

На правах рукописи

НАИНГ МИН ТУН

**СОРБЦИЯ ЦИРКОНИЯ И ЖЕЛЕЗА ОКСИДАМИ
ГРАФЕНА И ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ
ОБОЛОЧЕК ДЛЯ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2015

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Раков Эдуард Григорьевич,
Федеральное Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева», главный специалист Технопарка Экохимбизнес 2000 +

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Губин Сергей Павлович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук,
заведующий лабораторией химии наноматериалов

доктор химических наук, доцент
Калмыков Степан Николаевич
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
заведующий кафедрой радиохимии

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Защита состоится 24 сентября 2015 г. в 13:00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп.1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » июля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.09
кандидат технических наук

Растунова И. Л.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Графен и оксид графена (ОГ) – сравнительно новые углеродные материалы, которые в последние годы привлекают большое внимание исследователей благодаря их необычным свойствам и широким возможностям практического применения в различных отраслях техники. Эти материалы родственны друг другу, но по некоторым свойствам резко различаются.

Графен плохо смачивается жидкостями, нерастворим в воде и органических растворителях и способен образовывать лишь очень разбавленные растворы за счет слабых взаимодействий с растворителями. Он хорошо электропроводен и может участвовать в процессе электросорбции (емкостной деионизации) – безреагентном варианте сорбции ионов на поляризованных электродах в условиях отсутствия электролиза. При снижении и снятии напряжения, а также при перемене знака заряда и одновременной перемене направления потоков жидкости электросорбция позволяет концентрировать соли без затрат реагентов.

В отличие от графена, ОГ способен образовывать устойчивые дисперсии в воде и органических растворителях, поскольку содержит на поверхности различные функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные, фенольные, эпоксидные и др.). Эти группы легко образуются при окислении графена в сильно кислой среде, а в водных растворах могут участвовать в процессах ионного обмена. Поскольку концентрация способных к ионному обмену групп на поверхности ОГ может быть очень высокой, по сорбционной емкости ОГ может значительно превосходить обычные ионообменные смолы на полимерной основе.

Цель работы

- изучение ОГ как ионообменного сорбента и графена как электросорбента. В работе решалось несколько задач:

- получение водных дисперсий ОГ и изучение влияния величины рН на «растворимость» ОГ;
- исследование взаимодействия гидроксихлорида циркония (ГХЦ) с оксидами графена;
- создание магнитных сорбентов на основе ОГ и наночастиц магнетита для упрощения разделения фаз при ионообменной сорбции;
- разработка методов получения графенов путем пиролиза наиболее доступного углеводородного сырья – метана (городского газа) – на оксидах (TiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiO_2) с развитой поверхностью;
- изучение электросорбции растворов гидроксихлорида циркония на электродах из графена;
- получение полых углеродных наносфер и испытание созданных из них электродов для электросорбции хлорида натрия.

Научная новизна работы.

Впервые изучена зависимость «растворимости» (диспергируемости в воде) ОГ от величины рН и показано отличие поведения ОГ от функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ). Впервые с использованием раствора гидроксихлорида циркония изучено взаимодействие циркония с ОГ и электросорбция циркония графенами. Результаты показывают, что методом соосаждения можно достичь соотношений 10 – 16 г ZrO_2 /г ОГ. Найдено, что сорбционная емкость ОГ по Fe^{3+} может достигать в расчете на Fe_2O_3 2.5 г/г сорбента.

Практическая значимость работы.

Одновременной сорбцией солей Fe^{2+} и Fe^{3+} на оксиде графена, последующей сушкой и восстановлением в токе метана при 350 °С получен магнитный сорбент, содержащий Fe_3O_4 и позволяющий бесфильтрационным методом разделять твердую и жидкую фазы. Разработан пиролитический метод получения оксидов, покрытых оболочкой из графенов, что позволяет использовать их в процессах сорбции и электросорбции. Получены полые

графеновые наносферы и разработан метод их перевода в дисперсии с помощью ПАВ и формирования электродов для электросорбции.

На защиту выносятся:

1. Первичные сорбционные характеристики ОГ по $Zr(OH)_2Cl_2$ (ГХЦ) и $Fe(NO_3)_3$, электросорбционные свойства графенов по ГХЦ и NaCl.
2. Получение магнитных сорбентов на основе ОГ.
3. Зависимости «растворимости» ОГ от величины pH.
4. Результаты пиролитического синтеза графенов на SiO_2 , получение и исследование графеновых наносфер.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на ежегодной конференции «Научная сессия НИЯУ МИФИ» в 2014 г.

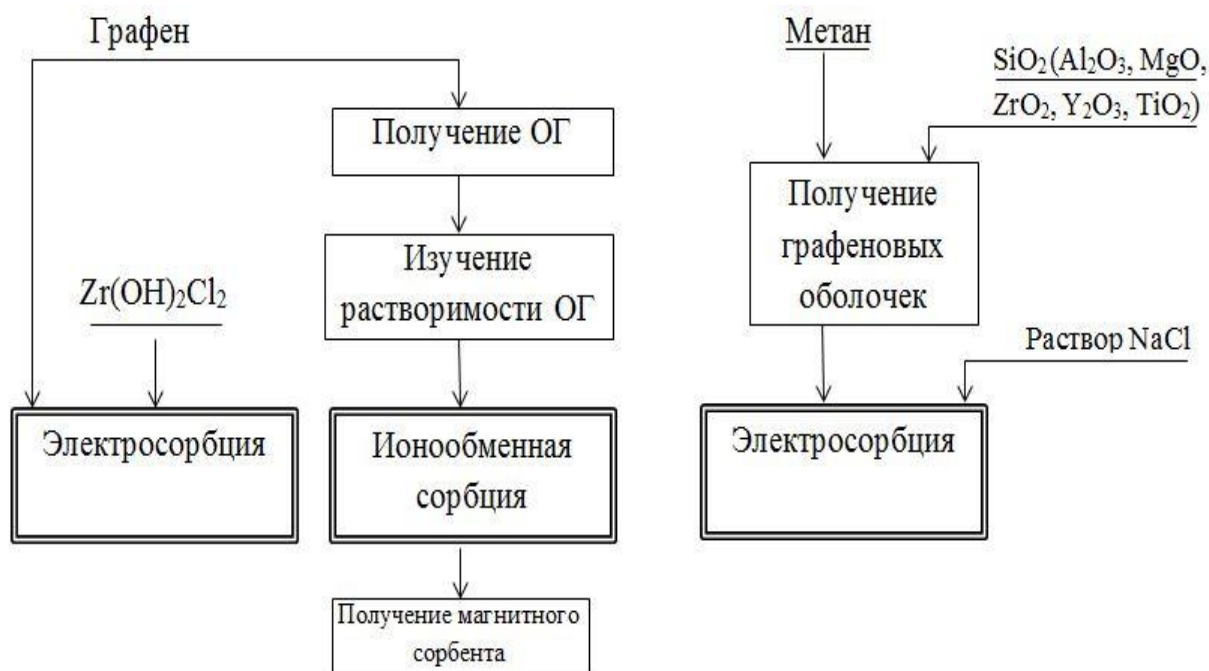
Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментальной работы, обработке полученных данных, обсуждении и обобщении результатов экспериментов. Все эксперименты и их обработка выполнены лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 глав, обсуждения результатов, выводов, библиографического списка (199 наименований). Текст изложен на 120 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунков и 15 таблиц.

Автор выражает благодарность сотрудникам ООО Глобал СО И. М. Извольскому, за предоставление образцов графенов, А. Морозову за проведение измерений электропроводности, О. Винокуровой – за измерения удельной поверхности, сотрудникам Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева и Института кристаллографии РАН за электронно-микроскопические исследования.

Состав и взаимосвязь экспериментальных разделов диссертации показана на схеме:



ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении аргументирована актуальность и сформулированы цель и задачи исследований.

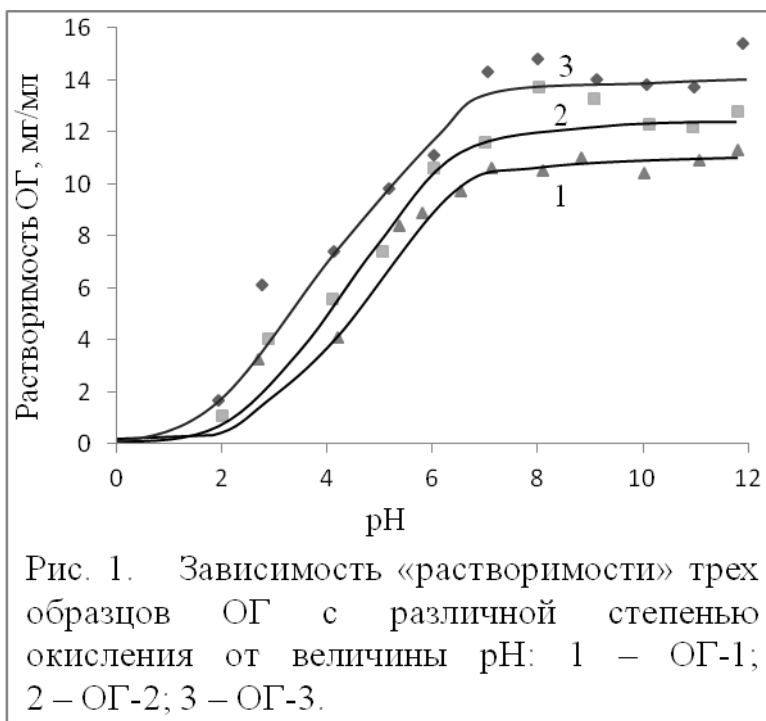
Глава 1 диссертации содержит литературный обзор, посвященный оксидам графена, ионообменной сорбции ОГ, химическому поведению ГХЦ и электросорбции графенами.

Глава 2 посвящена методике экспериментов и анализов и описанию использованных реагентов. В исследованиях по взаимодействию ОГ и по электросорбции использовали гидроксихлорид циркония (ТУ 6-09-3677-76). Для окисления графенов использовали микроволновую печь Samsung M171MR, для получения дисперсий – рожковый диспергатор УЗГ 13–01/22. Измерение рН дисперсий проводили рН-метром Martini рН-56, измерения удельной поверхности образцов – с помощью приборов AUTOSORB-1C/MS/TPR (Quantachrom) и SORBI-MS, измерения удельного

электрического сопротивления – с помощью микроомметра МН-10 путем прессования образцов в специальной пресс-форме с определением нагрузки на индикаторе CASBI-100 RB, измерения электропроводности раствора – с использованием прибора TDS-3 HM digital. Электронные микроснимки получали с помощью сканирующего (Chem JEOL, JSM-6510 LV, Oxford instrument X-Max 20 mm², ЦКП им. Д. И. Менделеева) и просвечивающего (FEITechnai G² 30ST, Институт кристаллографии РАН) микроскопов. Использовали также аналитические весы ВР-120 с ценой деления 0.1 мг и центрифугу РС-6 (диаметр ротора 37.5 см).

В Главе 3 описано исследование «растворимости» трёх образцов ОГ, полученных окислением графена с удельной поверхностью 1906 м²/г (рис. 1).

При низких значениях pH «растворимость» близка к нулевой, с ростом pH от 2 до 6–8 она медленно



повышается и достигает 11–15 мг/мл. Такое поведение сильно отличается от поведения углеродных нанотрубок, «растворимость» которых резко возрастает в диапазоне pH 1–2 и затем остается постоянной. Отличие предположительно связано с разной формой частиц и разной удельной плотностью карбоксильных групп.

В табл. 1. приведены использованные в исследовании образцы ОГ с разными растворимостями.

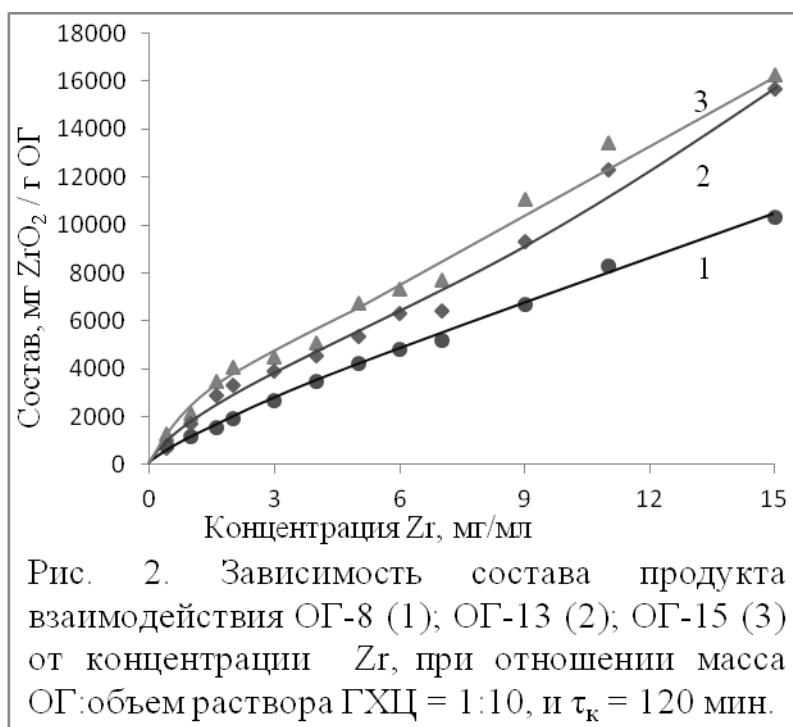
Таблица 1.

Использованные образцы ОГ

Образец	Растворимость ОГ, мг/мл	pH
ОГ-1	3.27	2.69
ОГ-2	4.06	2.90
ОГ-3	6.10	2.77
ОГ-4	0.60	2.90
ОГ-5	2.70	3.02
ОГ-6	6.00	3.13
ОГ-7	7.10	2.84
ОГ-8	0.30	3.60
ОГ-9	0.57	2.82
ОГ-10	1.47	2.85
ОГ-11	1.70	2.48
ОГ-12	4.70	3.67
ОГ-13	5.40	3.74
ОГ-14	6.82	2.82
ОГ-15	7.30	3.62
ОГ-16	9.22	2.84

Глава 4 посвящена изучению взаимодействия ГХЦ с дисперсиями ОГ. В работе исследованы взаимодействия водных растворов ГХЦ и образцов ОГ с различной степенью окисления и различной «растворимостью» в воде (концентрацией в стабильном коллоидном растворе) и определены возможности последующего синтеза композитов с ZrO_2 . Основные исследования были проведены с образцами, ОГ-8, ОГ-10, ОГ-13, ОГ-15 и ОГ-16.

Были изучены такие параметры процесса взаимодействия ОГ, как длительность контактирования, соотношение массы ОГ и объёма раствора Zr, величина «растворимости» ОГ и концентрация ГХЦ. Наиболее характерная кривая зависимости состава от концентрации



раствора ГХЦ была получена для образцов ОГ-8, ОГ-13, ОГ-15 (рис. 2).

Подобные зависимости были получены и при других значениях рН. Логично предположить, что при изменении концентрации ГХЦ меняется ионный состав раствора, что приводит к взаимодействию ионов с различной степенью полимеризации и, следовательно, отличающихся по величине заряда и массе.

Результаты показывают, что методом соосаждения можно достичь соотношений 10 – 16 г ZrO_2 /г ОГ. Эти значения существенно превышают емкость, достигаемую при сорбции на ф-УНВ и тем более на ионообменных смолах, где ионы больших размеров часто блокируют взаимодействие, и позволяют сделать вывод о возможности получения композитов ZrO_2 -ОГ и ZrO_2 -графен. Для этого можно использовать обычный прием – осаждение в кислой среде с последующей сушкой и прокаливанием, а при необходимости – восстановлением ОГ до графена. При этом достигается однородность распределения циркония в ОГ.

Глава 5 посвящена ионообменной сорбции железа и получению магнитного сорбента. В исследованиях были использованы шесть образцов ОГ, полученных окислением графенов с удельной поверхностью 1406, 1660 и 1906 м²/г, а также водные растворы $FeSO_4$ и $Fe(NO_3)_3$.

Взвешенное количество ОГ диспергировали в определенном объеме воды, добавляли растворы $FeSO_4$ и $Fe(NO_3)_3$ заданной концентрации, перемешивали с помощью УЗ-диспергатора 30 с и затем отстаивали без перемешивания в течение 1 ч. Перед проведением сорбции измеряли величину рН, при которой происходило осаждение гидроксида железа, и принимали в расчет только результаты, полученные в условиях отсутствия осаждения. Была измерена емкость ОГ при изменении таких параметров, как длительность процесса, концентрация солей Fe, величина Т:Ж, значение рН и «растворимость» ОГ.

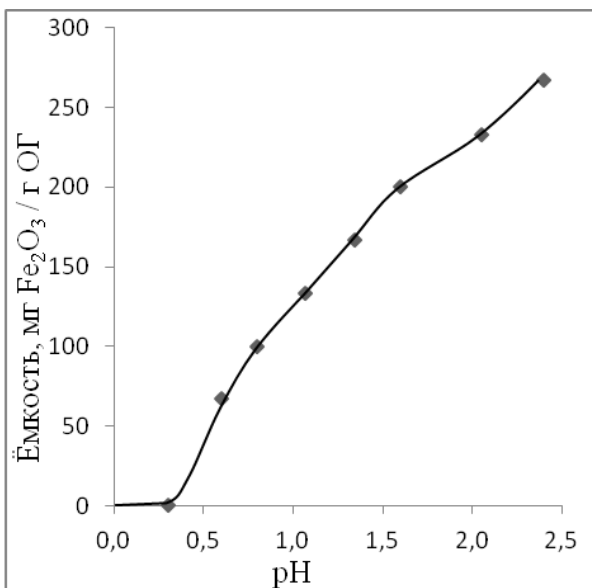


Рис. 3. Влияние кислотности раствора на емкость ОГ-11 при Т:Ж = 0,58 и концентрации FeSO₄ 0,167 г Fe/л.

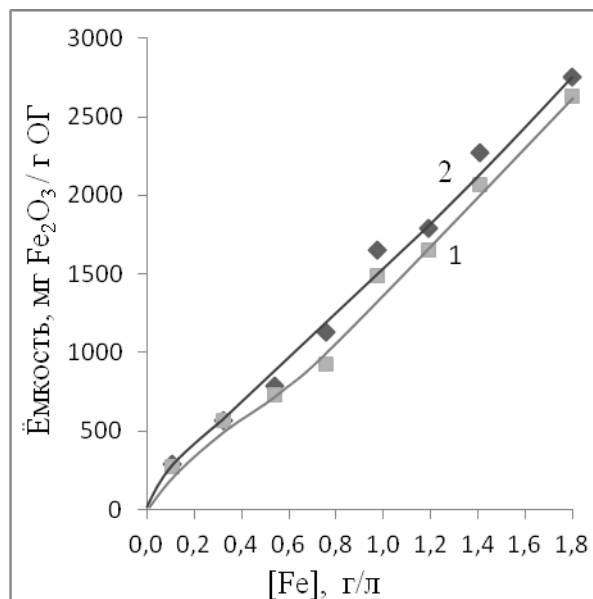


Рис. 4. Концентрационная зависимость емкости ОГ-9 (1); ОГ-14 (2), при сорбции FeSO₄, Т:Ж = 0,18 и рН = 3,68.

Рис. 3 показывает, что при сорбции из растворов FeSO₄ с ростом рН выше 0,3 емкость увеличивается, а рис. 4 – что повышение концентрации также приводит к заметному повышению емкости, причем «растворимость» ОГ большого влияния не оказывает. Наиболее высокие емкости составляли 2500–2600 г/л по Fe₂O₃.

В случае Fe(NO₃)₃ емкость с ростом рН и концентрации соли и уменьшением значений Т:Ж также увеличивалась, достигая в пределе значений ~1450 мг Fe₂O₃/г ОГ. При

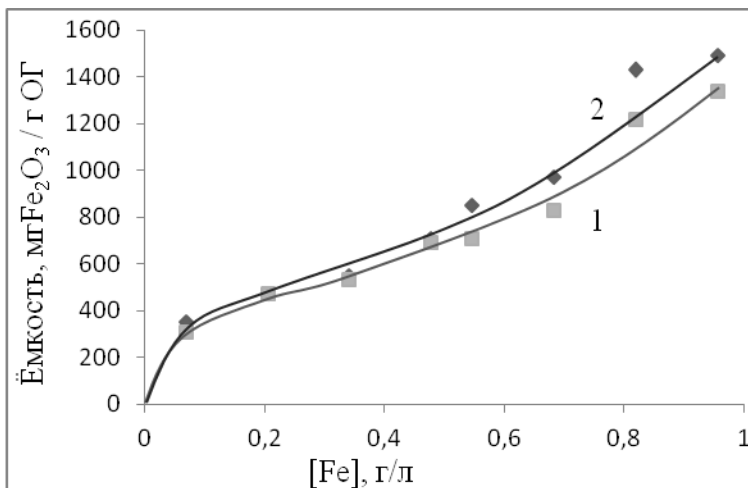


Рис. 5. Сравнение концентрационных зависимостей емкости ОГ-9 (1) и ОГ-14 (2) при сорбции Fe(NO₃)₃, при Т:Ж = 0,18, и рН = 2,96.

этом величина «растворимости» ОГ также влияла мало (рис. 5). Емкость по

Fe^{3+} обычными ионообменными смолами составляет до 40 мг/г, а в случае ОГ – в 35 раз больше.

Результаты экспериментов по сорбции были использованы для получения магнитного ОГ. Раствор, содержащий 1 г/л FeCl_3 и 0.5 г/л FeSO_4 , контактировали с ОГ-12, при Т:Ж 0.1 и рН 3.45. Полученный осадок отфильтровывали и высушивали, после чего выдерживали при 350 °С в токе CH_4 . Стадии процесса показаны на рис. 6.

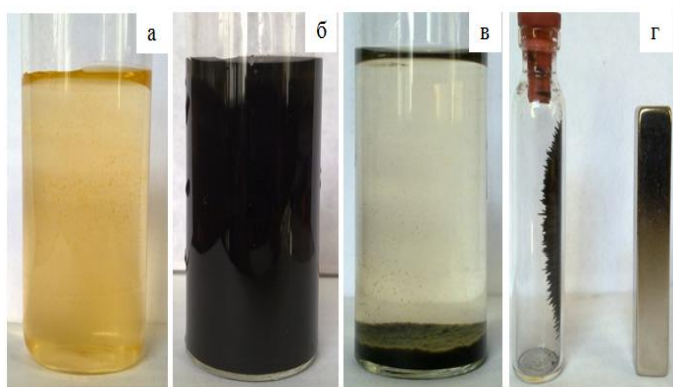


Рис. 6. Снимки процесса получения магнитного сорбента: а – исходный раствор солей железа; б – дисперсия после добавления ОГ; в – дисперсия после отстаивания; г – сорбент после термической обработки.

Таблица 2.

Состав магнитного сорбента.

Элемент	Масс.%	Ат. %
С	32.87	57.23
О	17.79	23.25
S	2.420	1.580
Cl	1.730	1.020
Fe	45.18	16.92
Итого	99.99	100.0

Результаты энергодисперсионного анализа приведены в табл. 2. Видно, что атомное отношение O:Fe (1.36) близко к стехиометрическому для Fe_3O_4 (1.33). Наличие примесей S и Cl объясняется их присутствием в исходных веществах.

Глава 6 посвящена получению композитных частиц оксидов. Тонкодисперсные ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 получали методом «мокрого сжигания», используя смеси нитратов металлов с глицином. Были найдены соотношения

окислителя и восстановителя, при которых достигалась наименьшая насыпная плотность продуктов.

Полученные оксиды и твердый раствор $ZrO_2-Y_2O_3$, а также образцы ряда реактивных оксидов (в частности, TiO_2 , MgO) были использованы для получения композитных материалов в виде частиц, покрытых углеродной (графеновой) оболочкой. Покрытие формировали пиролизом CH_4 (городского газа), подаваемого непосредственно из газовой сети в реактор пиролиза. Было показано, что масса образующегося при пиролизе покрытия определяется несколькими параметрами: температурой, скоростью подачи газа, длительностью контакта в горячей зоне реактора, а также природой исходного оксида. Практически во всех случаях пиролиз замедлялся во времени. Наибольшее увеличение массы (68 %) было достигнуто на MgO при 800 °С. Изменение температуры, расхода CH_4 и длительности процесса позволяет регулировать массу

покрытия и толщину образующейся оболочки.

Углеродное покрытие делает оксиды электропроводными. Результаты измерения электросопротивления некоторых образцов приведены в табл. 3.

На большинстве оксидов образуются покрытия с удовлетворительной электропроводностью.

В главе 7 приведены результаты получения электродов из полых углеродных наносфер и электросорбции ими $NaCl$.

Таблица 3.

Электросопротивление (Ом·см) оксидов с углеродным покрытием при различных нагрузках.

Образец	Нагрузка, кг				
	10	50	100	150	200
$C@ZrO_2$	1.22	0.82	0.77	0.71	0.76
$C@Y_2O_3$	0.57	0.22	0.15	0.13	0.12
$C@Al_2O_3$	2.97	1.91	1.64	1.67	1.76
$C@MgO$	0.99	0.44	0.31	0.25	0.22
$C@TiO_2$	2.79	0.39	0.33	0.30	0.29

Полые наносферы получали пиролизом CH_4 тем же способом, который кратко описан в главе 6, на сферических наночастицах SiO_2 . Типичная зависимость увеличения массы во времени при двух температурах приведена на рис. 7.

Замедление реакции во времени говорит о том, что SiO_2 оказывает каталитическое действие на реакцию пиролиза, причем по мере увеличения толщины покрытия это влияние ослабевает. Кажущаяся энергия активации пиролиза близка к 100 кДж/моль (рис. 8).

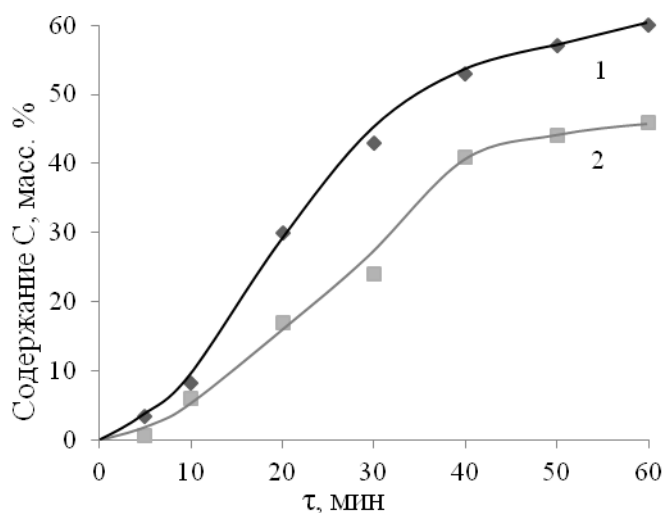


Рис. 7. Увеличение массы при температурах пиролиза 800 (1) и 700 °C (2).

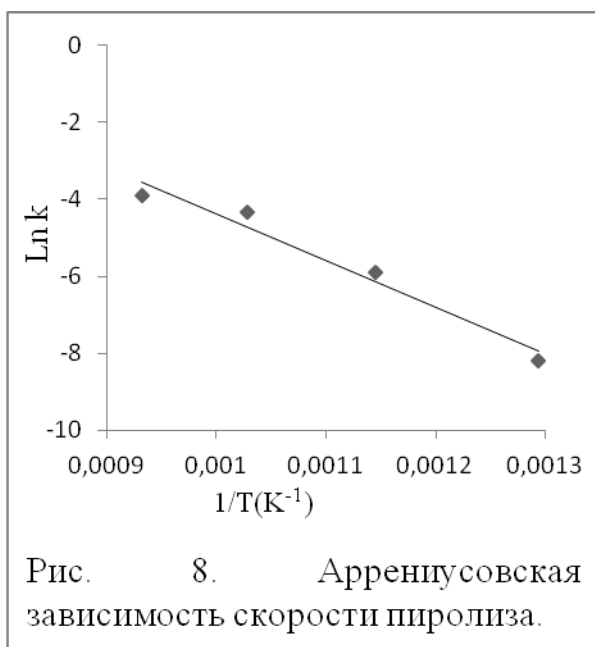


Рис. 8. Арренниусовская зависимость скорости пиролиза.

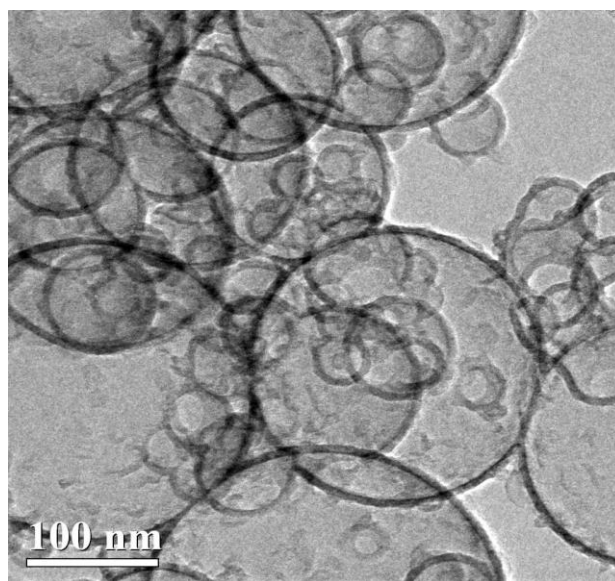


Рис. 9. Полые сферические углеродные оболочки.

Микроснимки частиц SiO_2 и углеродных оболочек после растворения SiO_2 приведены на рис. 9. По ним можно судить, что сферическая форма

полых частиц сохранилась, а их толщина равна 6–8 нм. Электронограмма свидетельствует, что оболочки построены из графитовых слоев. Зависимость электросопротивления частиц SiO₂ с покрытием имеет необычный характер и растет с увеличением давления, хотя изменение сопротивления с ростом давления у полых сфер, как и следовало ожидать, уменьшается. Рост сопротивления предположительно связан с уменьшением площади контакта между частицами за счет отталкивания углерода от точек соприкосновения более твердых частиц SiO₂.

Нагрузка, кг	10	50	100	150	200
$\rho_{\text{обол.на частицах}}$, Ом·см	0.43	0.54	0.52	0.59	0.92
$\rho_{\text{обол.пустых}}$, Ом·см	0.12	0.07	0.05	0.04	0.04

Одним из путей изготовления электродов из полых углеродных наносфер является использование их дисперсий. Для получения водных дисперсий наносфер был использован ПАВ Triton X-100 (рис. 10).

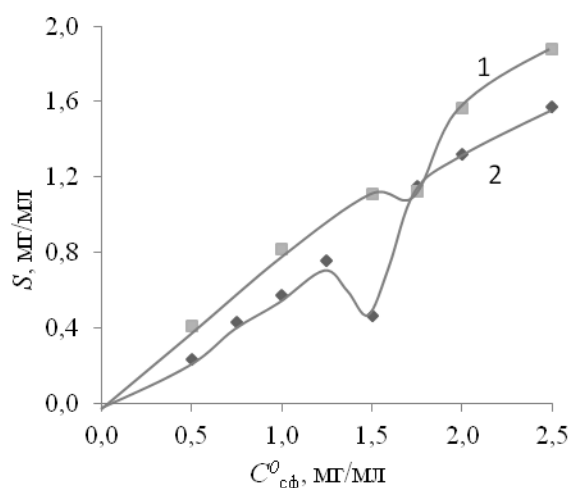


Рис. 10. Зависимость «растворимости» наносфер от их начальной концентрации при длительности озвучивания 10 мин (1) и 2 мин (2) и концентрации ПАВ 2 мг/мл.

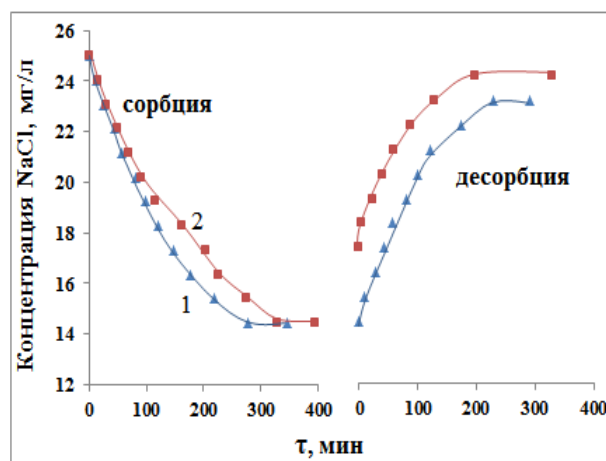


Рис. 11. Изменение концентрации NaCl при электросорбции и десорбции при скорости подачи раствора 75 (1) и 15 мл/мин (2).

Наибольшая «растворимость» составила 1.8 мг/мл.

Электросорбцию на наносферах испытывали с использованием раствора NaCl, результаты двух экспериментов приведены на рис. 11.

Полная емкость катодов оказалась около 11 мг/г, что соответствует обычно достигаемым величинам на электродах из углеродных материалов.

В Главе 8 описаны впервые полученные результаты исследования электросорбции ГХЦ графенами ($S_{уд}$ 938 м²/г). Схема ячейки для электросорбции показана на рис. 12, разность потенциалов (1.42–1.47 В) создавалась пальчиковыми батарейками Duracell AA.

В ходе эксперимента для гравиметрического анализа отбирали аликвоты раствора и анализировали его концентрацию путем осаждения гидроксида циркония, прокаливания его до ZrO₂ и взвешивания на аналитических весах.

Результаты одного из экспериментов приведены на рис. 13, а сводные данные – в табл. 4.

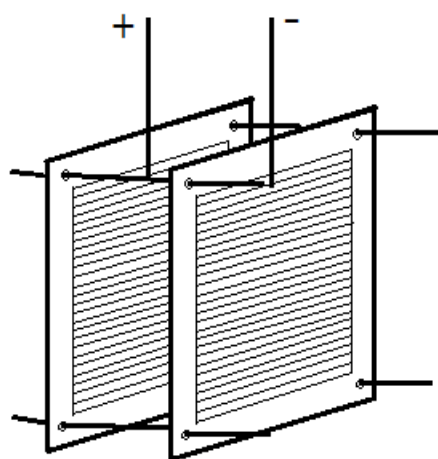


Рис. 12. Схема ячейки для электросорбции.

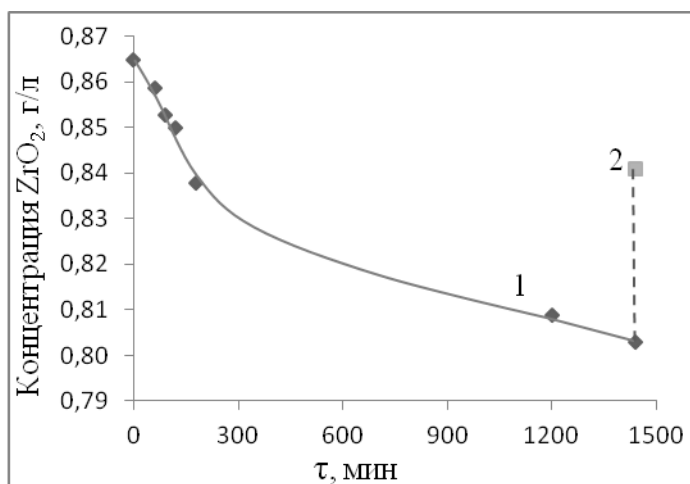


Рис. 13. Сорбция на одной паре электродов и двух параллельно соединенных пальчиковых элементов питания, сорбция (1) и десорбция (2).

Таблица 4.

Достигнутая сорбционная емкость.

Количество параллельно подключенных элементов питания в расчете на электрод	Сорбционная ёмкость, мг ZrO ₂ /г графена	Сорбционная ёмкость, мг Zr/г графена
2	47.56	35.20
2	48.86	36.16
3	60.53	44.80
3	68.31	50.56

Видно, что повышение количества элементов увеличивает достигаемую емкость ячейки. При усовершенствовании процесса (например, оптимизации гидродинамических условий обтекания электродов раствором, циклическом контактировании и использовании большого числа электродов) основные показатели процесса могут быть повышены. Поэтому применение графенов имеет определенные перспективы для электросорбционной очистки и концентрирования технологических растворов различного состава.

Выводы

1. Изучена «растворимость» (диспергируемость в воде) оксидов графена и показано, что она зависит от степени окисления и плавно повышается от близких к нулевой при pH ~ 1 до величин, достигающих для наиболее окисленных образцов 11–15 мг/мл при pH 8–9.

2. При длительности контактирования 120 мин изучено взаимодействие гидроксихлорида циркония с оксидом графена в растворе и показано, что состав продуктов, выделяемых при подкислении, зависит от концентрации Zr, «растворимости» оксида графена, соотношения реагентов. Наиболее высокие значения содержания ZrO₂ в смеси составили 10–16 г/г ОГ.

3. При длительности контактирования 60 мин изучена ионообменная сорбция Fe³⁺ на оксиде графена. Установлено, что она может достигать в расчете на Fe₂O₃ 2.5 г/г сорбента. Одновременной сорбцией солей Fe²⁺ и Fe³⁺

на оксиде графена, последующей сушкой и восстановлением в токе метана при 350 °С получен магнитный сорбент, содержащий ~63 масс. % Fe₃O₄.

4. Методом «мокрого сжигания» с использованием нитратов Zr, Y, Al и глицина и подбором массового отношения реагентов получены оксиды с низкой насыпной плотностью. Эти оксиды, а также TiO₂, MgO и другие вещества были использованы в качестве матриц для синтеза композитных частиц с углеродной оболочкой путём пиролиза CH₄ при 700–800 °С. Показано, что нарастание оболочки замедляется во времени, а полученные уплотнением под давлением материалы являются хорошо электропроводными и могут служить материалами электродов.

5. Пиролизом CH₄ на сферических частицах SiO₂ со средним диаметром 50–70 нм при температурах 500–900 °С с последующим растворением SiO₂ получены полые наносферические графеновые оболочки с толщиной стенок до 6–8 нм, низкой насыпной плотностью и высокой электропроводностью.

6. В присутствии ПАВ TritonX-100 с помощью УЗ-обработки получены водные дисперсии неокисленного графена, имеющего форму сферических оболочек. Найдено, что «растворимость» оболочек зависит от их условной начальной концентрации, концентрации ПАВ и длительности УЗ-обработки и при концентрации ПАВ 2 мг/мл, концентрации наносфер 2.5 мг/мл и длительности обработки 10 мин может достигать 1.8 мг/мл.

7. Из водных растворов NaCl проведены пробные эксперименты по электросорбции ионов Na⁺ на электродах из углеродных наносферических оболочек и показано, что емкость достигает 10–11 мг/г С.

8. Изучена электросорбция комплексных ионов Zr из водных растворов ГХЦ с концентрацией 1.8–5.0 мг Zr/мл на электродах из графенов и показано, что максимально достигнутая емкость составила 50.56 мг Zr/г С.

Материалы диссертации опубликованы в работах:

1. Нгуен Хыу Ван, Наинг Мин Тун, Крюков А.Ю., Извольский И.М., Раков Э.Г. Зависимости «растворимости» окисленных углеродных наноматериалов от кислотности водных растворов // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. С. 1396–1400.

2. Хыу Ван Нгуен, Наинг Мин Тун, Раков Э.Г. Диспергирование углеродных наноматериалов в водной среде с помощью ПАВ Triton X-100 // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 597–601.

3. Раков Э.Г., Наинг Мин Тун, Нгуен Хыу Ван. Сорбционные свойства графена и оксида графена // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. № 8. С. 2–10.

4. Naing Min Tun, Rakov E.G. Pyrolytic synthesis of spherical carbon nanoshells // Journal of Research in Nanotechnology. 2014. V. 2014. P. 1–9.

5. Раков Э.Г., Наинг Мин Тун, Стулов В.Г. Электросорбенты из углеродных наноматериалов и перспективные области их применения // Научная сессия НИЯУ МИФИ. Аннотации докладов. 2014. Т. 1. С. 15.