы, нейтральные частицы, радикалы) находятся практически при комнатной температуре или ниже (< 300 К). Этот тип плазмы реализуется в тлеющих разрядах низкого давления, короне, плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР), плазменных струях и является основным для модифицирования и получения различных наноматериалов [115–118].

В настоящее время активно развивается применение плазмы для модифицирования поверхности УНМ [119–121]. Наличие частиц с высокой энергией в газообразных, жидких или смешанных средах позволяет ускорить химические и электрохимические реакции без присутствия катализатора [122–124]. Преимуществами применения низкотемпературной плазмы являются возможность генерировать окислители и восстановители непосредственно в реакционной смеси или в месте контакта разряда с обрабатываемой подложкой, высокая скорость синтеза, простота экспериментальной установки и непрерывность процесса обработки [119, 125–129].

Основной принцип работы установок генерации плазмы, работающих при различных условиях, представлен на рис. 7. Электрический разряд происходит либо в газовой фазе, как при ДБР, тлеющем разряде, радиочастотной плазме, либо в жидкой фазе.

ДБР представляет собой самоподдерживающиеся электрические разряды между изолированными электродами (рис. 7А) [130]. Наличие изолирующего материала на пути электрического разряда позволяет создать самопульсирующую нетепловую плазму при нормальном давлении, что непосредственно влияет на природу образующихся частиц и их энергетическое состояние [130]. Если убрать изолирующую прокладку, то получится традиционный электрический разряд, а если конфигурацию электрода сделать в виде сопла и подавать газ под давлением, то образуется шлейф электрического разряда [131]. Для плазменной обработки УНМ помещается в шлейф разряда (рис. 7Б).

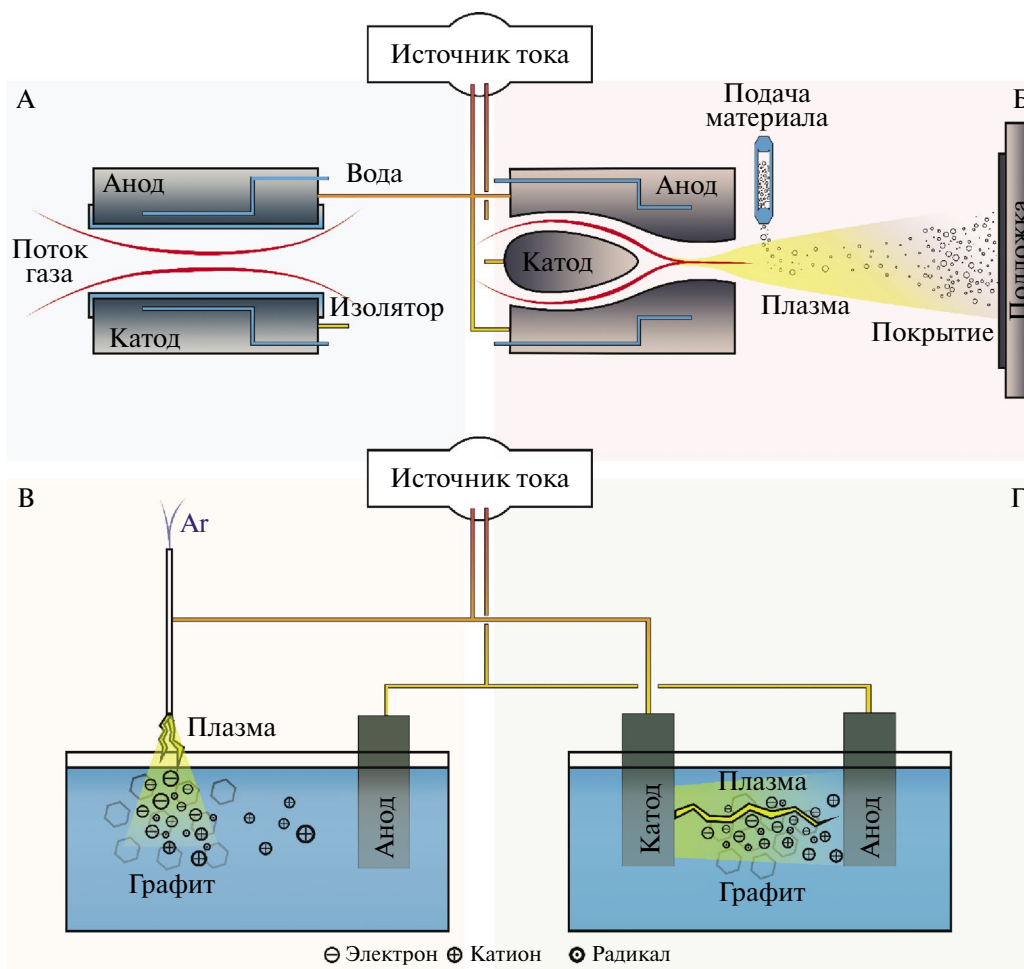


Рис. 7. Газообразный плазменный разряд: ДБР (А), плазменный факел (Б); граница раздела плазма/жидкость: атмосферный микроплазменный разряд под водой (В), плазменный разряд в воде (Г).

Также для модифицирования УНМ используются разряды над жидкостью или внутри жидкости (рис. 7В и 7Г). В первом случае используется так называемый микроплазменный разряд — разряд при атмосферном давлении, возникающий между электродом над жидкостью и ее поверхностью [131, 132]. Противозлектрод в этом случае находится в жидкости. На границе плазма/жидкость появляются частицы различной природы: катионы, анионы, радикалы, электроны, которые участвуют в окислительно-восстановительных процессах на границе и внутри жидкости [133]. Во втором случае разряд возникает между электродами, помещенными в жидкость. Высокая температура плазмы приводит к испарению жидкости и прохождению электрического разряда в ее парах. При этом граница раздела плазменного разряда и жидкости насыщается частицами различной энергии, которые также вызывают окислительно-восстановительные процессы на границе и внутри жидкости [134].

Поверхностная функционализация УНМ кислородсодержащими группами. Плазменные методы применяются для модифицирования различных углеродных материалов функциональными анионными группами, такими как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$. Одной из основных задач такого модифицирования является определение условий кислородно-водородного газового разряда на содержание $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ в УНТ для повышения их гидрофильности и снижения агрегации (табл. 2) [115]. В случае разряда в смеси $\text{Ar}+\text{O}_2$, вероятно, протекает ряд реакций, которые можно представить в виде уравнений (2)–(6) [135, 136]. Далее катионы кислорода и аргона окисляют атомы на поверхности УНМ с образованием карбоксильных групп

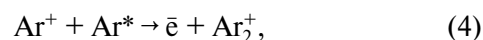
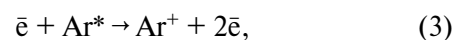
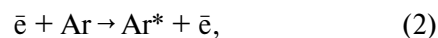
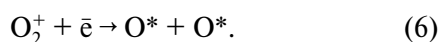


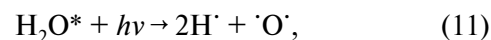
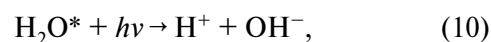
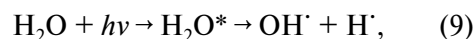
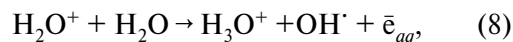
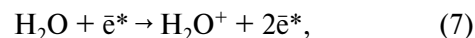
Таблица 2. Параметры плазменного разряда для модифицирования УНМ кислородсодержащими группами

Вид УНМ	Тип разряда	Параметры разряда	Содержание кислорода (до и после обработки), мол. %	Источник
УНТ	Газовый тлеющий разряд	Соотношение газовых смесей $O_2 : H_2 = 1 : 1$ (давление 10^{-5} мбар). Ток 1.5 мА, напряжение 800 В (разряд постоянного тока)	—	[115]
Мембраны из УНТ	Газовый тлеющий разряд	Соотношение газовых смесей $Ar : O_2 = 70 : 40$ (давление 2 Па). Частота 13.56 МГц (разряд переменного тока)	До 23.5 После 42.2	[137]
УНТ	Искровое плазменное спекание	Разряд при 1000–1100°C в течение 5 мин под осевым давлением 22–30 МПа в вакууме 10^{-2} Торр в атмосфере HNO_3	До 0.1 После 11.3	[116]
УНТ	Радиочастотная кислородно-плазменная обработка	Частота 13.56 МГц, максимальная мощность 1000 Вт. Затем камера была дегазирована до 10^{-5} Торр, подавалось 30 см^3 газообразного кислорода при давлении 0.3 Торр. Использованы различные мощности (50, 75 и 100 Вт) и времена (3, 10 и 30 мин)	После 32.35	[138]
Наноуглерод	Плазма в жидкости	Смесь бензола и 1,4-диоксана в воде. Частота 20 кГц, время 10 мин, напряжение 1.2–1.6 кВ (разряд постоянного тока)	После 24.9 – 39.5	[139]
Активированный углерод	Радиочастотная плазма	Разряд в CO_2/Ar в течение 10–180 мин при давлении 67 Па и мощности 10 Вт	—	[140]
МУНТ	ДБР	Разряд на воздухе при частоте 1.0–7.0 кГц в течение 1–9 мин и напряжении 3.0–9.0 кВ (разряд переменного тока)	После 20.9	[118]



Кроме модифицирования поверхности УНМ кислородсодержащими группами ($-COOH$, $-OH$, $-C=O$), электрический разряд может быть использован для присоединения сульфогрупп ($-SO_3H$) (рис. 8). Данный способ сульфонирования является более мягким и быстрым и не требует применения концентрированной серной кислоты и высоких температур, тогда как в стандартной методике [15, 131] используется концентрированная серная кислота при 100–150°C в течение 10–24 ч. Модифицирование УНМ сульфогруппами с помощью электрических разрядов в жидкости или на границе жидкость/газ протекает через образование различных радикалов и ионов.

Возможные химические и электрохимические реакции при разряде в воде согласно работам [141, 142] могут быть представлены в следующем виде:



где звездочка относится к возбужденным частицам, а точка — к радикалам.

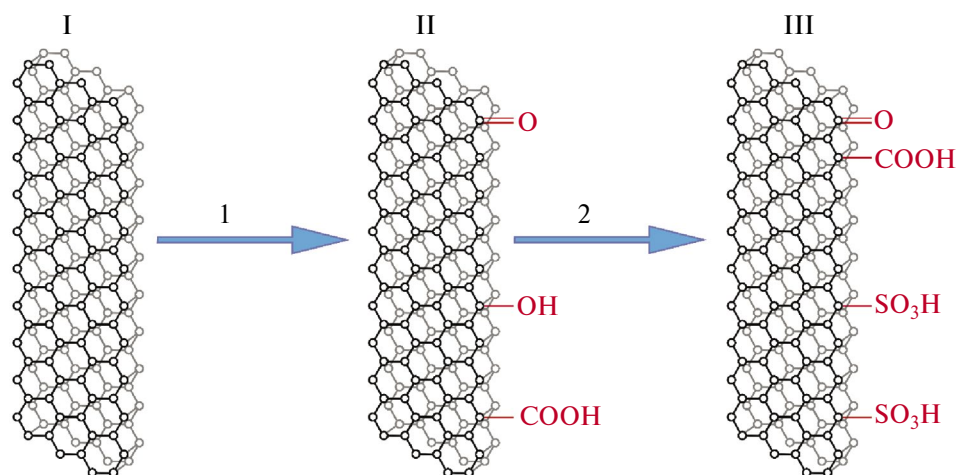
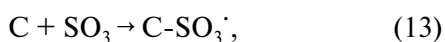
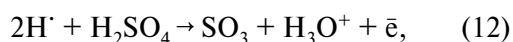
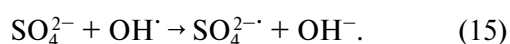


Рис. 8. Схема модифицирования углеродных материалов с использованием плазменной обработки: графит (I) окисляют (1) до оксида графена (II) с различными КСФГ, далее процесс сульфирования (2) приводит к образованию сульфогрупп на поверхности УНМ (III).

Как видно из представленных уравнений, в процессе плазменного горения внутри воды или на границе с ней образуются частицы с высоким окислительным потенциалом E_0 . Например, окислительный потенциал $\text{OH}^\cdot$ -радикалов равен +2.85 В [143], а значение E_0 для гидратированных электронов e_{aq}^- и радикалов водорода $\text{H}^\cdot$ составляет -2.87 и -2.30 В соответственно [144]. При их контакте с сульфат-анионами могут образовываться частицы с высоким окислительным потенциалом, которые принимают непосредственное участие в сульфировании УНМ. Авторы работ [131, 145, 146] предполагают, что в образовании агента сульфирования SO_3 участвуют водородные радикалы, которые восстанавливают H_2SO_4 в соответствии с уравнением (12). Затем SO_3 активно взаимодействует с поверхностью углеродного материала по уравнению (13) с последующим превращением в $-\text{SO}_3\text{H}$ по уравнению (14)



Помимо восстановления серной кислоты радикалами водорода может происходить окисление сульфат-анионов гидроксильными радикалами, как показано в [147]



Это позволяет предположить, что окисление углеродных материалов с образованием $-\text{SO}_3\text{H}$ и других кислородсодержащих групп может происходить и по иону SO_4^- ($E_0 = +2.60$ В), который

обладает большей селективностью, чем $\text{OH}^\cdot$ [148]. В то же время данный механизм не совсем понятен и требует дальнейшего изучения.

В зависимости от концентрации серной кислоты и времени обработки было получено определенное содержание групп $-\text{SO}_3\text{H}$ на поверхности, которое не зависело от способа обработки (разряд внутри жидкости или над жидкостью) (табл. 3). Например, в работе [149] углеродные нанотрубки обрабатывали разрядом внутри жидкости, в результате чего содержание $-\text{SO}_3\text{H}$ -групп составило 0.4 ммоль/г, а в работе [150] их обрабатывали разрядом над жидкостью и содержание $-\text{SO}_3\text{H}$ -групп составило от 0.35 до 0.53 ммоль/г в зависимости от содержания кислоты в растворе.

Таким образом, различные виды плазмы эффективно используются для модифицирования поверхности УНМ разнообразными анионными группами. Преимущества такого метода состоят в скорости, отсутствии концентрированных кислот и высоких температур, а также в возможности создания разных поверхностных концентраций анионных групп.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УНМ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

УНМ, модифицированные анионными группами, находят широкое применение, включая катализ кислотно-катализируемых [153–162] и окислительно-восстановительных реакций [163], а также используются в качестве материалов для хранения энергии [164–172]. В то же время в открытых источниках имеется ограниченное количество работ по применению модифициро-

Таблица 3. Параметры плазменного разряда для модифицирования УНМ сульфогруппами

Вид УНМ	Тип разряда	Параметры разряда	Содержание $-\text{SO}_3\text{H}$, ммоль/г	Источник
Активированный углерод	Нетепловая плазма plasma-in-liquid	Активированный углерод, пропитанный 2М H_2SO_4 (невысушенный), подвергался плазменной обработке в парах $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ с помощью расширенного плазмоочистителя (PDC-001, 115 В, максимальная радиочастотная мощность 30 Вт).	до 3	[151]
Сажа, УНТ	Плазма в жидкости	Дисперсия углеродных материалов в 1М разбавленной H_2SO_4 обрабатывалась в течение 30 мин импульсным плазменным разрядом постоянного тока длительностью 1 мкс и частотой 20 кГц, напряжение 15 кВ	2.1	[146]
УНТ	Плазма над жидкостью	Дисперсия УНТ массой 0.3 г в 100 мл 0.5, 1, 2 М H_2SO_4 обрабатывалась в течение 15, 30, 45 мин импульсным плазменным разрядом постоянного тока, 0.4 мкс, 50 кГц, атмосфера Ar	0.33–0.52	[150]
УНТ ВОГ Активированный углерод	Плазма над жидкостью	Дисперсия углеродных материалов массой 1 г в 100 мл 1М H_2SO_4 обрабатывалась в течение 30 мин импульсным плазменным разрядом постоянного тока, 1 кВ, 50 кГц, 0.4 мкс, атмосфера Ar	0.36–0.59	[152]
Сажа	Плазма в жидкости	Дисперсия сажи массой 1.0 г в 100 мл 0.1, 0.5 и 1 М H_2SO_4 обрабатывалась в течение 30 мин плазменным разрядом постоянного тока при напряжении 2 кВ	0.5 – 4.7	[145]
Активированный углерод	Радиочастотная плазма	Плазма в CO_2/Ar в течение 10–180 мин при мощности 10 Вт и давлении 67 Па	—	[140]

ванных УНМ с использованием ионно-плазменных методов обработки. Эти работы в основном посвящены использованию модифицированных материалов в качестве электродов суперконденсаторов [82, 105, 138, 173, 174,], литий-ионных аккумуляторов [175], электрокатализаторов [139, 176] и кислотных катализаторов [145, 150, 152]. В частности, в [138] было показано, что обработка углеродных нанотрубок радиочастотной плазмой в атмосфере кислорода приводит к аморфизации их поверхности и увеличению содержания карбонильных групп. Это позволило получить материал, удельная емкость которого составила 128 Ф/г в 0.1 М H_2SO_4 после 1000 циклов заряда–разряда. Обработка ОГ в среде с различными рабочими газами (H_2 , Ar и CO_2) привела к образованию графеновых листов с мезопористой структурой и высокой удельной поверхностью [173]. В результате было показано, что такой материал обладает высокими значениями удельной емкости: 210 Ф/г (при использовании H_2 , Ar) и 257 Ф/г (при использовании CO_2) в 6М КОН. В работах [82, 105] использовались пучки ионов аргона или азота для

повышения концентрации на поверхности МУНТ анионных кислородсодержащих групп, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, что позволило увеличить более чем в 2.5 раза удельную емкость модифицированного материала относительно необработанных нанотрубок. В других исследованиях [139, 176] модифицированные УНМ использовались как эффективные электрокатализаторы. Установлено, что модифицирование нанотрубок плазмой в водном растворе позволяет увеличить потенциал окисления метанола на платиновом катализаторе на 0.02 В. Другим вариантом использования модифицированных УНМ являются электрокатализаторы реакций восстановления кислорода и выделения водорода [177]. В данной работе авторы установили, что поверхностное модифицирование УНМ кислородсодержащими группами приводит к значительному увеличению их удельной поверхности, проводимости и количества активных центров. В итоге каталитическая активность такого материала в обеих реакциях (восстановления кислорода и выделения водорода) существенно возросла

относительно необработанных УНМ. Кроме этого, имеются работы, посвященные модифицированию УНМ сульфогруппами с использованием плазмы для применения в качестве катализатора гидролиза целлюлозы [145, 150, 152]. В зависимости от метода обработки конверсия целлюлозы составляет от 6 до 11% [145, 150] и зависит преимущественно от концентрации $-SO_3H$ -групп на поверхности УНМ.

Таким образом, обработка УНМ ионно-пучковыми методами позволяет значительно увеличить их эффективность при использовании в различных электрохимических приложениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свойства углеродных наноматериалов во многом определяются состоянием их поверхности. Разработка методик, позволяющих проводить контролируемое модифицирование поверхности УНМ, является ключевой задачей для придания материалу особых свойств. Физические методы функционализации поверхности с применением энергетического воздействия являются экологически чистыми, контролируемыми, эффективными и селективными способами обработки УНМ. Они не создают жидких отходов (как в методах химического модифицирования) и позволяют функционализировать поверхность с точным контролем состава поверхностных слоев образца.

Данный обзор обобщает информацию о модифицировании поверхности УНМ при помощи таких методов, как ионно-пучковая и плазменная обработка. Рассматриваются основы этих методов и границы их применимости касательно УНМ. Продемонстрировано, что при помощи ионно-пучковой функционализации возможно как модифицировать приповерхностную область углеродного материала, создавая в его структуре дефекты и включения из гетероатомов, так и направленно присоединять к поверхности материала $COOH$ -группы. В то же время плазмохимическая обработка позволяет проводить модифицирование поверхности УНМ более широким спектром функциональных групп, хотя и требует для этого использования разряда в жидкостях сложного состава.

В последней части обзора обобщены результаты применения модифицированных ионно-плазменными методами УНМ в катализе и электрохимических источниках тока и продемонстрированы перспективы их дальнейшего внедрения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00035.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радущевич Л.В., Лукьянович В.М. Структура углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. Вып. 1. С. 88–95.
2. Gajanan K., Tijare S.N. Applications of Nanomaterials // Mater Today Proc. 2018. V. 5. № 1. P. 1093–1096.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.187>
3. Lines M.G. Nanomaterials for Practical Functional Uses // J. Alloys Compd. 2008. V. 449. № 1–2. P. 242–245.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.082>
4. Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K. Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity // Biointerphases. 2007. V. 2. № 4. P. MR17–MR71.
<https://doi.org/10.1116/1.2815690>
5. Roduner E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different // Chem Soc Rev. 2006. V. 35. № 7. P. 583.
<https://doi.org/10.1039/b502142c>
6. Ashraf M.A., Peng W., Zare Y., Rhee K.Y. Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites // Nanoscale Res Lett. 2018. V. 13. № 1. P. 214.
<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2624-0>
7. Yu W., Sisi L., Haiyan Y., Jie L. Progress in the Functional Modification of Graphene/Graphene Oxide: A Review // RSC Adv. 2020. V. 10. № 26. P. 15328–15345.
<https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>
8. Nordholm S., Bacskey G.B. The Basics of Covalent Bonding in Terms of Energy and Dynamics // Molecules. 2020. V. 25. № 11. P. 2667.
<https://doi.org/10.3390/molecules25112667>
9. Speranza G. Carbon Nanomaterials: Synthesis, Functionalization and Sensing Applications // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 4. P. 967.
<https://doi.org/10.3390/nano11040967>
10. Mohammadi O., Golestanzadeh M., Abdouss M. Recent Advances in Organic Reactions Catalyzed by Graphene Oxide and Sulfonated Graphene as Heterogeneous Nanocatalysts: A Review // New J. Chem. 2017. V. 41. № 20. P. 11471–11497.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ02515G>
11. Kusrini E., Oktavianto F., Usman, A., Mawarni D.P., Alhamid M.I. Synthesis, Characterization, and Performance of Graphene Oxide and Phosphorylated Graphene Oxide as Additive in Water-Based Drilling Fluids // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 506. P. 145005.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145005>

12. *Joudeh N., Linke D.* Nanoparticle Classification, Physicochemical Properties, Characterization, and Applications: A Comprehensive Review for Biologists // *J. Nanobiotechnology*. 2022. V. 20. № 1. P. 262.
<https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>
13. *Zailan Z., Tahir M., Jusoh M., Zakaria Z.Y.* A Review of Sulfonic Group Bearing Porous Carbon Catalyst for Biodiesel Production // *Renew Energy*. 2021. V. 175. P. 430–452.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.030>
14. *Chong C.C., Cheng Y.W., Lam M.K., Setiabudi H.D., Vo D.-V.N.* State-of-the-Art of the Synthesis and Applications of Sulfonated Carbon-Based Catalysts for Biodiesel Production: A Review // *Energy Technol.* 2021. V. 9. № 9. P. 2100303.
<https://doi.org/10.1002/ente.202100303>
15. *Fonseca J.M., Spessato L., Cazetta A.L., da Silva C., de C. Almeida V.* Sulfonated Carbon: Synthesis, Properties and Production of Biodiesel // *Chem. Eng. Process. – Proc. Intensification*. 2022. V. 170. P. 108668.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108668>
16. *Konwar L.J., Mäki-Arvela P., Mikkola J.-P.* SO₃H-Containing Functional Carbon Materials: Synthesis, Structure, and Acid Catalysis // *Chem Rev.* 2019. V. 119. № 22. P. 11576–11630.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00199>
17. *Shuit S.H., Yee K.F., Lee K.T., Subhash B., Tan S.H.* Evolution Towards the Utilisation of Functionalised Carbon Nanotubes as a New Generation Catalyst Support in Biodiesel Production: An Overview // *RSC Adv.* 2013. V. 3. № 24. P. 9070.
<https://doi.org/10.1039/c3ra22945a>
18. *Pan H., Xia Q., Wang Y., Shen Z., Huang H., Ge Z., Li X., He J., Wang X., Li L., Wang Y.* Recent Advances in Biodiesel Production Using Functional Carbon Materials as Acid/Base Catalysts // *Fuel Process. Technol.* 2022. V. 237. P. 107421.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107421>
19. *Dhawane S.H., Kumar T., Halder G.* Recent Advancement and Prospective of Heterogeneous Carbonaceous Catalysts in Chemical and Enzymatic Transformation of Biodiesel // *Energy Convers Manag.* 2018. V. 167. P. 176–202.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.073>
20. *Tang Z.-E., Lim S., Pang Y.-L., Ong H.-C., Lee K.-T.* Synthesis of Biomass as Heterogeneous Catalyst for Application in Biodiesel Production: State of the Art and Fundamental Review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. V. 92. P. 235–253.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.056>
21. *Lam E., Luong J.H.T.* Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals // *ACS Catal.* 2014. V. 4. № 10. P. 3393–3410.
<https://doi.org/10.1021/cs5008393>
22. *Harris P.J.F.* Fullerene Polymers: A Brief Review // *C (Basel)*. 2020. V. 6. № 4. P. 71.
<https://doi.org/10.3390/c6040071>
23. *Coro J., Suárez M., Silva L.S.R., Eguiluz K.I.B., Salazar-Banda G.R.* Fullerene Applications in Fuel Cells: A Review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 40. P. 17944–17959.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.043>
24. *Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D.* A Review on Carbon Nanotube: An Overview of Synthesis, Properties, Functionalization, Characterization, and the Application // *Mater. Sci. Eng: B*. 2021. V. 268. P. 115095.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>
25. *Anzar N., Hasan R., Tyagi M., Yadav N., Narang J.* Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and Plethora of Applications in the Field of Biomedical Science // *Sensors International*. 2020. V. 1. P. 100003.
<https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>
26. *Zaytseva O., Neumann G.* Carbon Nanomaterials: Production, Impact on Plant Development, Agricultural and Environmental Applications // *Chem. Biol. Technol. Agriculture*. 2016. V. 3. № 1. P. 17.
<https://doi.org/10.1186/s40538-016-0070-8>
27. *Paras, Yadav, K., Kumar P., Teja D.R., Chakraborty S., Chakraborty M., Mohapatra S.S., Sahoo A., Chou M.M.C., Liang C.-T., Hang D.-R.* A Review on Low-Dimensional Nanomaterials: Nanofabrication, Characterization and Applications // *Nanomaterials*. 2022. V. 13. № 1. P. 160.
<https://doi.org/10.3390/nano13010160>
28. *Xu Q., Li W., Ding L., Yang W., Xiao H., Ong W.-J.* Function-Driven Engineering of 1D Carbon Nanotubes and 0D Carbon Dots: Mechanism, Properties and Applications // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 4. P. 1475–1504.
<https://doi.org/10.1039/C8NR08738E>
29. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. 1979. 2004. V. 306. № 5696. P. 666–669.
<https://doi.org/10.1126/science.1102896>
30. *Sarin V.K., Mari D., Llanes L.* Comprehensive Hard Materials. L.: Newnes, 2014.
31. *Ye W., Zhou Q., Shi Y., Xie M., Chen B., Wang H., Liu W.* Robust Wear Performance of Graphene-Reinforced High Entropy Alloy Composites // *Carbon*. 2024. V. 224. P. 119040.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119040>
32. *Kurapova O.Yu., Smirnov I.V., Solovieva E.N., Konakov Y.V., Glukharev A.G., Konakov V.G.* Tensile Properties, Hardness and Phase Formation of the Nickel Aluminides Based Composites Doped

- with Reduced Graphene Oxide (Al-Ni-rGO) // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 928. P. 166912.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166912
33. *Petrus M., Wozniak J., Cygan T., Kostecki M., Cygan S., Jaworska L., Teklińska D., Olszyna A.* Comprehensive Study on Graphene-Based Reinforcements in Al_2O_3 – ZrO_2 and Al_2O_3 – $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ Systems and Their Effect on Mechanical and Tribological Properties // *Ceram Int.* 2019. V. 45. № 17. P. 21742–21750.
https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.175
 34. *Mbayachi V.B., Ndayiragije E., Sammani T., Taj S., Mbuta E.R., ullah khan A.* Graphene Synthesis, Characterization and Its Applications: A Review // *Results Chem.* 2021. V. 3. P. 100163.
https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163
 35. *Acik M., Chabal Y.J.* Nature of Graphene Edges: A Review // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. № 7R. P. 070101.
https://doi.org/10.1143/JJAP.50.070101
 36. *Mahgoub H.A.* Nanoparticles Used for Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *J. Chem.* 2019. V. 2019. P. 1–20.
https://doi.org/10.1155/2019/4816849
 37. *Yan J.-A., Chou M.Y.* Oxidation Functional Groups on Graphene: Structural and Electronic Properties // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. № 12. P. 125403.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125403
 38. *Jia X., Campos-Delgado J., Terrones M., Meunier V., Dresselhaus M.S.* Graphene Edges: A Review of Their Fabrication and Characterization // *Nanoscale.* 2011. V. 3. № 1. P. 86–95.
https://doi.org/10.1039/C0NR00600A
 39. *Vacchi I.A., Ménard-Moyon C., Bianco A.* Chemical Functionalization of Graphene Family Members // *Phys. Sci. Rev.* 2017. V. 2. № 1. P. 20160103.
https://doi.org/10.1515/psr-2016-0103
 40. *Collins P.G.* Defects and Disorder in Carbon Nanotubes. Oxford: Oxford Univ. Press, 2010.
 41. *Moosa A.A., Abed M.S.* Graphene Preparation and Graphite Exfoliation // *Turk. J. Chem.* 2021. V. 45. № 3. P. 493–519.
https://doi.org/10.3906/kim-2101-19
 42. *Zhu Y., Ji H., Cheng H.-M., Ruoff R.S.* Mass Production and Industrial Applications of Graphene Materials // *Natl. Sci. Rev.* 2018. V. 5. № 1. P. 90–101.
https://doi.org/10.1093/nsr/nwx055
 43. *Lu X., Chen Z.* Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (<C 60) and Single-Walled Carbon Nanotubes // *Chem Rev.* 2005. V. 105. № 10. P. 3643–3696.
https://doi.org/10.1021/cr030093d
 44. *Charoenpakdee J., Suntijitrungruang O., Boonchui S.* Chirality Effects on an Electron Transport in Single-Walled Carbon Nanotube // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 18949.
https://doi.org/10.1038/s41598-020-76047-9
 45. *Shuba M.V., Yuko D., Kuzhir P.P., Maksimenko S.A., Ksenevich V.K., Lim S.-H., Kim T.-H., Choi S.-M.* Electromagnetic and Optical Responses of a Composite Material Comprising Individual Single-Walled Carbon-Nanotubes with a Polymer Coating // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 9361.
https://doi.org/10.1038/s41598-020-66247-8
 46. *Lieberman L., Jamali V., Pasquali M., Talmon Y.* Effect of Carbon Nanotube Diameter and Stiffness on Their Phase Behavior in Crowded Solutions // *Langmuir.* 2019. V. 36. № 1. P. 242–249.
https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03100
 47. *Melle-Franco M., Brinkmann G., Zerbetto F.* Modeling Nanotube Caps: The Relationship Between Fullerenes and Caps // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. № 51. P. 12839–12844.
https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b09244
 48. *Zeinalipour-Yazdi C.D., Loizidou E.Z.* Study of the Cap Structure of (3,3), (4,4) and (5,5)-SWCNTs: Application of the Sphere-in-Contact Model // *Carbon N.Y.* 2017. V. 115. P. 819–827.
https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.074
 49. *Kharissova O.V., Kharisov B.I.* Variations of Interlayer Spacing in Carbon Nanotubes // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 58. P. 30807–30815.
https://doi.org/10.1039/C4RA04201H
 50. *Tomada J., Dienel T., Hampel F., Fasel R., Amsharov K.* Combinatorial Design of Molecular Seeds for Chirality-Controlled Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 3278.
https://doi.org/10.1038/s41467-019-11192-y
 51. *Lu J.P.* Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. № 7. P. 1297–1300.
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1297
 52. *Li F., Cheng H.M., Bai S., Su G., Dresselhaus M.S.* Tensile Strength of Single-Walled Carbon Nanotubes Directly Measured from Their Macroscopic Ropes // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 20. P. 3161–3163.
https://doi.org/10.1063/1.1324984
 53. *Charlier J.-C., Blase X., Roche S.* Electronic and Transport Properties of Nanotubes // *Rev. Mod. Phys.* 2007. V. 79. № 2. P. 677–732.
https://doi.org/10.1103/RevModPhys.79.677
 54. *Pop E., Mann D., Wang Q., Goodson K., Dai H.* Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature // *Nano Lett.* 2006. V. 6. № 1. P. 96–100.
https://doi.org/10.1021/nl052145f
 55. *Korusenko P.M., Nesov S.N., Povoroznyuk S.N., Bolotov V.V., Knyazev E.V., Pushkarev A.I., Smirnov D.A.* Modifying the Structure of Multiwalled Carbon Nanotubes with Continuous and Pulsed Ion Beams // *Phys. Solid State.* 2018. V. 60. № 12. P. 2616–2622.
https://doi.org/10.1134/S106378341812017X

56. Klein K.L., Melechko A.V., McKnight T.E., Retterer S.T., Rack P.D., Fowlkes J.D., Joy D.C., Simpson M.L. Surface Characterization and Functionalization of Carbon Nanofibers // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. № 6.
<https://doi.org/10.1063/1.2840049>
57. Zhou X., Wang Y., Gong C., Liu B., Wei G. Production, Structural Design, Functional Control, and Broad Applications of Carbon Nanofiber-Based Nanomaterials: A Comprehensive Review // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 402. P. 126189.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126189>
58. Melechko A.V., Merkulov V.I., McKnight T.E., Guillorn M.A., Klein K.L., Lowndes D.H., Simpson M.L. Vertically Aligned Carbon Nanofibers and Related Structures: Controlled Synthesis and Directed Assembly // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. № 4.
<https://doi.org/10.1063/1.1857591>
59. Minezaki H., Ishihara S., Uchida T., Muramatsu M., Rácz R., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Yoshida Y. Synthesis of Endohedral Iron-Fullerenes by Ion Implantation // *Rev. Sci. Instrum.* 2014. V. 85. № 2.
<https://doi.org/10.1063/1.4850756>
60. Ishaq A., Iqbal S., Ali N., Khurram A.A., Akrajas A.U., Dee C.F., Naseem S., Rafique H.M., Long Y. H⁺, N⁺, and Ar⁺ Ion Irradiation Induced Structure Changes of Carbon Nanostructures // *New Carbon Mater.* 2013. V. 28. № 2. P. 81–86.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(13\)60068-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(13)60068-2)
61. Krashennnikov A.V., Nordlund K., Keinonen J. Effects of Ion Irradiation on Supported Carbon Nanotubes and Nanotube-Substrate Interfaces // *MRS Proceedings*. 2001. V. 706. P. Z6.10.1.
<https://doi.org/10.1557/PROC-706-Z6.10.1>
62. Pregler S.K., Sinnott S.B. Molecular Dynamics Simulations of Electron and Ion Beam Irradiation of Multiwalled Carbon Nanotubes: The Effects on Failure by Inner Tube Sliding // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 22. P. 224106.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224106>
63. Krashennnikov A.V., Banhart F. Engineering of Nanostructured Carbon Materials with Electron or Ion Beams // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 10. P. 723–733.
<https://doi.org/10.1038/nmat1996>
64. Ni Z., Ishaq A., Yan L., Gong J., Zhu D. Enhanced Electron Field Emission of Carbon Nanotubes by Si Ion Beam Irradiation // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2009. V. 42. № 7. P. 075408.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075408>
65. Gigax J., Bradford P., Shao L. Ion Beam Modification of Carbon Nanotube Yarn in Air and Vacuum // *Materials*. 2017. V. 10. № 8. P. 860.
<https://doi.org/10.3390/ma10080860>
66. Kotakoski J., Krashennnikov A.V., Nordlund K. Atomistic Simulations of Irradiation Effects in Carbon Nanotubes: An Overview // *Radiat. Eff. Defects Solids*. 2007. V. 162. № 3–4. P. 157–169.
<https://doi.org/10.1080/10420150601132537>
67. Ishaq A., Ni Z., Yan L., Gong J., Zhu D. Constructing Carbon Nanotube Junctions by Ar Ion Beam Irradiation // *Radiat. Phys. Chem.* 2010. V. 79. № 6. P. 687–691.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.01.006>
68. Ni Z., Li Q., Gong J., Zhu D., Zhu Z. Structural Change of Carbon Nanotubes Produced by Si Ion Beam Irradiation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2007. V. 260. № 2. P. 542–546.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.04.227>
69. Hulman M., Skákalová V., Krashennnikov A.V., Roth S. Effects of Ion Beam Heating on Raman Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. № 7.
<https://doi.org/10.1063/1.3077311>
70. Tomizawa H., Suzuki K., Yamaguchi T., Akita S., Ishibashi K. Control of Tunnel Barriers in Multi-Wall Carbon Nanotubes Using Focused Ion Beam Irradiation // *Nanotechnology*. 2017. V. 28. № 16. P. 165302.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6568>
71. Abbas Y., Khan M.U., Ravaux F., Mohammad B., Rezeq M. Focused Ion Beam Engineering of Carbon Nanotubes for Optical Rectenna Applications // *ACS Appl. Nano Mater.* 2022. V. 5. № 12. P. 18537–18544.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.2c04353>
72. Lehtinen O., Nikitin T., Krashennnikov A.V., Sun L., Banhart F., Khriachtchev L., Keinonen J. Characterization of Ion-Irradiation-Induced Defects in Multi-Walled Carbon Nanotubes // *New J. Phys.* 2011. V. 13. № 7. P. 073004.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/7/073004>
73. Xue S.-X., Li Q.-T., Zhao X.-R., Shi Q.-Y., Li Z.-G., Liu Y.-P. Carbon Nanofibers from Carbon Nanotubes by 1.2 keV Sputtering at Room Temperature // *J. Nanomater.* 2014. V. 2014. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1155/2014/313095>
74. Krashennnikov A.V., Nordlund K. Ion and Electron Irradiation-Induced Effects in Nanostructured Materials // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. № 7.
<https://doi.org/10.1063/1.3318261>
75. Williams S.M., Pinnick R.A., Sun L., Dewey O.S., Headrick R.J., Pasquali M. Measurement of a Diameter-Dependent Charge Transfer in Solution-Phase Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*. 2023. V. 127. № 32. P. 15911–15917.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02914>
76. Acuña J.J.S., Escobar M., Goyanes S.N., Candal R.J., Zanatta A.R., Alvarez F. Effect of O²⁺, H²⁺+O²⁺, and N²⁺+O²⁺ Ion-Beam Irradiation on the Field

- Emission Properties of Carbon Nanotubes // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 11.
https://doi.org/10.1063/1.3593269
77. Wang Y., Cheng X., Zhang K., Chen G., Wang R., Zhang J. Ion-Irradiation of Catalyst and Electrode Materials for Water Electrolysis/Photoelectrolysis Cells, Rechargeable Batteries, and Supercapacitors // Mater. Adv. 2022. V. 3. № 20. P. 7384–7405.
https://doi.org/10.1039/D2MA00547F
 78. Fink D., Klett, Szimkoviak P., Kastner J., Palmetshofer L., Chadderton L.T., Wang L., Kuzmany H. Ion Beam Radiation Damage of Thin Fullerene Films // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 108. № 1–2. P. 114–124.
https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00868-3
 79. Shunaev V.V., Bobenko N.G., Korusenko P.M., Egorushkin V.E., Glukhova O.E. Carboxyl Functionalization of N-MWCNTs with Stone–Wales Defects and Possibility of HIF-1 α Wave-Diffusive Delivery // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 2. P. 1296.
https://doi.org/10.3390/ijms24021296
 80. Nesov S.N., Bolotov V.V., Knyazev E.V., Povoroznyuk S.N. Analysis of Structure and Electrochemical Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotubes Doped with Nitrogen Using Ion Irradiation // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2022. V. 525. P. 25–33.
https://doi.org/10.1016/j.nimb.2022.06.006
 81. Sharma P., Singhal R., Vishnoi R., Banerjee M.K., Kaushik R., Kamra K.V., Lakshmi G.B.V.S., Tripathi A., Avasthi D.K. Surface and Structural Studies of Fullerene C70 Under Ion Irradiation // Surf. Eng. 2016. V. 32. № 11. P. 846–852.
https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1185838
 82. Korusenko P.M., Nesov S.N., Iurchenkova A.A., Fedorovskaya E.O., Bolotov V. V., Povoroznyuk S.N., Smirnov D.A., Vinogradov A.S. Comparative Study of the Structural Features and Electrochemical Properties of Nitrogen-Containing Multi-Walled Carbon Nanotubes after Ion-Beam Irradiation and Hydrochloric Acid Treatment // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 9. P. 2163.
https://doi.org/10.3390/nano11092163
 83. Watanabe Y., Aono M., Kitazawa N. Nitrogen Ion Beam Irradiation on Amorphous Carbon // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 539–543. P. 3297–3302.
https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.3297
 84. Belosludtseva A.A., Bobenko N.G., Egorushkin V.E., Korusenko P.M., Melnikova N.V., Nesov S.N. Oxygen Functionalization and Electronic Band Gap Control in the Disordered Multi-Walled Carbon Nanotubes // Synth. Met. 2021. V. 280. P. 116866.
https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116866
 85. Nesov S.N., Korusenko P.M., Bolotov V.V., Ivlev K.E., Chernikov E.V., Povoroznyuk S.N. Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by an Ion Beam to Increase the Interfacial Adhesion in Tin Oxide Composites // Tech. Phys. Lett. 2020. V. 46. № 8. P. 752–755.
https://doi.org/10.1134/S1063785020080118
 86. Barabashko M.S., Drozd M., Szewczyk D., Jeżowski A., Bagatskii M.I., Sumarokov V.V., Dolbin A.V., Nesov S.N., Korusenko P.M., Ponomarev A.N., Geidarov V.G., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Sokolov D.V., Smirnov D.A. Calorimetric, NEXAFS and XPS Studies of MWCNTs with Low Defectiveness // Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct. 2021. V. 29. № 5. P. 331–336.
https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1819251
 87. Korusenko P.M., Bolotov V.V., Nesov S.N., Povoroznyuk S.N., Khailov I.P. Changes of the Electronic Structure of the Atoms of Nitrogen in Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Under the Influence of Pulsed Ion Radiation // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 358. P. 131–135.
https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.06.009
 88. Nesov S.N., Korusenko P.M., Bolotov V.V., Povoroznyuk S.N., Knyazev E.V. Application of Ion-Beam Irradiation and Heat Treatment to Optimisation of the Structure and Properties of Composites Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Metal Oxide // AIP Conf. Proceedings. AIP Publishing. 2019. V. 2141. № 1.
https://doi.org/10.1063/1.5122135
 89. Okumoto T., Taniguchi J., Kamiya Y. Fabrication of Carbon Nanofibers Using Only Ion Beam Irradiation to Glassy Carbon // Microelectron. Eng. 2011. V. 88. № 8. P. 1832–1835.
https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.02.062
 90. Praver S., Nugent K.W., Biggs S., McCulloch D.G., Leong W.H., Hoffman A., Kalish R. Ion-Beam Modification of Fullerene // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 2. P. 841–849.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.841
 91. Hoffman A., Paterson P.J.K., Johnston S.T., Praver S. Ion-beam-Induced Modification of Fullerene Films as Studied by Electron-Energy-Loss Spectroscopy // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 3. P. 1573–1578.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1573
 92. Zeng J., Liu J., Zhang S.-X., Zhai P.-F., Yao H.-J., Duan J.-L., Guo H., Hou M.-D., Sun Y.-M. Irradiation Effects of Graphene and Thin Layer Graphite Induced by Swift Heavy Ions // Chin. Phys. B. 2015. V. 24. № 8. P. 086103.
https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/8/086103
 93. Li H., Daukiya L., Haldar S., Lindblad A., Sanyal B., Eriksson O., Aubel D., Hajjar-Garreau S., Simon L., Leifer K. Site-Selective Local Fluorination of Graphene Induced by Focused Ion Beam Irradiation // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 19719.
https://doi.org/10.1038/srep19719
 94. Cutroneo M., Torrisi L., Silipigni L., Michalcova A., Havranek V., Mackova A., Malinsky P., Lavrentiev V., Noga P., Dobrovodsky J., Slepicka P., Fajstavr D., Andò L., Holy V. Compositional and Structural Mo-

- difications by Ion Beam in Graphene Oxide for Radiation Detection Studies // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. № 20. P. 12563.
<https://doi.org/10.3390/ijms232012563>
95. Kotakoski J., Brand C., Lilach Y., Cheshnovsky O., Mangler C., Arndt M., Meyer J.C. Toward Two-Dimensional All-Carbon Heterostructures via Ion Beam Patterning of Single-Layer Graphene // *Nano Lett.* 2015. V. 15. № 9. P. 5944–5949.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02063>
96. Scardamaglia M., Amati M., Llorente B., Mudimela P.R., Colomer J.-F., Ghijsen J., Ewels C., Gregoratti L., Bittencourt C. Nitrogen Ion Casting on Vertically Aligned Carbon Nanotubes: Tip and Sidewall Chemical Modification // *Carbon*. 2014. V. 77. P. 319–328.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.035>
97. Zhao M., Cao Y., Liu X., Deng J., Li D., Gu H. Effect of Nitrogen Atomic Percentage on N⁺-bombarded MWCNTs in Cytocompatibility and Hemocompatibility // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9. № 1. P. 142.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-142>
98. Lim S.H., Elim H.I., Gao X.Y., Wee A.T.S., Ji W., Lee J.Y., Lin J. Electronic and Optical Properties of Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 4. P. 045402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045402>
99. Krashennnikov A.V., Nordlund K. Irradiation Effects in Carbon Nanotubes // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2004. V. 216. P. 355–366.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.11.061>
100. Elsehly E.M., Chechenin N.G., Shemukhin A.A., Motaweh H.A. Enhancing the Surface Properties and Structure of MWNTs by Effective Ion Beam Irradiation // *Nanoarchitectonics*. 2021. P. 101–108.
<https://doi.org/10.37256/nat.2220211003>
101. Zhang Y., Chen L., Xu Z., Li Y., Shan M., Liu L., Guo Q., Chen G., Wang Z., Wang C. Effects of Ion Irradiation on Carbon Nanotubes: A Review // *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 2012. V. 45. № 1–4. P. 1.
<https://doi.org/10.1504/IJMPT.2012.051328>
102. Bolotov V.V., Knyazev E.V., Korusenko P.M., Nesov S.N., Sachkov V.A. Functionalization of Individual Multi-Wall Carbon Nanotubes during Irradiation and Annealing // *Phys. Solid State*. 2020. V. 62. № 11. P. 2173–2183.
<https://doi.org/10.1134/S1063783420110098>
103. Bangert U., Bleloch A., Gass M.H., Seepujak A., van den Berg J. Doping of Few-Layered Graphene and Carbon Nanotubes Using Ion Implantation // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. № 24. P. 245423.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.245423>
104. Acosta S., Chafer J.C., Castillo A.S., Llobet E., Snyders R., Colomer J.-F., Quintana M., Ewels C., Bittencourt C. Low Kinetic Energy Oxygen Ion Irradiation of Vertically Aligned Carbon Nanotubes // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. № 24. P. 5342.
<https://doi.org/10.3390/app9245342>
105. Nesov S.N., Bolotov V.V., Knyazev E.V., Povoroznyuk S.N. Analysis of Structure and Electrochemical Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotubes Doped with Nitrogen Using Ion Irradiation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2022. V. 525. P. 25–33.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2022.06.006>
106. Raghuvver M.S., Kumar A., Frederick M.J., Louie G.P., Ganesan P.G., Ramanath G. Site-Selective Functionalization of Carbon Nanotubes // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 5. P. 547–552.
<https://doi.org/10.1002/adma.200500181>
107. Nesov S.N., Korusenko P.M., Povoroznyuk S.N., Bolotov V.V., Knyazev E.V., Smirnov D.A. Effect of Carbon Nanotubes Irradiation by Argon Ions on the Formation of SnO_{2-x}/MWCNTs Composite // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2017. V. 410. P. 222–229.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.08.040>
108. Ivlev K.E., Nesov S.N., Korusenko P.M., Povoroznyuk S.N., Bolotov V.V. Modification of Carbon Nanotubes by an Ion Beam of Argon // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1210. P. 012058.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1210/1/012058>
109. Nesov S.N., Korusenko P.M., Bolotov V.V., Povoroznyuk S.N., Smirnov D.A. Electronic Structure of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes Irradiated with Argon Ions: XPS and XANES Studies // *Phys. Solid State*. 2017. V. 59. № 10. P. 2030–2035.
<https://doi.org/10.1134/S1063783417100286>
110. Bolotov V.V., Korusenko P.M., Nesov S.N., Povoroznyuk S.N., Knyazev E.V. The Origin of Changes in the Electronic Structure of Oriented Multi-Walled Carbon Nanotubes Under the Influence of Pulsed Ion Radiation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2014. V. 337. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.07.014>
111. Evseev A.P., Vorobyeva E.A., Balakshin Yu.V., Kshkina K.D., Stepanov A.V., Chernysh V.S., Chechenin N.G., Shemukhin A.A. MWCNT-Based Surfaces with Tunable Wettability Obtained by He⁺ Ion Irradiation // *Surf. Interfaces*. 2021. V. 23. P. 100955.
<https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.100955>
112. Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., van der Mullen J. Gas Discharge Plasmas and Their Applications // *Spectrochim. Acta Part B. At. Spectrosc.* 2002. V. 57. № 4. P. 609–658.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00406-2)
113. Ito T., Terashima K. Thermoelectron-Enhanced Micrometer-Scale Plasma Generation // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. № 15. P. 2648–2650.
<https://doi.org/10.1063/1.1468898>
114. Kareem T.A., Kalliani A.A. Glow Discharge Plasma Electrolysis for Nanoparticles Synthesis // *Ionics*. 2012. V. 18. P. 315–327.
<https://doi.org/10.1007/s11581-011-0639-y>
115. Thandavan T.M.K., Wong C.S., Gani S.M.A., Nor R.M. [O] [H] Functionalization on Carbon Nanotube Using (O₂–H₂) Gas Mixture DC Glow Discharge // *Appl. Nanosci.* 2012. V. 2. № 1. P. 47–53.
<https://doi.org/10.1007/s13204-011-0040-1>

116. Savilov S., Suslova E., Epishev V., Tveritinova E., Zhitnev Y., Ulyanov A., Maslakov K., Isaikina O. Conversion of Secondary C3-C4 Aliphatic Alcohols on Carbon Nanotubes Consolidated by Spark Plasma Sintering // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 2. P. 352. <https://doi.org/10.3390/nano11020352>
117. Mariotti D., Sankaran R.M. Microplasmas for Nanomaterials Synthesis // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. № 32. P. 323001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/32/323001>
118. Naseh M.V., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., Pourfayaz F., Alizadeh O., Maghrebi M. Fast and Clean Functionalization of Carbon Nanotubes by Dielectric Barrier Discharge Plasma in Air Compared to Acid Treatment // *Carbon* N. Y. 2010. V. 48. № 5. P. 1369–1379. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.027>
119. Chiang W., Mariotti D., Sankaran R.M., Eden J.G., Ostrikov K. Microplasmas for Advanced Materials and Devices // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. № 18. P. 1905508. <https://doi.org/10.1002/adma.201905508>
120. Kelesidis G.A., Pratsinis S.E. A Perspective on Gas-Phase Synthesis of Nanomaterials: Process Design, Impact and Outlook // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 421. P. 129884. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129884>
121. Jang H.J., Jung E.Y., Parsons T., Tae H.-S., Park C.-S. A Review of Plasma Synthesis Methods for Polymer Films and Nanoparticles under Atmospheric Pressure Conditions // *Polymers (Basel)*. 2021. V. 13. № 14. P. 2267. <https://doi.org/10.3390/polym13142267>
122. Koo I.G., Lee M.S., Shim J.H., Ahn J.H., Lee W.M. Platinum Nanoparticles Prepared by a Plasma-Chemical Reduction Method // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 38. P. 4125. <https://doi.org/10.1039/b508420b>
123. Hieda J., Saito N., Takai O. Exotic Shapes of Gold Nanoparticles Synthesized Using Plasma in Aqueous Solution // *J. Vacuum Sci. Technol., A*. 2008. V. 26. № 4. P. 854–856. <https://doi.org/10.1116/1.2919139>
124. Sato S., Mori K., Ariyada O., Atsushi H., Yonezawa T. Synthesis of Nanoparticles of Silver and Platinum by Microwave-Induced Plasma in Liquid // *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 206. № 5. P. 955–958. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.110>
125. Nava-Avendaño J., Veilleux J. Plasma Processes in the Preparation of Lithium-Ion Battery Electrodes and Separators // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 16. P. 163001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6245>
126. Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., Assadi A.A. Review on Discharge Plasma for Water Treatment: Mechanism, Reactor Geometries, Active Species and Combined Processes // *J. Water Process Eng.* 2020. V. 38. P. 101664. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101664>
127. Rezaei F., Vanraes P., Nikiforov A., Morent R., Geyter N.D. Applications of Plasma-Liquid Systems: A Review // *Materials*. 2019. V. 12. № 17. P. 2751. <https://doi.org/10.3390/ma12172751>
128. Lin L., Starostin S.A., Li S., Hessel V. Synthesis of Metallic Nanoparticles by Microplasma // *Phys. Sci. Rev.* 2018. V. 3. № 10. P. 20170121. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0121>
129. Chen Q., Li J., Li Y. A Review of Plasma–Liquid Interactions for Nanomaterial Synthesis // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. № 42. P. 424005. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/42/424005>
130. Brandenburg R., Bruggeman P.J., Starikovskaia S.M. Fast Pulsed Discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. № 2. P. 020201. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa5205>
131. Qin L., Takeuchi N., Takahashi K., Kang J., Kim K.H., Li O.L. N₂/Ar Plasma-Induced Surface Sulfonation on Graphene Nanoplatelets for Catalytic Hydrolysis of Cellulose to Glucose // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 545. P. 149051. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149051>
132. Schoenbach K.H., Becker K. 20 Years of Microplasma Research: A Status Report // *The Eur. Phys. J. D*. 2016. V. 70. № 2. P. 29. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60618-1>
133. Wang Z., Xu C., Lu Y., Wei G., Ye G., Sun T., Chen J. Microplasma Electrochemistry Controlled Rapid Preparation of Fluorescent Polydopamine Nanoparticles and Their Application in Uranium Detection // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 344. P. 480–486. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.096>
134. Locke B.R., Thagard S.M. Analysis and Review of Chemical Reactions and Transport Processes in Pulsed Electrical Discharge Plasma Formed Directly in Liquid Water // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V. 32. № 5. P. 875–917. <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9403-y>
135. Al-Jalal A.M., Khan M.A. Optical Emission and Raman Spectroscopy Studies of Reactivity of Low-Pressure Glow Discharges in Ar–O₂ and He–O₂ Gas Mixtures with Coked Catalysts // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2010. V. 30. № 1. P. 173–182. <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9201-3>
136. Park G., Lee H., Kim G., Lee J.K. Global Model of He/O₂ and Ar/O₂ Atmospheric Pressure Glow Discharges // *Plasma Process. Polymers*. 2008. V. 5. № 6. P. 569–576. <https://doi.org/10.1002/ppap.200800019>
137. Ali S., Shah I.A., Ahmad A., Nawab J., Huang H. Ar/O₂ Plasma Treatment of Carbon Nanotube Membranes for Enhanced Removal of Zinc from Water and Wastewater: A Dynamic Sorption-Filtration Process // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 655. P. 1270–1278. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.335>
138. Lin C.-C., Huang H.-C. Radio Frequency Oxygen–Plasma Treatment of Carbon Nanotube Electrodes

- for Electrochemical Capacitors // *J. Power Sources*. 2009. V. 188. № 1. P. 332–337.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.100>
139. *Ishizaki T., Chiba S., Kaneko Y., Panomsuwan G.* Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction of Oxygen-Containing Nanocarbon Synthesized by Solution Plasma // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. № 27. P. 10589.
<https://doi.org/10.1039/c4ta01577k>
140. *Ohta S., Suzuki Y., and Sudoh M.* Surface Modification of Activated Carbon with Cold Plasma Treatment for High Power Capacitor // *Electrochemistry*. 2007. V. 75. № 9. P. 702–704.
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.702>
141. *Bruggeman P.J., Frontiera R.R., Kortshagen U.R., Kushner M.J., Linic S., Schatz G.C., Andaraarachchi H., Exarhos S., Jones L.O., Mueller C.M., Rich C.C., Xu C., Yue Y., Zhang Y.* Plasma-Driven Solution Electrolysis // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. № 20.
<https://doi.org/10.1063/5.0044261>
142. *Chokradjaroen C., Wang X., Niu J., Fan T., Saito N.* Fundamentals of Solution Plasma for Advanced Materials Synthesis // *Mater. Today Adv.* 2022. V. 14. P. 100244.
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2022.100244>
143. *Wold A.* Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide (TiO₂) // *Chem. Mater.* 1993. V. 5. № 3. P. 280–283.
<https://doi.org/10.1021/cm00027a008>
144. *Schwarz H.A.* Free Radicals Generated by Radiolysis of Aqueous Solutions // *J. Chem. Educ.* 1981. V. 58. № 2. P. 101.
<https://doi.org/10.1021/ed058p101>
145. *Li O.L., Ikura R., Ishizaki T.* Hydrolysis of Cellulose to Glucose over Carbon Catalysts Sulfonated via a Plasma Process in Dilute Acids // *Green Chem.* 2017. V. 19. № 20. P. 4774–4777.
<https://doi.org/10.1039/C7GC02143G>
146. *Li O.L., Qin L., Takeuchi N., Kim K., Ishizaki T.* Effect of Hydrophilic/Hydrophobic Properties of Carbon Materials on Plasma-Sulfonation Process and Their Catalytic Activities in Cellulose Conversion // *Catal. Today*. 2019. V. 337. P. 155–161.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.025>
147. *Reddy P.M.K., Raju B.R., Karuppiiah J., Reddy E.L., Subrahmanyam Ch.* Degradation and Mineralization of Methylene Blue by Dielectric Barrier Discharge Non-Thermal Plasma Reactor // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 217. P. 41–47.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.116>
148. *Liang C., Wang Z.-S., Bruell C.J.* Influence of pH on Persulfate Oxidation of TCE at Ambient Temperatures // *Chemosphere*. 2007. V. 66. № 1. P. 106–113.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.026>
149. *Tan Q., Shi Z., Wu D.* CO₂ Hydrogenation to Methanol over a Highly Active Cu–Ni/CeO₂–Nanotube Catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 31. P. 10148–10158.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01246>
150. *Lusha Q., Lee S., Li O.L.* Fast and Soft Functionalization of Carbon Nanotube with–SO₃H,–COOH,–OH Groups for Catalytic Hydrolysis of Cellulose to Glucose // *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 2020. V. 53. № 3. P. 87–94.
<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.3.87>
151. *Sripada S., Kastner J.R.* Catalytic Esterification Using Solid Acid Carbon Catalysts Synthesized by Sustainable Hydrothermal and Plasma Sulfonation Techniques // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61. № 11. P. 3928–3940.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00086>
152. *Qin L., Ishizaki T., Takeuchi N., Takahashi K., Kim K.H., Li O.L.* Green Sulfonation of Carbon Catalysts via Gas–Liquid Interfacial Plasma for Cellulose Hydrolysis // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 15. P. 5837–5846.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07156>
153. *Rokhum S.L., Changmai B., Kress T., Wheatley A.E.H.* A One-Pot Route to Tunable Sugar-Derived Sulfonated Carbon Catalysts for Sustainable Production of Biodiesel by Fatty Acid Esterification // *Renew. Energy*. 2022. V. 184. P. 908–919.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.12.001>
154. *Guo H., Qi X., Li L., Smith R.L.* Hydrolysis of Cellulose over Functionalized Glucose-Derived Carbon Catalyst in Ionic Liquid // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 116. P. 355–359.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.098>
155. *Golestanzadeh M., Naeimi H.* Effect of Confined Spaces in the Catalytic Activity of 1D and 2D Heterogeneous Carbon-Based Catalysts for Synthesis of 1,3,5-Triarylbenzenes: RGO–SO₃H vs. MWCNTs–SO₃H // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. № 6. P. 1909–1921.
<https://doi.org/10.1002/slct.201803626>
156. *Yu H., Jin Y., Li Z., Peng F., Wang H.* Synthesis and Characterization of Sulfonated Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Performance as Solid Acid Catalyst // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. № 3. P. 432–438.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.12.017>
157. *Peng F., Zhang L., Wang H., Lv P., Yu H.* Sulfonated Carbon Nanotubes as a Strong Protonic Acid Catalyst // *Carbon*. 2005. V. 43. № 11. P. 2405–2408.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.004>
158. *Riascos L.D.R., Sanabria A.E.R., Rodríguez G.A.T., Sachse A., Muñoz C.D.M.* Sulfonated Reduced Graphene Oxide: An Acid Catalyst that Efficiently Promotes the Esterification of Glycerol // *Top. Catal.* 2022. V. 65. № 7–8. P. 957–965.
<https://doi.org/10.1007/s11244-022-01629-y>
159. *He Z., Jiang Y., Li Y., Wang L., Dai L.* Boosting the Electrocatalytic Performance of Carbon Nanotubes toward V(V)/V(IV) Reaction by Sulfonation Treatment // *Int. J. Energy Res.* 2018. V. 42. № 4. P. 1625–1634.
<https://doi.org/10.1002/er.3958>

160. Luo T., Xu H., Li Z., Gao S., Ouadah A., Zhang Z., Zhang Y., Wang F., Jing C., Zhu C. Novel Proton Conducting Membranes from the Combination of Sulfonated Polymers of Polyetheretherketones and Polyphosphazenes Doped with Sulfonated Single-Walled Carbon Nanotubes // *Macromol. Mater. Eng.* 2017. V. 302. № 7. P. 1700095. <https://doi.org/10.1002/mame.201700095>
161. Nakhate A.V., Yadav G.D. Synthesis and Characterization of Sulfonated Carbon-Based Graphene Oxide Monolith by Solvothermal Carbonization for Esterification and Unsymmetrical Ether Formation // *ACS Sustain Chem. Eng.* 2016. V. 4. № 4. P. 1963–1973. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01205>
162. Fan H., Huang Y., Yip N.Y. Advancing the Conductivity-Permselectivity Tradeoff of Electrodialysis Ion-Exchange Membranes with Sulfonated CNT Nanocomposites // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 610. P. 118259. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118259>
163. Martínez-Sánchez B., Quílez-Bermejo J., Cazorla-Amorós D., Morallón E. Electrocatalysis with Metal-Free Carbon-Based Catalysts // *Carbon-Based Metal Free Catal.* 2022. P. 213–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88515-7.00007-9>
164. Chen H., He P., Li M., Wen Y., Cao G., Qiu J., Ming H., Zhao P., Zhang S. Bifunctional Sulfonated Graphene-Modified $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for Long-Life and High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. V. 4. № 6. P. 5963–5972. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00808>
165. Wu B., Li G., Liu F. 3D SnO_2 /Sulfonated Graphene Composites with Interpenetrating Porous Structure as Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. № 34. P. 21849–21854. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.089>
166. Akbar A.R., Hu H., Qadir M.B., Tahir M., Khal-iq Z., Liu Z., Xiong C., Yang Q. Optimized Structure and Electrochemical Properties of Sulfonated Carbon Nanotubes/Co–Ni Bimetallic Layered Hydroxide Composites for High-Performance Supercapacitors // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 4. P. 4648–4658. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.032>
167. Tian H., Zhu K., Jiang Y., Wang L., Li W., Yu Z., Wu C. Heterogeneous Assembly of Ni–Co Layered Double Hydroxide/Sulfonated Graphene Nanosheet Composites as Battery-Type Materials for Hybrid Supercapacitors // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. № 10. P. 2924–2933. <https://doi.org/10.1039/D1NA00001B>
168. Salehi E., Taleghani H.G., Lashkenari M.S., Ghorbani M. Synthesis and Electrochemical Properties of Polyaniline/S-Rgo Nanocomposites with Different S-rGO Contents for Hybrid Energy Storage Devices // *J. Electroanal. Chem.* 2022. V. 909. P. 116138. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116138>
169. Akbar A.R., Wu J., Tahir M., Hu H., Yu C., Qadir M.B., Mateen F., Xiong C., Yang Q. Synthesis of the Novel Binary Composite of Self-Suspended Polyaniline (S-PANI) and Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitors // *Ionics (Kiel)*. 2021. V. 27. № 4. P. 1743–1755. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-03917-1>
170. Zhu Z., Wang G., Sun M., Li X., Li C. Fabrication and Electrochemical Characterization of Polyaniline Nanorods Modified with Sulfonated Carbon Nanotubes for Supercapacitor Applications // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. № 3. P. 1366–1372. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.070>
171. Gao B., Fu Q., Su L., Yuan C., Zhang X. Preparation and Electrochemical Properties of Polyaniline Doped with Benzenesulfonic Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. № 7. P. 2311–2318. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04988-w>
172. Ega S.P., Srinivasan P. Sulfonated rGO from Waste Dry Cell Graphite Rod and Its Hybrid with PANI as Electrode for Supercapacitor // *J. Solid State Electrochem.* 2021. V. 25. № 8–9. P. 2235–2247. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04988-w>
173. Zhou Q., Zhao Z., Chen Y., Hu H., Qiu J. Low Temperature Plasma-Mediated Synthesis of Graphene Nanosheets for Supercapacitor Electrodes // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 13. P. 6061. <https://doi.org/10.1039/c2jm15572a>
174. Dou S., Tao L., Wang R., Hankari S. El., Chen R., Wang S. Plasma-Assisted Synthesis and Surface Modification of Electrode Materials for Renewable Energy // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 21. P. 1705850. <https://doi.org/10.1002/adma.201705850>
175. Korusenko P.M., Nesov S.N., Bolotov V.V., Povoroznyuk S.N., Sten'kin Yu.A., Pushkarev A.I., Fedorovskaya E.O., Smirnov D.A. Structure and Electrochemical Characterization of $\text{SnO}_x/\text{Sn}@ \text{MWCNT}$ Composites Formed by Pulsed Ion Beam Irradiation // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 793. P. 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.066>
176. Hu J., Jiang L., Zhang C., Zhang X., Meng Y., Wang X. Enhanced Pt Performance with H_2O Plasma Modified Carbon Nanofiber Support // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. № 15. <https://doi.org/10.1063/1.4871505>
177. Liu Z., Zhao Z., Wang Y., Dou S., Yan D., Liu D., Xia Z., Wang S. In Situ Exfoliated, Edge-Rich, Oxygen-Functionalized Graphene from Carbon Fibers for Oxygen Electrocatalysis // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 18. P. 1606207. <https://doi.org/10.1002/adma.201606207>