

В.А. Діамант¹, Р.В. Лаврик², Д.Л. Старокадомський^{3,4}, С.В. Гринь⁵, В.М. Огенко¹

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТОЧОК ТА НАНОЧАСТИНОК ІЗ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Національний університет біоресурсів і природокористування України
вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03041, Україна

³ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: km80@ukr.net

⁴ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 34, Київ, 03142, Україна

⁵ Навчально-науковий інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка
просп. Академіка Глушкова, 4, Київ, 03022, Україна

Представлено короткий літературний огляд, який доводить, що нанорозмірні флуоресцентні вуглецеві матеріали мають широке застосування. Зокрема, вони перспективні в біомедицині (внаслідок біосумісності – наприклад для біовізуалізації); оптоелектроніці; як хімічні флуоресцентні сенсори вимірювання концентрації металів, рН, аніонів, органічних речовин і біомолекул; як маркери для зняття відбитків пальців. В даній роботі досліджуються вуглецеві матеріали, одержані окисненням активованого вугілля, які за своїми оптичними характеристиками є подібні до вуглецевих наноточок.

Метою даної роботи був синтез нановуглецевого матеріалу із доступної хімічної сировини. Як прототип, за основу синтезу використано методику отримання вуглецевого слабкокислого катіоніту. Нановуглецевий матеріал легко диспергується у воді, утворюючи стійкі колоїдні розчини, що демонструють люмінесценцію в синьо-зеленій області видимого спектра. За результатами термогравіметричного аналізу встановлено проходження термічної деструкції поверхневих функціональних груп. Про характер функціональних груп на поверхні вуглецевого наноматеріалу спіралися на отримані дані щодо інфрачервоних спектрів. Контроль чистоти зразків проводили рентгеноструктурним аналізом порошку. Для чистого зразка спостерігався лише спектр аморфного вуглецю, а для неочищеного – спостерігаються рефлекси домішок NaCl. В області позитивних іонів МАЛДІ отримані кластери, що можуть належати фулереноподібним структурам вуглецю. Ми вважаємо, що велика інтенсивність сигналу при m/z 44 свідчить про значну кількість карбоксильних груп. Для водних розчинів було виміряно спектри люмінесценції, на яких спостерігали синьо-зелену флуоресценцію. Збудження випроміненням з довжиною хвилі було обрано за результатами попереднього вимірювання залежності інтенсивності емісії від довжини збуджуючого випромінення. На спектрі флуоресценції спостерігається широкий максимум при 450 нм, який децю зміщується в довгохвильову область після центрифугування зразка та осадження крупних фракцій. Методом динамічного розсіювання світла встановлено, що в розчині присутні частинки із широким спектром розмірів, максимум розподілу припадає на відносно великі агрегати.

Ключові слова: флуоресцентні нановуглематеріали, ІЧ-спектроскопія, МАЛДІ, рентгеноструктурний аналіз, фулереноподібний, люмінесценція, флуоресценція при 450 нм, великі агрегати

ВСТУП

Нанорозмірні флуоресцентні вуглецеві матеріали з розміром менше 10 нм класифікують як вуглецеві квантові точки [1–6] і вважають окремим класом матеріалів [5], який також можна називати «наноточками». Їх синтезують із різних вуглецевих матеріалів – таких як графіт, вуглецеві нанотрубки та графен [7], свічна сажа [8, 9], а

також із біомаси [10]. Вони мають широке застосування: завдяки біосумісності в біомедицині (наприклад для біовізуалізації та зняття відбитків пальців) [1–5, 7–15], оптоелектроніці [6, 7, 12, 13, 15] та як хімічні флуоресцентні сенсори для вимірювання концентрації іонів металів [3, 4, 7, 9, 10, 14], рН, аніонів, органічних речовин і біомолекул [3, 4, 10].

Отримують вуглецеві квантові точки направленим синтезом із лимонної кислоти в поєднанні із азотовмісними та іншими органічними речовинами [3, 5, 7, 9, 14, 15]. Вуглецеві квантові точки часто синтезують в гідротермальних умовах чи під дією мікрохвильового опромінення (наприклад, із гліцерину та фосфатів) [1]. Крім того, існує велика кількість простих методів модифікувати поверхню для покращення розчинності та підвищення квантового виходу люмінесценції вуглецевих квантових точок [3–7, 9, 10].

Ми вже мали досвід роботи з синтезом вуглецевих наноматеріалів та композитів з ними [20]. В даній роботі досліджуються вуглецеві матеріали, одержані окисненням активованого вугілля, які за своїми оптичними характеристиками подібні до вуглецевих наноточок [16].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали та методи. Синтез вуглецевих наноточок (ВНТ). Як прототип за основу синтезу використано методику отримання вуглецевого слабкокислого катіоніту [17]. Відважували 20 г вугілля БАУМ, механічно перетертого у фарфоровій ступці, заливали 50 мл HNO_3 з концентрацією 50 мас. % і додавали розчин 20 г $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ в 100 мл води. Водний розчин доводили до 250 мл і кип'ятили 3 год та вилуговували содою або водним розчином NaOH . Характерним є те, що під дією соляної кислоти зі зміною середовища із лужного в кисле відбувається перезарядка колоїду і він осаджується в седиментаційному конусі протягом доби. Для очистки вуглецевого наноматеріалу його центрифугували на швидкості 6000–8000 обертів на хвилину протягом 15 хв. Центрифугування повторювали двічі, щоб частинки окисненого вуглецю очистити від домішки NaCl . Як результат, з 1 л розчину вихідного матеріалу було виділено 50 мг продукту. Очевидно, що синтезований нами вуглецевий наноматеріал в процесі отримання окисненням азотною кислотою фрагментувався на нановуглецевий наноматеріал з широким розкидом фракцій.

Варто відзначити, що додавання сечовини інгібувало окиснювальну активність азотної

кислоти – однак саме це підвищувало вихід вуглецевого наноматеріалу. Вуглецевий матеріал легко диспергується у дистильованій воді з утворенням стійкого коричневого розчину. Розчин колоїду демонструє синьо-зелену флуоресценцію при освітленні ртутним джерелом опромінення.

Рентгеноструктурні дослідження зразків виконані з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 при випромінюванні CuK_α лінії анода та з Ni -фільтром у відбитому пучку і геометрії зйомки за Бреггом-Брентано.

Інфрачервоні спектри виконано на приладі Spectrum BX Perkin Elmer (спектральний діапазон $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$, спектральна роздільна здатність 0.8 см^{-1}). Сухий порошок розтирали з KBr у масовому співвідношенні 1:7 і пресували в таблетки на ручному гідравлічному пресі під тиском 150 атм.

Термоокиснювальну деструкцію зразків досліджували в режимі лінійного нагрівання зі швидкістю $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$ в атмосфері повітря в діапазоні температур $20\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ на приладі системи Паулік–Паулік–Ердей Q-1500D (Угорщина). Наважка поміщалася у відкритий корундовий тигель і становила 115.8 мг, чутливість терезів приладу – 1 мг/поділлка, тигель порівняння – Al_2O_3 , втрата маси після повного охолодження печі 99.6 %. Розрахунок вмісту компонента проводили за втратою маси проби в часі.

Мас-спектри кластерів квантових точок отримано на приладі МАЛДІ Autoflex II Bruker виробництва Bruker Daltonics (Німеччина) методом безматричної лазерної десорбції/іонізації в лінійному режимі реєстрації позитивних іонів.

Спектри фотолюмінесценції – один із безпосередніх методів ідентифікації наноточок. Для вирішення цієї задачі було залучено спектрофлюориметр RF-6000 Shimadzu при збудженні ультрафіолетовим джерелом при 340 нм. Розміри частинок вуглецевого наноматеріалу оцінювали методом вимірювання динамічного розсіювання світла (DLS – dynamic light scattering) на приладі Zetasizer Nano ZS (Malvern) (під кутом 173° для зворотнього розсіювання при $25\text{ }^\circ\text{C}$, час врівноважування 120 с) у водних розчинах з масовою концентрацією 12.5 мг/100 мл.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

За результатами термогравіметричного аналізу (рис. 1) встановлено, що в вибраному інтервалі температур вуглець практично повністю згоряє (вміст залишкових неорганічних домішок – лише 0,4 %). За температури до 300 °С проходить термічна деструкція поверхневих функціональних груп. При цьому максимум термодеструкційної втрати ваги припадає на 225 °С (рис. 1), після чого проходять лише процеси доокиснення.

Визначення функціональних груп на поверхні вуглецевого наноматеріалу проводили за даними інфрачервоних спектрів (рис. 2). Матеріал є достатньо гідрофільним, про що свідчить широка смуга поглинання в області валентних коливань O-H 3000–3500 cm^{-1} і карбонільних груп 1690 cm^{-1} . Решта коливань – деформаційні: молекул води (1620 cm^{-1}), C-O (1000 cm^{-1}), одинарний зв'язок (C-C) і площинні деформаційні коливання C=C 1190, 1150 і 1050 cm^{-1} .

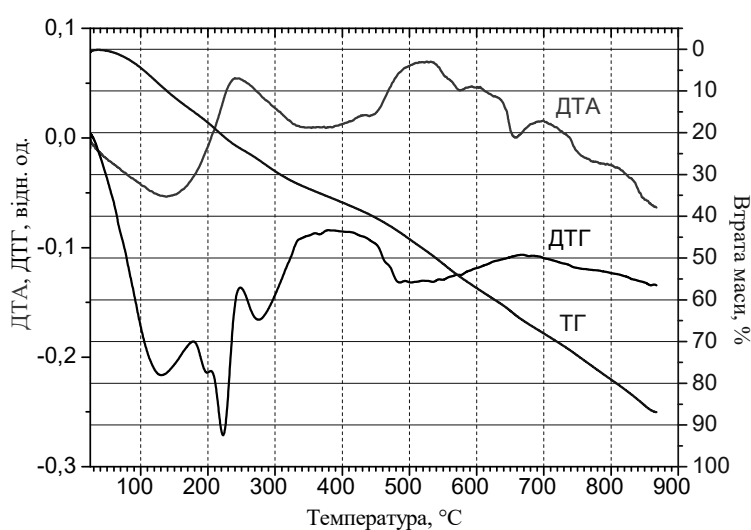


Рис. 1. Термогравіметричний аналіз окисненого вуглецевого матеріалу

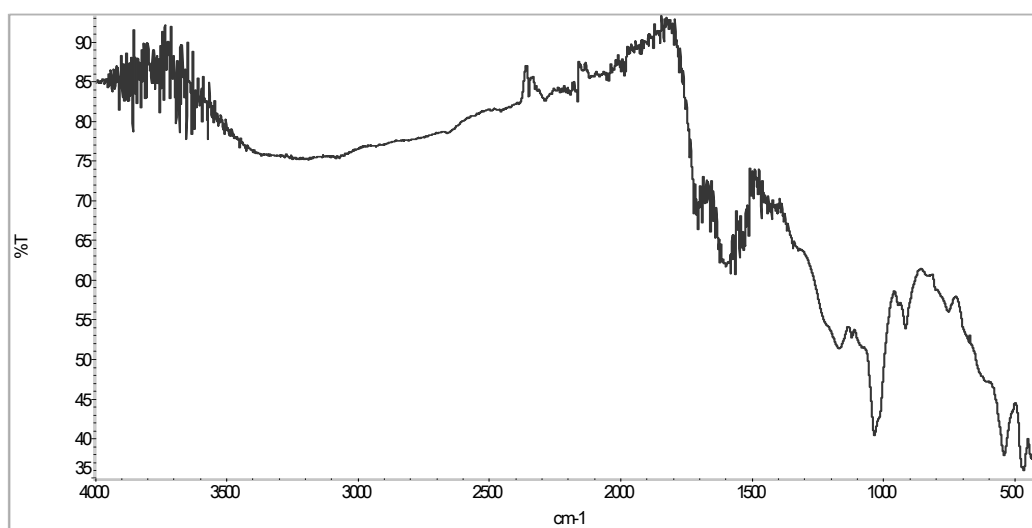


Рис. 2. ІЧ-спектр нановуглецевого матеріалу, осадженого седиментацією

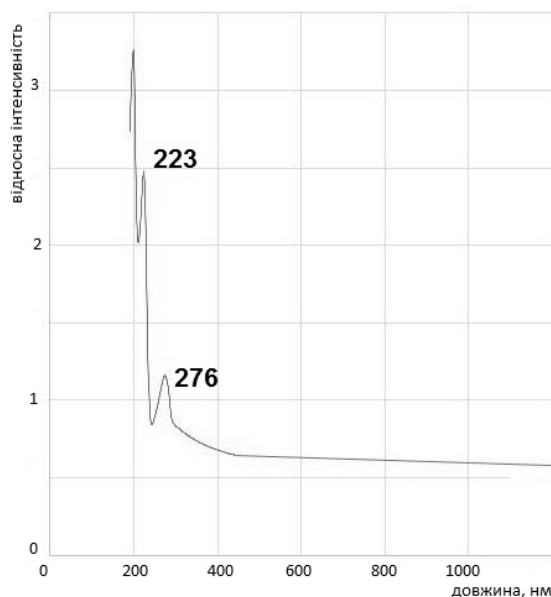


Рис. 3. Спектр розчину окиснених вуглецевих частинок у дистильованій воді (UV-Vis спектроскопія)

З результатів UV-Vis спектроскопії (рис. 3) видно, що у досліджуваній УФ-області реєструється декілька смуг поглинання, а саме при 223 та 276 нм. Згідно літературних даних [18, 19], пік 223 нм відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу для зв'язку С-С. Також знайдено плече близько 276 нм, що пояснюється переходом $n \rightarrow \pi^*$, характерним для карбонільних груп С=О.

Контроль чистоти зразків проводили рентгеноструктурним аналізом порошку. Для чистого зразку спостерігають лише спектр аморфного вуглецю (рис. 4 а), а для

неочищеного спостерігаються рефлекси NaCl (рис. 4 б).

В області позитивних іонів МАЛДІ (рис. 5) отримані кластери значної молекулярної маси m/z – 431, 681, 705, 740, 793, 837, 888, 925, 989, 1013, 1057, 1101, які можуть належати фулереноподібним структурам вуглецю. Ми вважаємо також, що велика інтенсивність сигналу при m/z 44 свідчить про значну кількість карбоксильних груп.

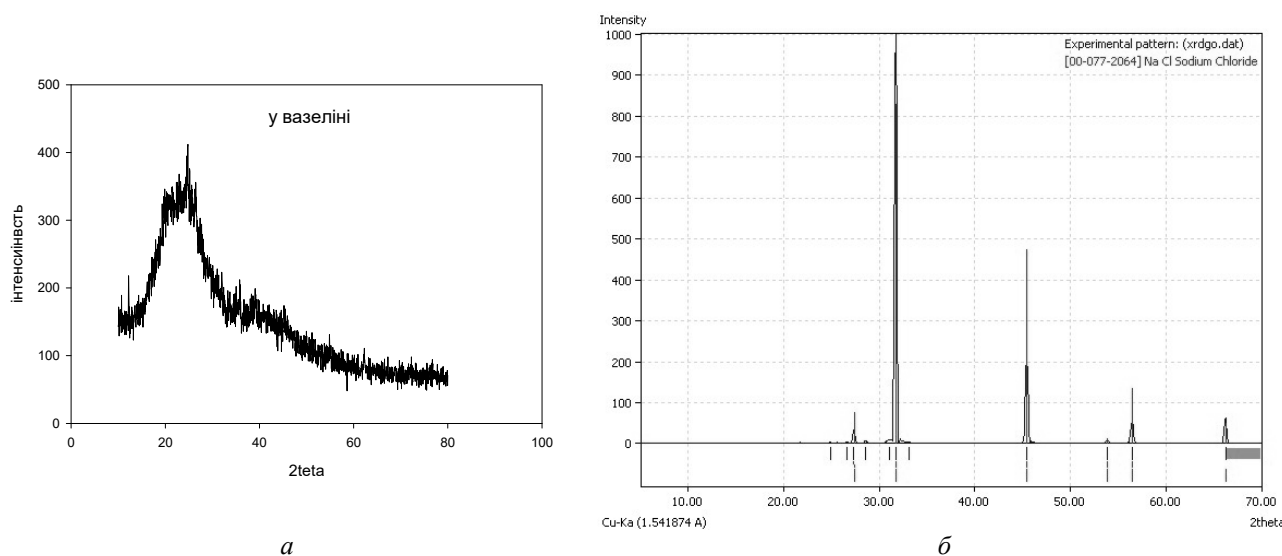


Рис. 4. а – рентгенофазовий аналіз очищених вуглецевих частинок, б – рентгенофазовий аналіз вуглецевих частинок, забруднених NaCl

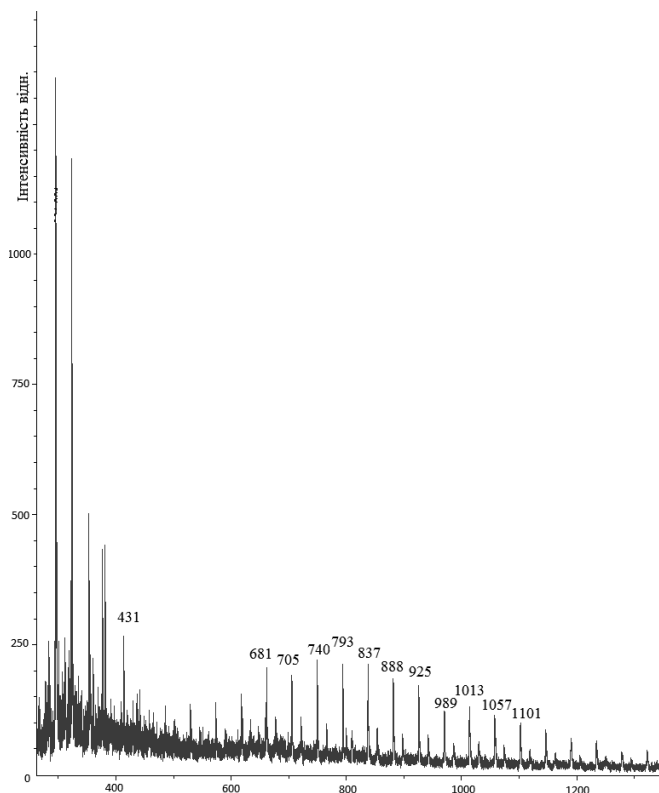


Рис. 5. Мас-спектр (МАЛДІ) вуглецевих частинок

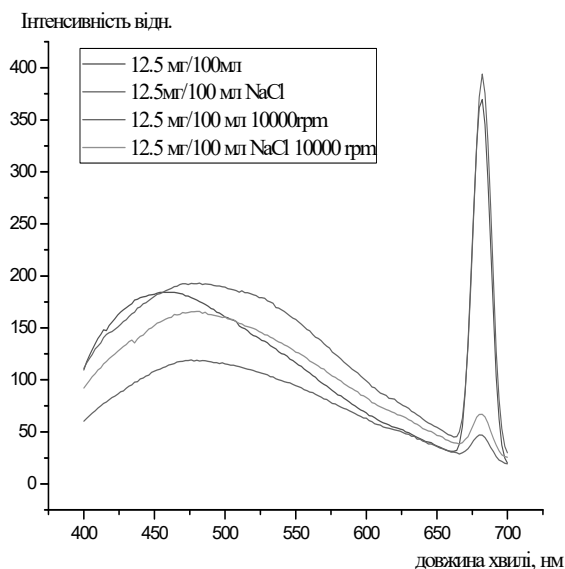


Рис. 6. Спектр люмінесценції, виміряний за допомогою спектрофлуориметра RF-6000 Shimadzu

Для водних розчинів було виміряно спектри люмінесценції, на яких спостерігали синьо-зелену флуоресценцію (рис. 6). Збудження випроміненням з довжиною хвилі при 340 нм було обрано за результатами попереднього вимірювання залежності інтенсивності емісії від довжини

збуджуючого випромінення. На спектрі флуоресценції спостерігається широкий максимум при 450 нм, який дещо зміщується в довгохвильову область після центрифугування зразка та осадження крупних фракцій. Методом динамічного розсіювання світла встановлено, що в розчині присутні

частинки із широким спектром розмірів, максимум розподілу припадає на відносно великі агрегати (рис. 7 *а, б*) розміром ~ 400 нм, однак також присутня невелика кількість фракцій меншого розміру ~ 40 нм. Об'ємна частина цих фракцій значно зростає після центрифугування зразків протягом 5 хв

при 10000 об/хв, а максимум зміщується у бік частинок з розмірами біля 20 нм. Таким чином, можна зробити висновок, що одержані вуглецеві зразки є достатньо полідисперсними і, водночас, містять кілька фракцій нанометрових розмірів.

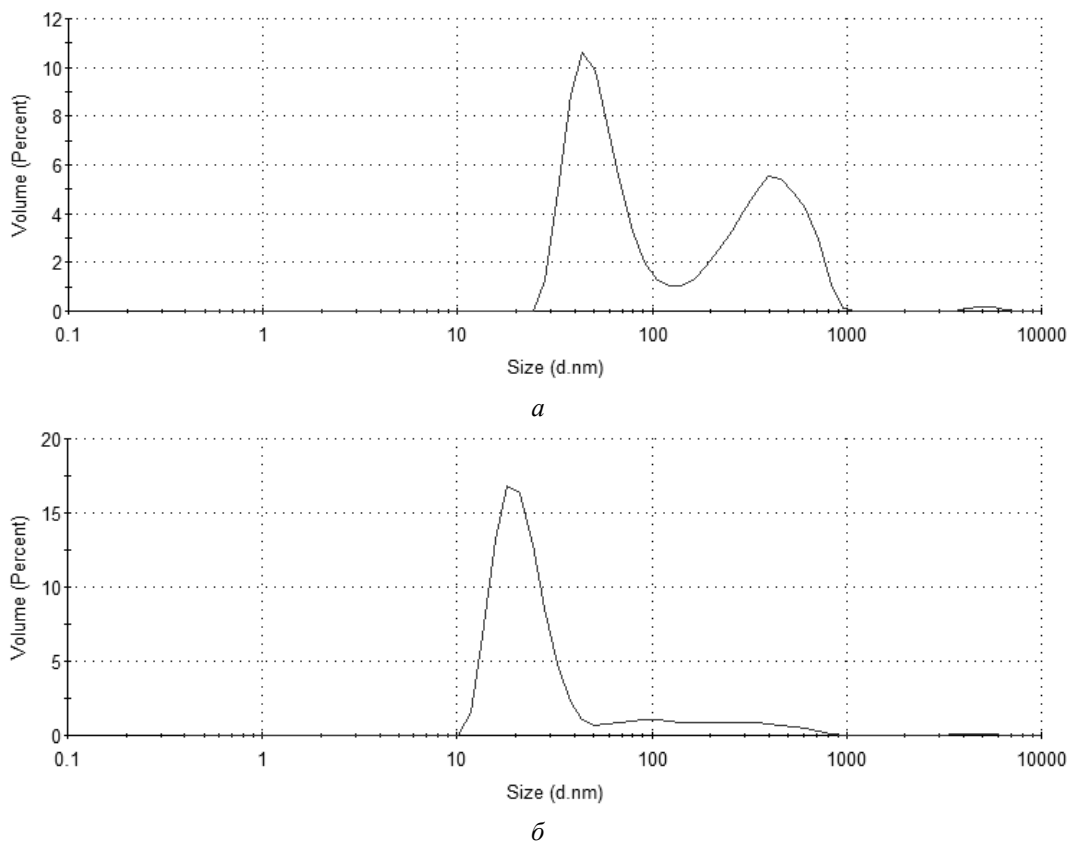


Рис. 7. Розподіл по розміру: *а* – окиснені вуглецеві частинки 12.5 мг/100 мл, *б* – окиснені вуглецеві частинки 12.5 мг/100 мл, після центрифугування 5 хв, десять тисяч об/хв

ВИСНОВКИ

Отримано нановуглецевий матеріал з частинками, що мали дві основні фракції з розмірами 40 і 400 нм, вкриті функціональними групами $-OH$, $-C=O$ на поверхні.

Нановуглецевий матеріал легко диспергується у воді, утворюючи стійкі колоїдні розчини, що демонструють люмінесценцію в синьо-зеленій області видимого спектра.

Synthesis and research of carbon nanodots and nanoparticles from activated carbon

V.A. Diamant, R.V. Lavrik, D.L. Starokadomsky, S.V. Gryn, V.M. Ogenko

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Academician Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine
15 Heroes of Defense Str., Kyiv, 03041, Ukraine

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, km80@ukr.net

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of National Academy of Sciences of Ukraine
34 Academician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

Educational and Scientific Institute of High Technologies of Taras Shevchenko National University of Kyiv
4 Academician Glushkova Avenue, Kyiv, 03022, Ukraine

A brief literature review proves that nanosized fluorescent carbon materials are widely used. In particular, they are promising in biomedicine (due to biocompatibility – for example, for biovisualization); optoelectronics; as chemical fluorescent sensors for measuring the concentration of metals, pH, anions, organic substances and biomolecules; as markers for fingerprinting. This paper investigates carbon materials obtained by oxidation of activated carbon, which are similar in their optical characteristics to carbon nanotubes.

The aim of this work was the synthesis of nanocarbon material from available chemical raw materials. As a prototype, the synthesis is based on the method of obtaining carbon weakly acid cation-exchange resin. The nanocarbon material is easily dispersed in water, forming stable colloidal solutions that exhibit luminescence in the blue-green region of the visible spectrum. According to the results of thermogravimetric analysis, the thermal destruction of surface functional groups was found. The nature of the functional groups on the surface of the carbon nanomaterial was based on the obtained data of infrared spectra. The purity of the samples was monitored by X-ray diffraction analysis of the powder. For the pure sample, only the amorphous carbon spectrum was observed, and for the crude, NaCl reflexes were observed. In the region of MALDI positive ions, clusters of molecular mass have been obtained, which may belong to fullerene-like carbon structures. We believe that the high signal intensity at m/z 44 indicates a significant number of carboxyl groups. For aqueous solutions, the luminescence spectrum was measured, on which blue-green fluorescence was observed. Excitation by radiation with a wavelength was chosen based on the results of preliminary measurements of the dependence of the emission intensity on the length of the excitatory radiation. The fluorescence spectrum shows a wide maximum at 450 nm, which is slightly shifted to the long-wavelength region after centrifugation of the sample and precipitation of large fractions. The method of dynamic light scattering shows that particles with a wide range of sizes are present in the solution, the maximum distribution occurs in relatively large units.

Keywords: fluorescent nano-carbon materials, IR spectroscopy, MALDI, X-ray structural, fullerene-like, luminescence, fluorescence at 450 nm, large aggregates

ЛІТЕРАТУРА

1. Liu C., Zhang P., Zhai X. et al. Nano-carrier for gene delivery and bioimaging based on carbon dots with PEI-passivation enhanced fluorescence // *Biomaterials*. – 2012. – V. 33, N 13. – P. 3604–3613.
2. Tao H., Yang K., Ma Z. et al. In vivo NIR fluorescence imaging, biodistribution, and toxicology of photoluminescent carbon dots produced from carbon nanotubes and graphite // *Small*. – 2012. – V. 8, N 2. – P. 281–290.
3. da Silva J.C.E., Gonçalves H.M. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots // *TrAC, Trends Anal. Chem.* – 2011. – V. 30, N 8. – P. 1327–1336.
4. Sun X., Lei Y. Fluorescent carbon dots and their sensing applications // *TrAC, Trends Anal. Chem.* – 2017. – V. 89. – P. 163–180.
5. Chen B.B., Liu M.L., Li C.M., Huang C.Z. Fluorescent carbon dots functionalization // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2019. – V. 270. – P. 165–190.
6. Wang L., Li W., Yin L. et al. Full-color fluorescent carbon quantum dots // *Sci. Adv.* – 2020. – V. 6, N 40. – P. 1–8.

7. Yoo D., Park Y., Cheon B., Park M.H. Carbon dots as an effective fluorescent sensing platform for metal ion detection // *Nanoscale Res. Lett.* – 2019. – V. 14, N 1. – P. 1–13.
8. Ray S.C., Saha A., Jana N.R., Sarka R. Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113, N 43. – P. 18546–18551.
9. Mao X.J., Zheng H.Z., Long Y.J. et al. Study on the fluorescence characteristics of carbon dots // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2010. – V. 75, N 2. – P. 553–557.
10. Liu M.L., Chen B.B., Li C.M., Huang C.Z. Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence // *Green Chem.* – 2019. – V. 21, N 3. – P. 449–471.
11. Yang S.T., Wang X., Wang H. et al. Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113, N 42. – P. 18110–18114.
12. Yu P., Wen X., Toh Y.R., Tang J. Temperature-dependent fluorescence in carbon dots // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, N 48. – P. 25552–25557.
13. Schneider J., Reckmeier C.J., Xiong Y. et al. Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121, N 3. – P. 2014–2022.
14. Zu F., Yan F., Bai Z. et al. The quenching of the fluorescence of carbon dots: a review on mechanisms and applications // *Microchim. Acta.* – 2017. – V. 184, N 7. – P. 1899–1914.
15. Lin H., Huang J., Ding L. Preparation of carbon dots with high-fluorescence quantum yield and their application in dopamine fluorescence probe and cellular imaging // *J. Nanomater.* – 2019. – V. 2019. – P. 1–9.
16. Kulinich A.V., Ishchenko A.A., Sharanda L.F. et al. Sorption of polymethine dyes on nanographites and carbon nanotubes // *Ukr. J. Phys.* – 2018. – V. 63, N 5. – P. 379–385.
17. Пат. 2105715C1 РФ. Способ получения углеродного катионообменника / Трихлеб В.А., Трихлеб Л.М. – Опубл. 1998.
18. Lai Q., Zhu S., Xueping Luo et al. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides // *AIP Adv.* – 2012. – V. 2, N 3. – P. 032146.
19. Çiplak Z., Yildiz N., Çalimli A. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* – 2015. – V. 23, N 4. – P. 361–370.
20. Sigareva N.V., Gorelov B.M., Mistchanchuk O.V., Starokadomsky D.L. Thermal and mechanical properties of Nonoxidized grapheme-epoxy composites at low grapheme loading // *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* – 2020. – V. 11, N 3. – P. 291–303.

REFERENCES

1. Liu C., Zhang P., Zhai X., Tian F., Li W., Yang J., Liu W. Nano-carrier for gene delivery and bioimaging based on carbon dots with PEI-passivation enhanced fluorescence. *Biomaterials.* 2012. **33**(13): 3604.
2. Tao H., Yang K., Ma Z., Wan J., Zhang Y., Kang Z., Liu Z. In vivo NIR fluorescence imaging, biodistribution, and toxicology of photoluminescent carbon dots produced from carbon nanotubes and graphite. *Small.* 2012. **8**(2): 281.
3. da Silva J.C.E., Gonçalves H.M. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2011. **30**(8): 1327.
4. Sun X., Lei Y. Fluorescent carbon dots and their sensing applications. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2017. **89**: 163.
5. Chen B.B., Liu M.L., Li C.M., Huang C.Z. Fluorescent carbon dots functionalization. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. **270**: 165.
6. Wang L., Li W., Yin L., Liu Y., Guo H., Lai J., Han Yu, Li G., Li M., Zhang J., Vajtai R., Ajayan P.M., Wu M. Full-color fluorescent carbon quantum dots. *Sci. Adv.* 2020. **6**(40): 1.
7. Yoo D., Park Y., Cheon B., Park M.H. Carbon dots as an effective fluorescent sensing platform for metal ion detection. *Nanoscale Res. Lett.* 2019. **14**(1): 1.
8. Ray S.C., Saha A., Jana N.R., Sarka R. Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application. *J. Phys. Chem. C.* 2009. **113**(43): 18546.
9. Mao X.J., Zheng H.Z., Long Y.J., Du J., Hao J.Y., Wang L.L., Zhou D.B. Study on the fluorescence characteristics of carbon dots. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2010. **75**(2): 553.
10. Liu M.L., Chen B.B., Li C.M., Huang C.Z. Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence. *Green Chem.* 2019. **21**(3): 449.

11. Yang S.T., Wang X., Wang H., Lu F., Luo P.G., Cao L., Sun Y.P. Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents. *J. Phys. Chem. C*. 2009. **113**(42): 18110.
12. Yu P., Wen X., Toh Y.R., Tang J. Temperature-dependent fluorescence in carbon dots. *J. Phys. Chem. C*. 2012. **116**(48): 25552.
13. Schneider J., Reckmeier C.J., Xiong Y., von Seckendorff M., Susha A.S., Kasák P., Rogach A.L. Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots. *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121**(3): 2014.
14. Zu F., Yan F., Bai Z., Xu J., Wang Y., Huang Y., Zhou X. The quenching of the fluorescence of carbon dots: a review on mechanisms and applications. *Microchim. Acta*. 2017. **184**(7): 1899.
15. Lin H., Huang J., Ding L. Preparation of carbon dots with high-fluorescence quantum yield and their application in dopamine fluorescence probe and cellular imaging. *J. Nanomater.* 2019. **2019**: 1.
16. Kulinich A.V., Ishchenko A.A., Sharanda L.F., Shulga S.V., Ogenko V.M. Sorption of polymethine dyes on nanographites and carbon nanotubes. *Ukr. J. Phys.* 2018. **63**(5): 379.
17. Patent RF 2105715C1. Trikhleb V.A., Trikhleb L.M. The method of obtaining a carbon cationite exchanger. 1998.
18. Lai Q., Zhu S., Xueping Luo, Min Zou, Shuanghua Huang. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Adv.* 2012. **2**(3): 032146.
19. Çiplak Z., Yildiz N., Çalimli A. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2015. **23**(4): 361.
20. Sigareva N.V., Gorelov B.M., Mistchanchuk O.V., Starokadomsky D.L. Thermal and mechanical properties of Nonoxidized grapheme-epoxy composites at low grapheme loading. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2020. **11**(3): 291.

Надійшла 23.02.2022, прийнята 05.09.2022