

УДК 544.77:541.18

СОРБЦИЯ РАДИЯ-226 НА МАЛОСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ, СИНТЕЗИРОВАННОМ В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2024 г. А. А. Возняковский^{1, *}, А. П. Возняковский², С. В. Кидалов¹, А. П. Карманов³,
Н. Г. Рачкова³, Н. Д. Подложнюк¹

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

²Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева,
Гапсальская ул., 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

³Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
Коммунистическая ул., 28, Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия

*e-mail: alexey_inform@mail.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

В ходе промышленной деятельности человека образуются огромные объемы воды, загрязненной радионуклидами, в том числе радием-226, которые представляют серьезную опасность для человека. Одним из наиболее перспективных материалов для очистки воды от радионуклидов являются графеновые наноструктуры. В данной работе была исследована эффективность малослойного графена, синтезированного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из целлюлозы, а также отходов деревообрабатывающей промышленности (технический лигнин, кора деревьев) при очистке воды от радия-226. Ключевым достоинством выбранной методики синтеза малослойного графена является возможность синтеза больших объемов материала с приемлемой себестоимостью, что крайне важно при промышленном применении. Было установлено, что синтезированные образцы малослойного графена могут эффективно очищать воду от радия-226 (степень сорбции более 99%). Также было показано, что степень десорбции при повторной промывке водой не превышает 0.5%.

Ключевые слова: малослойный графен, сорбция, радий-226, лигнин, кора

DOI: 10.31857/S0023291224020027, **EDN:** DHROSB

ВВЕДЕНИЕ

В ходе технологической деятельности человека, например, при добыче полезных ископаемых, по всему миру огромные объемы воды загрязняются содержащимися в земле радионуклидами [1–3], одним из которых является радий-226. Радий-226 при попадании в организм человека имеет свойство накапливаться в костях (до 80% от поступившей массы) [4]. Поэтому длительное потребление воды, загрязненной даже незначительными объемами радия-226, приводит к ужасным последствиям для здоровья [5].

Для очистки воды от радионуклидов в настоящее время используют различные типы адсорбентов. Например, для очистки воды применяются различные марки активированного угля [6], цеолиты [7], бентониты [8], оксид марганца [9] и т.д. Однако, несмотря на широкий спектр известных сорбентов,

они имеют ряд недостатков, которые не позволяют полностью очищать воду от радия-226. Классические сорбенты не способны очищать воду от низких концентраций радионуклидов. Кроме того, при повторной промывке водой или при попадании сорбента в воду сорбированные радионуклиды могут десорбироваться и снова попасть в воду, что значительно усложняет их применение [10].

Одним из наиболее перспективных классов адсорбентов для очистки воды от радионуклидов являются графеновые наноструктуры (ГНС). ГНС представляют из себя материалы, состоящие из не более чем 10 слоев графена [11]. Причиной интереса к ГНС являются их рекордные характеристики: так, удельная поверхность ГНС может достигать до 2630 м²/г [12–14]. В ходе сравнительных экспериментов исследователями было установлено, что различные типы ГНС, такие как оксид графена [15, 16], малослойный графен [17] и т.д., демонстрируют

более высокую эффективность при очистке от радионуклидов, чем классические сорбенты [18, 19].

Однако, несмотря на показанную экспериментально высокую эффективность ГНС, их применение на практике до сих пор не произошло по ряду причин. Основным препятствием для внедрения ГНС в реальную промышленность является несовершенство методик синтеза ГНС. В настоящее время выделяют 2 основных подхода к синтезу ГНС: “сверху-вниз” и “снизу-вверх”. Синтез ГНС по подходу “сверху-вниз” основан на выделении ГНС из содержащих их материалов, таких как графит. К данной группе методик синтеза относятся такие, как метод Хаммерса и его модификации [20], метод ультразвукового отщепления с использованием ПАВ [21], метод электрохимического отшелушивания [22], а также метод механического отшелушивания [23]. Большинство методик, основанных на подходе “сверху-вниз”, позволяют синтезировать объемы ГНС, необходимые для лабораторных исследований, и являются относительно высокопроизводительными, однако ГНС, синтезированные по данному подходу, имеют высокую дефектность, что непосредственно влияет на их эффективность. Альтернативной подходу “сверху-вниз” является подход “снизу-вверх”, который основан на синтезе ГНС из углеродсодержащего материала. На основе данного подхода были разработаны такие методики, как метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition (CVD)) [24], метод роста графена на поверхности неорганического соединения кремния с углеродом — монокристаллической подложки карбида кремния (SiC) [25, 26], метод термопрограммируемого синтеза графена [27] и т.д. Использование подхода “снизу-вверх” позволяет синтезировать ГНС с крайне низкой дефектностью, однако производительность методик, основанных на данном подходе, крайне невелика. Кроме того, в ряде методик синтеза ГНС сами ГНС неотделимы от подложки, на которой их синтезируют, что уменьшает спектр их возможных применений. В результате на данный момент не существует методики, позволяющей синтезировать большие объемы ГНС высокого качества с приемлемой себестоимостью. Поэтому множество научных групп разрабатывают новые методики синтеза ГНС.

В данной работе представлены результаты исследований перспективности использования малослойного графена (МГ, количество слоев не более 5), синтезированного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из различных биополимеров для очистки воды от радия-226. Данная методика синтеза позволяет синтезировать большие объемы МГ [28] из различных биополимеров, в т.ч. из таких отходов, как стебли борщевика Сосновского [29], не содержащего дефекты Стоуна-Уэльса [30]. Кроме того, в предыдущих работах была показана высокая

эффективность МГ, синтезируемого в условиях СВС-процесса, при очистке воды от таких радионуклидов, как уран-238 и торий-232 [31].

Целью данной работы являлась оценка перспективности использования МГ, синтезированного в условиях СВС-процесса, при использовании в качестве адсорбента при очистке воды от радия-226.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза МГ в условиях СВС-процесса

В качестве исходных материалов для синтеза МГ в условиях СВС-процесса использовались такие биополимеры, как лигнин технический (черный шлох от сульфатной варки), кора сосновая и целлюлоза. Для синтеза МГ исходные биополимеры перемешивались в гомогенизаторе типа “пьяная бочка” с окислителем (нитрат аммония, Ч.Д.А., Россия) в массовом соотношении 1 к 1 до гомогенной смеси. Полученные смеси нагревались в реакторе до запуска процесса СВС. Запуск СВС-процесса детектировали по началу активного газовыделения, а его конец — по прекращению газовыделения. Подробно методика синтеза описана в [28]. Затем полученные образцы последовательно промывались водой и изопропиловым спиртом и высушивались до прекращения потери массы в вакуумном сушильном шкафе при температуре 200°C. В результате синтеза были получены образцы МГ из целлюлозы (FLG-cel), коры (FLG-b) и лигнина технического (FLG-lg).

Методики характеристики синтезированных МГ

Электронные изображения образцов МГ были получены с помощью электронного микроскопа Tescan Mira 3-M (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного анализа (EDX, Oxford instruments X-max, Abingdon, Великобритания). Измерения дисперсности образцов проводились методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000 (Malvern, Великобритания). Для определения удельной площади поверхности и исследования пористой структуры образцов МГ использовали автоматизированную систему ASAP 2020MP (Micromeritics, США), предназначенную для измерения характеристик адсорбционной емкости объемным методом с использованием различных газов. Исследования проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Инструментальная погрешность измерений 0.12–0.15%.

Исследование сорбционных свойств МГ

Сорбционные характеристики образцов определяли в статических условиях при комнатной температуре, для чего их навески приводили в контакт со стандартными растворами хлорида радия-226 (Сертификат эталонного раствора типа ЕВ 105

№ 429/74 Nuclear Physics Institute of the CAS, Чехия) с концентрацией 10.110^{-12} г/мл. Концентрация радия в эталонном растворе определялась путем сличения уровня излучения с первичными эталонами с учетом коэффициента разбавления раствора радиевой соли. Величина pH раствора составляла 6.0 (pH Meter, WTW GmbH, Германия). Соотношение фаз образца сорбента и раствора хлорида радия-226 составляло 1(грамм):20(мл). После контакта (экспозиция – 24 ч) исследуемые сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате определяли содержание радия-226, на основе чего рассчитывали (массу) радия m (г), сорбированного 1 г сорбента, по формуле:

$$m = C_{\text{исх}}V_{\text{исх}} - C_{\text{ф}}V_{\text{ф}},$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{ф}}$ – содержания радия-226 в исходном растворе и фильтрате, пг/мл; $V_{\text{исх}}$ ($V_{\text{исх}} = 20$ мл) и $V_{\text{ф}}$ – объемы, мл.

Степень сорбции S определяли по соотношению:

$$S(\%) = 100m / (C_{\text{ф}}V_{\text{исх}}),$$

Способность образцов удерживать сорбированный радий-226 оценивали путем десорбции радионуклида методом последовательных вытяжек. Для этого образец МГ с сорбированным радием-226 последовательно обрабатывали в течение 24 ч дистиллированной водой, 1 М раствором ацетата аммония и 1 М раствором соляной кислоты. Время экспозиции на каждой стадии – 24 ч. После отделения жидкой и твердой фаз определяли количество радионуклида, перешедшего в экстракт, и рассчитывали показатели десорбции $D_{\text{H}_2\text{O}}$, $D_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}$, D_{HCl} в процентах от первоначально сорбированного радия-226. Остаточное количество радионуклида после промывки водой, обозначенное как $S_{\text{F-1}}$, считалось условно-прочно (необратимо) сорбированным. Остаточное количество радионуклида после промывки, обозначенное как $S_{\text{F-2}}$, считалось прочно (необратимо) сорбированным. Для исключения потерь радионуклида в экспериментах использовали полипропиленовую химическую посуду. Радий-226 в фильтрате и экстрактах определяли радиометрическим эманационным методом [32] по количеству альфа-частиц, испускаемых в результате радиоактивного распада радона-222 – продукта распада радия-226. Исследуемые растворы помещали в барботеры для накопления радона-222, барботеры запаивали. Счет альфа-частиц проводили на радиометре “Альфа-1” (Россия). Чувствительность метода – 2 пг радия, ошибка измерений не выше 15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронные изображения синтезированных образцов МГ.

Как видно из рис. 1, все синтезированные образцы имеют микронные линейные размеры и имеют малослойную структуру. Следует отметить, что образцы МГ, синтезированные из целлюлозы, состоят из агрегатов относительно высокодисперсных частиц с линейными размерами в несколько микрон, в то время как в образцах МГ, синтезированных из лигнина и коры, помимо данных, присутствуют и частицы с линейными размерами до нескольких десятков микрон. Данные различия в дисперсности были подтверждены результатами измерения латеральных размеров синтезированных образцов МГ (рис. 2).

Как видно из рис. 2, линейные размеры частиц МГ значительно зависят от типа исходного биополимера. Так, средний размер для частиц МГ, синтезированных из целлюлозы, коры сосны и лигнина технического, составляет 0.6–0.9 мкм, 1.1–1.6 мкм и 2.9–4.1 мкм соответственно.

В табл. 1 представлены результаты исследования элементного состава синтезированных образцов.

Как видно из табл. 1, синтезированные образцы состоят из углерода (96%) и кислорода (3–4%).

В предыдущих работах методом рентгенофазового анализа из дифрактограмм были определены размеры кристаллитов и значения межплоскостных расстояний для синтезированных образцов МГ [31, 33]. Используя формулу Шерера, было показано, что количество слоев в таких образцах не превышает 5 (табл. 2).

На рис. 3 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции и распределения пор по размерам для синтезированных образцов.

Как видно из рис. 3, все полученные изотермы адсорбции относятся к 4-му типу изотерм по международной системе ИЮПАК (мезопористые материалы).

В табл. 3 представлены результаты измерений удельной поверхности и пористости образцов МГ.

Как видно из табл. 3, все синтезированные образцы имеют развитую удельную поверхность (>200 м²/г), однако образец из целлюлозы значительно превосходит образцы из коры и лигнина и обладает удельной поверхностью более 600 м²/г.

Резюмируя вышеописанные данные, можно сделать вывод, что тип исходного биополимера оказывает значительное влияние на латеральные размеры частиц, а также комплекс параметров пористого пространства, но не влияет на количество слоев синтезированных частиц и их элементный состав. Согласно предложенной нами модели синтеза [34] МГ под воздействием условий СВС-процесса, исходные молекулы биополимеров разрушаются на устойчивые углеродные примитивы, которые формируют графеновые плоскости. Остальное удаляется в виде газов. В результате, используя

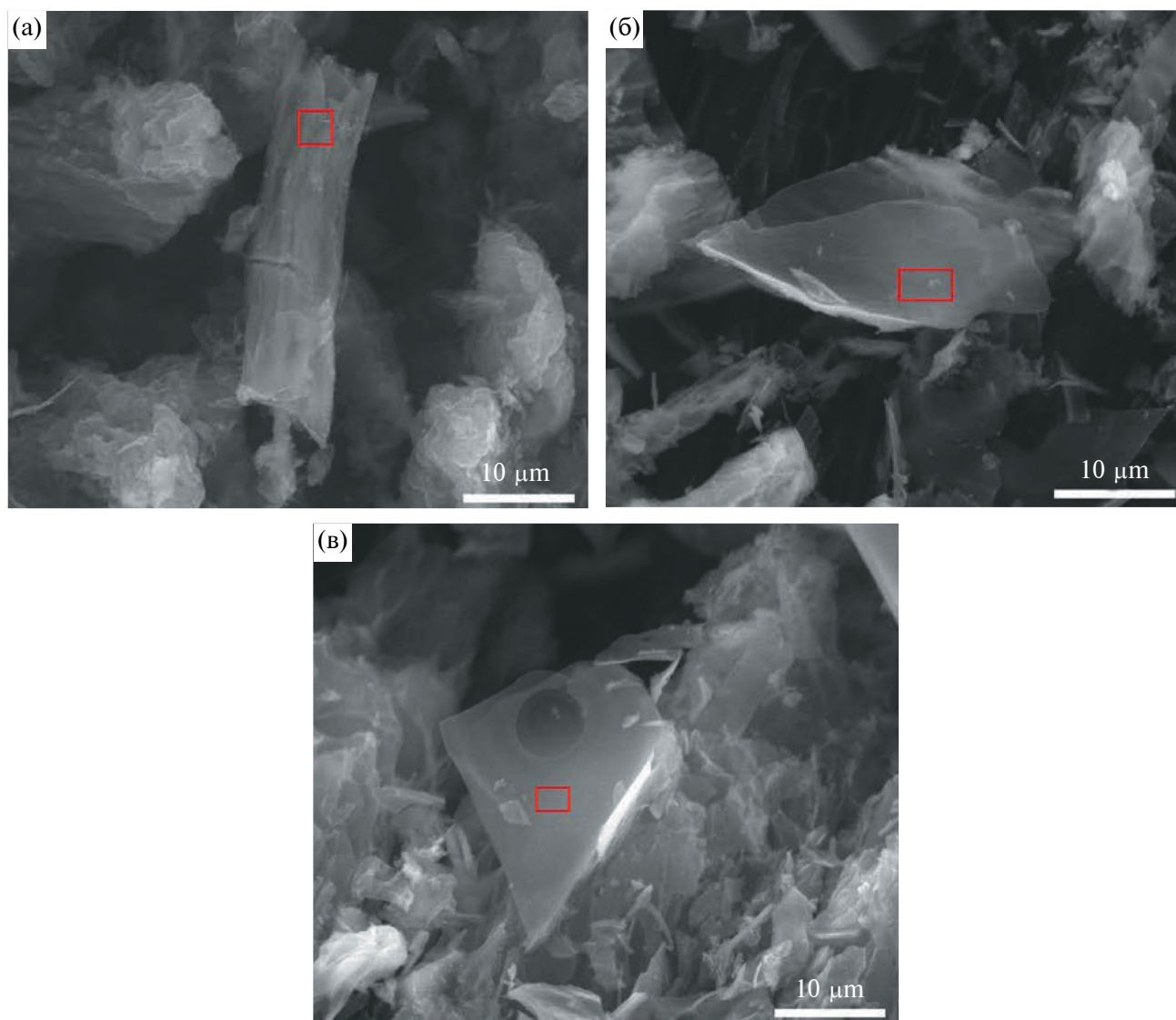


Рис. 1. Электронные изображения образцов МГ, синтезированных из целлюлозы (а), коры сосновой (б), лигнина технического (в). Увеличение $\times 5000$. Красными квадратами показаны области для измерения элементного состава энерго-дисперсионным методом.

предложенный метод синтеза, можно получать стандартизированные по элементному составу и количеству слоев образцы, которые отличаются морфометрическими параметрами (линейные размеры частиц, удельная поверхность, пористость).

В табл. 4 представлены результаты исследований сорбционных свойств синтезированных образцов МГ.

Как видно из табл. 4, все синтезированные образцы показали высокую эффективность при очистке воды от радия-226 (сорбция $>97\%$). Кроме того, взаимодействие МГ с водой для всех образцов практически не приводит к обратной десорбции радия-226 (десорбция $<0.5\%$, условно-необратимая

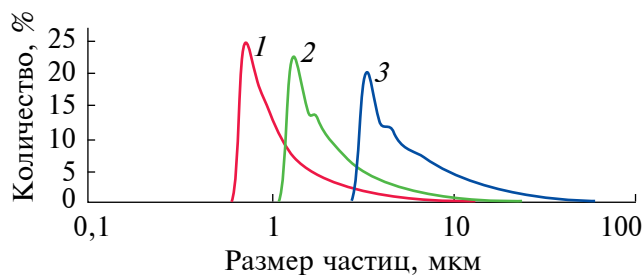


Рис. 2. Результаты измерения линейных размеров образцов МГ методом лазерной дифракции: 1 – целлюлоза, 2 – кора сосновая, 3 – лигнин технический.

Таблица 1. Результаты EDX анализа образцов

Образец	C, ат. %	O, ат. %
FLG-cel	96.57	3.43
FLG-b	96.76	3.24
FLG-lg	96.70	3.30

Таблица 2. Исходные данные для расчета количества слоев в образцах МГ

Образец	Межплоскостное расстояние	Размер кристаллита	Количество слоев
FLG-cel	3.85	12.7	4
FLG-b	3.72	15.4	4
FLG-lg	3.75	18.1	5

Таблица 3. Параметры пористого пространства образцов МГ

Параметр	Образец		
	FLG-cel	FLG-b	FLG-lg
Удельная поверхность, м ² /г	667	288	261
Суммарный объем пор, см ³ /г	0.421	0.236	0.142
Объем мезопор (1,7–50 нм), см ³ /г	0.103	0.109	0.007
Объем микропор, см ³ /г	0.314	0.132	0.123
Средняя ширина микропор, нм	1.14	1.12	1.13
Средняя ширина пор, нм	2.5	3.3	2.2

Таблица 4. Сорбционные свойства МГ, синтезированного из различных биополимеров в отношении радия-226

Параметр	Образец		
	FLG-cel	FLG-b	FLG-lg
Сорбция, %	99.5	99.9	97.1
D _{H₂O} , %	0	0.48	0.45
S _{F-1} , %	100	99.52	99.55
D _{CH₃COONH₄} , %	1.3	22.3	41.8
D _{HCl} , %	50.5	50.7	11.3
S _{F-2} , %	48.2	26.52	46.45

сорбция $S_{F-1} > 99\%$), что позволяет практически полностью исключить повторное попадание данного радионуклида в воду. Следует отметить, что несмотря на то, что синтезированные образцы МГ из различных прекурсоров значительно различаются по параметрам пористого пространства (табл. 1), их адсорбционная эффективность в отношении радия-226 примерно одинакова. В нашей предыдущей работе [29] методом ИК-Фурье спектроскопии было показано, что типичными поверхностными группами для образцов МГ, синтезированных в условиях СВС-процесса, являются С-Н, С-ОН, С-О-С и С-N группы. Исходя из низкой десорбции радия при промывке водой, можно предположить, что радионуклид прочно связан с адсорбентом (МГ), а сам механизм сорбции носит химический характер. Данная гипотеза подтверждается данными десорбции радия-226 при промывке адсорбента химически активными жидкостями, а именно растворами кислот. Как видно из табл. 3, величина необратимой сорбции (S_{F-2}) после промывки растворами кислот составляет 26–48% в зависимости от типа образца МГ. Однако низкая десорбция для образца FLG-cel в присутствии ацетата аммония (1.3%) и образца FLG-lg в присутствии соляной кислоты (11.3%) показывает возможность синтеза образца, устойчивого к десорбции радия-226 и в растворах кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы малослойного графена, синтезированные в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из целлюлозы, коры сосновой и технического лигнина, продемонстрировали высокий потенциал при очистке воды от радия-226. За счет использования в качестве исходного сырья для синтеза малослойного графена таких отходов, как кора и лигнин, помимо решения проблемы очистки воды, возможно решение не менее важной экологической проблемы, а именно переработка таких отходов в полезный продукт. Однако для предотвращения значительной десорбции радия-226 при промывке растворами кислот необходимо исследовать зависимость эффективности малослойного графена в зависимости от типа и концентрации поверхностных групп, что будет являться целью последующих работ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа Возняковского А. А., Возняковского А. П., Кидалова С. В. и Подложнюка Н. Д. выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 23-79-10254.

Работа А. П. Карманова и Н. Г. Рачковой выполнена при финансовой поддержке государственного задания Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (тема № 122040600024-5).

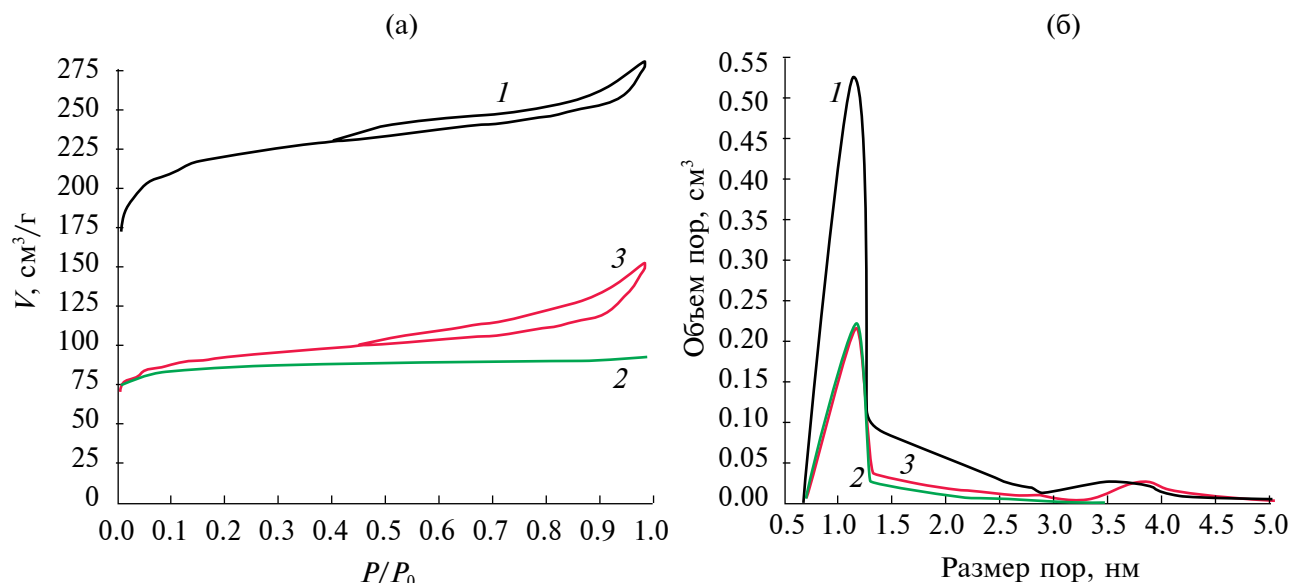


Рис. 3. Результаты исследований поверхностных свойств МГ: а – изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (1 – целлюлоза, 2 – кора сосновая, 3 – лигнин технический); б – распределение пор по размерам (1 – целлюлоза, 2 – кора сосновая, 3 – лигнин технический).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maxwell O., Wagiran H., Zaidi E. et al. Radiotoxicity risks of radium-226 (^{226}Ra) on groundwater-based drinking at Dawaki, Kuje, Giri and Sabon-Lugbe area of Abuja, North Central Nigeria // *Environmental Earth Sciences*. 2016. V. 75. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5884-y>
2. McLaughlin M.C., Borch T., McDevitt B., Warner N.R., Blotvogel J. Water quality assessment downstream of oil and gas produced water discharges intended for beneficial reuse in arid regions // *Science of The Total Environment*. 2020. V. 713. P. 136607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136607>
3. Кампанер В.П., Луис-Сильва В., Смоук Д.М., Сандерс К.Д. Повышенное содержание радионуклидов в районе расположения предприятий по добыче и сжиганию угля в южной Бразилии // *Радиохимия*. 2018. Т. 60. № 2. С. 189–192.
4. Girault F., Perrier F., Przylibski T.A. Radon-222 and radium-226 occurrence in water: A review // *Geological Society*. 2018. V. 451. № 1. P. 131–154. <https://doi.org/10.1144/SP451.3>
5. Madhav S., Ahamad A., Singh A.K., Kushawaha J., Chauhan J.S., Sharma S., Singh P. Water Pollutants: Sources and Impact on the Environment and Human Health. Singapore. Springer. 2020. P. 43–62. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0671-0_4
6. Burakov A.E., Tyagi I., Burakova I.V. et al. Efficient removal of europium radionuclides from natural and seawater using mesoporous carbon-based material // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. V. 365. P. 120092. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120092>
7. Smržová D., Szatmáry L., Ecorchard P., Macháková A., Maříková M., Salačová P., Straka M. Carbon and zeolite-based composites for radionuclide and heavy metal sorption // *Heliyon*. 2022. V. 8. № 12. P. e12293. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12293>
8. Belousov P., Semenkova A., Egorova T. et al. Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite, and diatomite // *Minerals*. 2019. V. 9. № 10. P. 625. <https://doi.org/10.3390/min9100625>
9. Бетенеков Н.Д. Сорбция радия из водопроводной воды неорганическими сорбентами // *Радиохимия*. 2020. Т. 62. № 2. С. 151–156. <https://doi.org/10.1134/S1066362220020071>
10. Chakraborty A., Pal A., Saha B.B. A critical review of the removal of radionuclides from wastewater employing activated carbon as an adsorbent // *Materials*. 2022. V. 15. № 24. P. 8818. <https://doi.org/10.3390/ma15248818>
11. ISO/TS 80004-13:2017(en) Nanotechnologies – Vocabulary – Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials

12. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications // *Advanced materials*. 2010. V. 22. № 35. P. 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
13. Qian Y., Ismail I.M., Stein A. Ultralight, high-surface-area, multifunctional graphene-based aerogels from self-assembly of graphene oxide and resol // *Carbon*. 2014. V. 68. P. 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.082>
14. Zhang S., Wang H., Liu J., Bao C. Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water // *Materials Letters*. 2020. V. 261. P. 127098. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127098>
15. Yu S., Wang X., Tan X., Wang X. Sorption of radionuclides from aqueous systems onto graphene oxide-based materials: A review // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2015. V. 2. № 7. P. 593–612. <https://doi.org/10.1039/C4QI00221K>
16. Boulanger N., Kuzenkova A.S., Iakunkov A. et al. Enhanced sorption of radionuclides by defect-rich graphene oxide // *ACS applied materials & interfaces*. 2020. V. 12. № 40. P. 45122–45135. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11122>
17. Chen X., Wang X., Wang S., Qi J., Xie K., Liu X., Li J. Furfuryl alcohol functionalized graphene for sorption of radionuclides // *Arabian J. Chem*. 2017. V. 10. № 6. P. 837–844. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.06.009>
18. Shubair T., Eljamal O., Tahara A., Sugihara Y., Matsunaga N. Preparation of new magnetic zeolite nanocomposites for removal of strontium from polluted waters // *J. Mol. Liq*. 2019. V. 288. P. 111026. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111026>
19. Xing M., Zhuang S., Wang J. Adsorptive removal of strontium ions from aqueous solution by graphene oxide // *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. V. 26. P. 29669–29678. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06149-z>
20. Alam S.N., Sharma N., Kumar L. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO) // *Graphene*. 2017. V. 6. № 1. P. 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>
21. Gu X., Zhao Y., Sun K. et al. Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. V. 58. P. 104630. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104630>
22. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. V. 306. № 5696. P. 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
23. Huang Y., Pan Y.H., Yang R. et al. Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals // *Nature communications*. 2020. V. 11. № 1. P. 2453. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16266-w>
24. Deng B., Liu Z., Peng H. Toward mass production of CVD graphene films // *Advanced Materials*. 2019. V. 31. № 9. P. 1800996. <https://doi.org/10.1002/adma.201800996>
25. Davydov V.Y., Usachov D.Y., Lebedev S.P. et al. Study of the crystal and electronic structure of graphene films grown on 6 H-SiC (0001) // *Semiconductors*. 2017. V. 51. P. 1072–1080. <https://doi.org/10.1134/S1063782617080073>
26. Лебедев С.П., Елисеев И.А., Давыдов В.Ю. и др. Транспортные свойства пленок графена, выращенных методом термодеструкции поверхности SiC (0001) в среде аргона // *Письма в Журнал технической физики*. 2017. Т. 43. № 18. С. 64–72. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.18.45035.16895>
27. Коваленко С.Л., Павлова Т.В., Андрюшечкин Б.В. и др. Эпитаксиальный рост монокристалла графена на поверхности Ni (111) // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017. Т. 105. № 3. С. 170–174. <https://doi.org/10.7868/S0370274X17030080>
28. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self propagating high-temperature synthesis method from biopolymers // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 4. P. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>
29. Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Возняковский А.А., Карманов А.П., Шугалей И.В. Биомасса борщевика как сырье для получения 2D наноуглеродов. Экологический аспект // *Экологическая химия*. 2020. Т. 29. № 4. С. 190–195.
30. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. A quantitative chemical method for determining the surface concentration of stone-wales defects for 1D and 2D carbon nanomaterials // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 5. P. 883. <https://doi.org/10.3390/nano12050883>
31. Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Vozniakovskii A.A., Karmanov A.P., Kocheva L., Rachkova N. Carbon nanomaterials based on plant biopolymers as radionuclides sorbent. // *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct*. 2020. V. 28. № 3. P. 238–241. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1686627>
32. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 647 с.
33. Vozniakovskii A.A., Voznyakovskii A.P., Kidalov S.V., Osipov V.Yu. Structure and paramagnetic properties of graphene nanoplatelets prepared from biopolymers using self-propagating high-temperature synthesis // *J. Struct. Chem*. 2020. V. 61. P. 826–834. <https://doi.org/10.1134/S0022476620050200>
34. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. Phenomenological model of synthesis of few-layer graphene (FLG) by the selfpropagating high-temperature synthesis (SHS) method from biopolymers // *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct*. 2022. V. 30. № 1. P. 59–65. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1993831>