

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.153

Получение частиц диоксида титана (рутила) на поверхности восстановленного оксида графена в сверхкритическом изопропанол

¹Грошкова Ю.А., ²Краевский С.В., ³Буслаева Е.Ю.

¹НПО "ГРАФЕНИКА", <http://www.akkolab.ru/>

Москва 107143, Российская Федерация

²Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины им. акад. Ю.М. Лопухина, <http://rcpcm.org/>

Москва 119435, Российская Федерация

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, <http://www.igic.ras.ru/>

Москва 119090, Российская Федерация

E-mail: JuliaGroshkova@yandex.ru, kraevskii@mail.ru, buslaeva@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.06.2023, рецензирована 23.06.2023, принята 25.06.2023

Аннотация: Описан последовательный синтез наночастиц диоксида титана (полиморфная модификация рутил) на восстановленном оксиде графена в сверхкритическом изопропанол. При этом восстанавливался лишь оксид графена до восстановленного оксида графена. Разработан также одноступенчатый метод (one-pot) получения частиц рутила на восстановленном оксиде графена, где сверхкритический изопропанол являлся восстановителем оксида графена и средой проведения реакции. Полученные композиты исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой спектроскопии.

Ключевые слова: диоксиды титана, рутил, оксид графена, восстановленный оксид графена

УДК 546.2+546.7+546.05

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

Для цитирования: Грошкова Ю.А., Краевский С.В., Буслаева Е.Ю. Получение частиц диоксида титана (рутила) на поверхности восстановленного оксида графена в сверхкритическом изопропанол. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(2):153-160. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.153.

Obtaining of titanium dioxide (rutile) particles on the surface of reduced graphene oxide in supercritical isopropanol

Yulia A. Groshkova

Scientific and Production Association "GRAFENIKA", <http://www.akkolab.ru/>

Moscow 107143, Russian Federation

E-mail: JuliaGroshkova@yandex.ru

Sergey V. Kraevskii

Lopukhin Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical-Biological Agency of Russia, <http://rcpcm.org/>

Moscow 119435, Russian Federation

E-mail: kraevskii@mail.ru

Elena Yu. Buslaeva

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, <http://www.igic.ras.ru/>

Moscow 119090, Russian Federation

E-mail: buslaeva@igic.ras.ru

Received June 20, 2023, peer-reviewed June 23, 2023, accepted June 25, 2023

Abstract: Sequential synthesis of rutile modification titanium oxide particles on reduced graphene oxide in supercritical isopropanol is described. In this case, only graphene oxide was reduced to reduced graphene oxide. A one-stage method (one-pot) was also developed for the preparation of rutile particles on reduced graphene oxide, where supercritical isopropanol was the graphene oxide reducing agent and the reaction medium. The resulting composites were studied using X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, and atomic force spectroscopy methods.

Keywords: titanium dioxides, rutile, graphene oxide, reduced graphene oxide

UDC 546.2+546.7+546.05

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state task of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS.

For citation: Yulia A. Groshkova, Sergey V. Kraevskii, Elena Yu. Buslaeva. Obtaining of titanium dioxide (rutile) particles on the surface of reduced graphene oxide in supercritical isopropanol. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technology*, 2023, 15(2):153-160e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.153.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (154)
 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (154)
 - 2.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ РУТИЛА (154)
 - 2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (155)
 - 2.3. ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ РУТИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ГРАФЕНА (I МЕТОД) (155)
 - 2.4. ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТИЦ РУТИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (II МЕТОД ИЛИ МЕТОД ONE-POT) (155)
 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (155)
 - 3.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ (155)
 - 3.1.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ОГ И ВОГ(156)
 - 3.2. ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ РУТИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ГРАФЕНА (157)
 - 3.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ (157)
 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (159)
- ЛИТЕРАТУРА (160)

1. ВВЕДЕНИЕ

Работы по синтезу соединений графена и исследованию его уникальных физических свойств образуют одно из самых перспективных направлений химии и физики новых неорганических функциональных материалов [1-3]. Одним из важных разделов этих направлений является получение композитов оксидов металлов и металлов на поверхности восстановленного оксида графена (ВОГ) [4,5]. Особенно привлекательны для использования оказались композиты на основе ВОГ и оксидов титана. И ряд этих композитов уже успешно

используются. [6-8] Работы нацелены на скорейшее получение практического результата. Однако выбор методов синтеза как наночастиц диоксида титана, так и ВОГ достаточно случаен. Нередко используются для синтеза оксида титана, как и для получения ВОГ, многоступенчатые методы, токсичные вещества [9]. Однако работ по синтезу композитов рутила на ВОГ практически нет.

В настоящей работе разработаны два универсальных, легких метода синтеза наночастиц TiO_2 (полиморфная модификация рутил) на ВОГ с использованием нетоксичного реагента – сверхкритического изopropanола.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали природный графит (степень чистоты 99.9%, Китай), изопропоксид титана $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ (Titan(IV)-isopropylat, 98%, CAS:546-68-9), изopropanол $C_3H_7OH \cdot OCH$, гексан ЧДА, этанол $C_2H_5OH \cdot OCH$ ТУ 2632-011-29483781-09, гексан ЧДА.

2.1. ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТИЦ TiO_2 (РУТИЛ)

Частицы рутила получали гидролизом изопропаксида титана [10]. Был приготовлен раствор из 5 мл изопропаксида титана и 15 мл изopropanола. В этот раствор была добавлена дистиллированная вода (250 мл). Раствор перемешивался при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем полученный раствор разлили по чашкам Петри и поставили в сушильный шкаф при $95^\circ C$ на 19 ч.

Объем раствора уменьшился наполовину и полученный раствор диспергировали при помощи мощного ультразвука (параметры: частота – 20.4 кГц, удельная мощность – 0.1-1 Вт/см³), в течение 25 мин. После охлаждения центрифугировали с гексаном при 8000 об/мин по 25 мин. Сушили несколько часов при 80°C, а затем полученный порошок промывали этанолом (3 раза). Порошок прокачивали при 800°C 2 ч. для получения рутила.

2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Оксид графена (ОГ) получали модифицированным методом Хаммерса [11], путем последовательно окисления кислот природного графита кислотами с последующей промывкой до нейтрального pH и ультразвуковой обработкой (частота – 20.4 кГц, удельная мощность – 0.1-1 Вт/см³), в течение 30 мин до получения стабильной дисперсии темно-коричневого цвета с концентрацией $c = 1$ мг/мл. Часть дисперсии ОГ сушили до постоянного веса и полученный порошок темно-серого цвета восстанавливали в сверхкритическом изопропиловом спирте, используя автоклав малого объема, изготовленный из сплавов никеля ЭП-943 [12].

2.3. ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ РУТИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ГРАФЕНА (I МЕТОД)

К 0.01 г TiO₂-рутила добавили 0.1 г ОГ и 5.8 мл C₃H₇OH, смесь обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин. Раствор переливали в кварцевый контейнер и помещали в автоклав, который находится в воздушном термостате при 285°C в течение 24 ч для восстановления в сверхкритическом изопропанол. Полученный осадок черного цвета промывали C₃H₇OH и C₃H₆O в соотношении 1:1 несколько раз при помощи центрифуги при 6000 об/мин в течение 10 мин, после этого материал сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Состав и строение композитов рутила на поверхности чешуек ВОГ были исследованы комплексом физико-химических методов анализа – рентгено-фазовым анализом, атомно-силовой спектроскопией и просвечивающей электронной микроскопией.

2.4. ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТИЦ РУТИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (II МЕТОД ИЛИ МЕТОД ONE-POT)

К 5 мл Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (в 15 мл C₃H₇OH) добавляли порционно ранее подготовленную дисперсию оксида графена, обработанную ультразвуком в течение 20 мин, при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После чего добавляли 250 мл деионизированной воды, перемешивая 30 мин и высушивали при 65°C 19 часов. Полученный порошок помещали в вакуумную печь при 100°C на 3 часа, с последующим отжигом при 800°C для получения рутила на поверхности ВОГ в течение 4 часов. Полученный порошок промывали C₃H₇OH и C₃H₆O в соотношении 1:1 при помощи центрифуги при 6000 об/мин в течение 10 мин, после чего материал сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Далее полученные образцы были исследованы физико-химическими методами анализа.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для характеристики частиц рутила, а также композитов ОГ-частицы рутила и ВОГ-частицы рутила, использовали комплекс методов: рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Размеры и форма наночастиц в дисперсии в органическом растворителе и в нанокompозитах определены путем аналитической обработки изображений микрофотографий, полученных методом ПЭМ на установке JEOL JEM-2100, при ускоряющем напряжении 100 кВ и 150 кВ, соответственно.

Перед съемкой образцы помещали на покрытые полимерной пленкой медные сетки диаметром 3.05 мм. Изображения в просвечивающем режиме получали при увеличениях до 500000x, при получении изображений электронной дифракции применяли ограничивающую диаграмму диаметром 0.4 мкм.

Для определения в электронном микроскопе межплоскостного расстояния по рефлексам дифракционной картины применялось соотношение $\lambda L = Rd$. Длина

камеры в электронном микроскопе была определена прохождением электронов через все линзы.

АСМ измерения производились на воздухе с помощью микроскопа Nanoscope III (Digital Instruments), оснащенного 150 мкм сканером в таппинг и контактном режимах. В работе использовались коммерческие бесконтактные кремневые кантиллеверы с жесткостью 11.5 Н/м и резонансной частотой в пределах 193-325 кГц. Жесткость использованных контактных кантиллеверов была 0.01 или 0.3 Н/м. Частота сканирования около 2 Гц. Все АСМ изображения записывались одновременно по двум каналам: по высоте и по отклонению (для контактного режима) или по высоте и по амплитуде (для таппинг режима). Обработка изображения производилась с помощью программы ФемтоСкан (Filonov A.S. et al., 2001).

Приготовленные в ИОНХе частицы порошка разбавлялись дистиллированной водой. Полученная суспензия встряхивалась и из неё отбирали 20 мкл для нанесения на свежий скол слюды, которую использовали в качестве подложки. Полученные образцы высушивались в струе азота.

3.1.2. Исследование полученных ОГ и ВОГ

На **Рис. 1** представлена рентгенограмма ОГ. Результаты рентгенофазового анализа показали наличие одной фазы ОГ, для которого характерно наличие двух пиков: пик при 13° обладает высокой интенсивностью, а пик при 43° – значительно менее выражен. Пик при 28° соответствует пику графита.

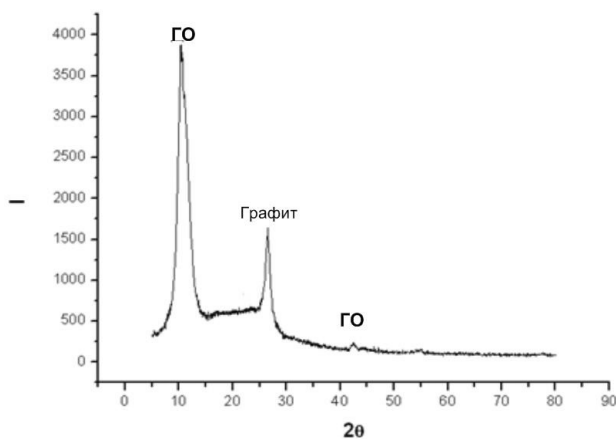


Рис. 1. Рентгенограмма оксида графена.

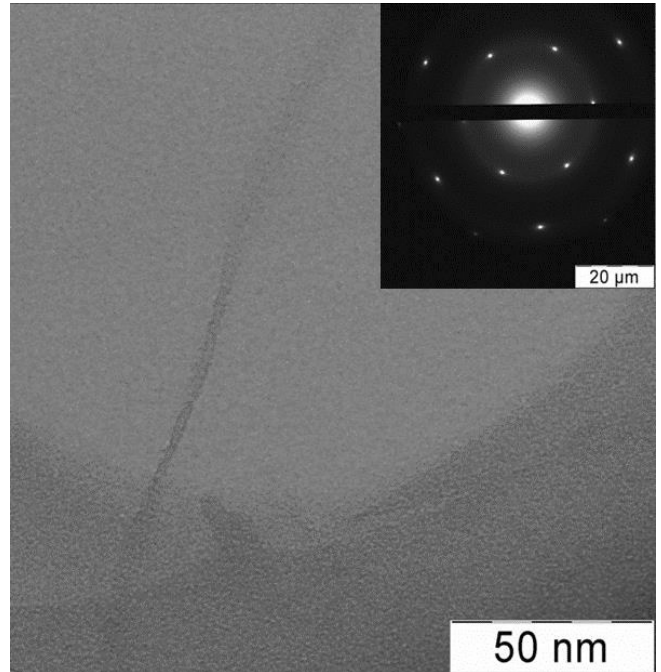


Рис. 2. Микрофотография оксида графена.

Представленная микрофотография ПЭМ (**Рис. 2**) относится к ОГ.

На **Рис. 3** представлен результат рентгенофазового анализа ВОГ. Известно, что пик ВОГ похож на пик графита, но при этом смещен на 2° , т.е. пик относящийся к ВОГ составляет 26° , как показано на изображении.

Вначале был получен оксид графена, после помещения ОГ в СКИ произошло успешное восстановление и был получен полностью восстановленный графен (ВОГ) с одним пиком при 26° . Это можно увидеть на рентгенограмме (**Рис. 3**).

На **Рис. 4** представлена микрофотография ПЭМ ВОГ после СКИ.

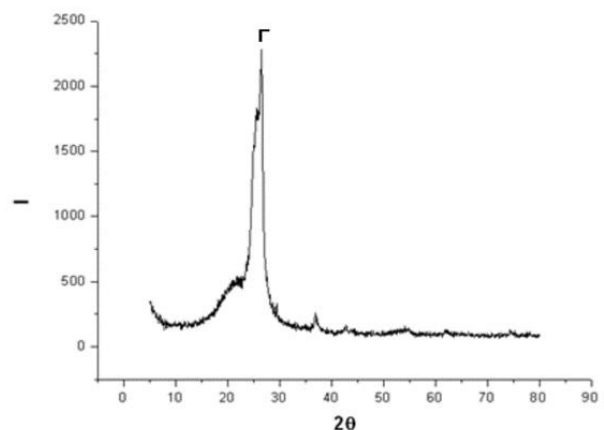


Рис. 3. Рентгенограмма ВОГ.

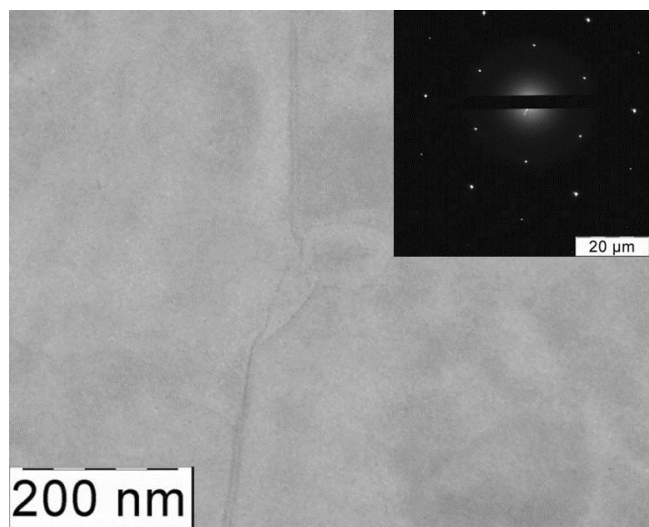


Рис. 4. Микрофотография ВОГ.

3.2. ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ РУТИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ГРАФЕНА

К 0.01 г оксида титана (рутила) добавили ОГ (0.1 г) и изопропанол C₃H₇ОН (5.8 мл), смесь обрабатывали ультразвуком (частота 20.4 кГц, удельная мощность 0.1-1 Вт/см³) в течение 20 мин. Полученный кристаллический рутил (0.069 гр) смешали с оксидом графена (0.135 гр) и изопропанолом (5.8 мл). Полученный раствор перелили в кварцевый контейнер и поместили в автоклав малого объема для восстановления в СКИ.

Для проведения опыта использовались автоклавы малого объема, изготовленные из сплавов никеля ЭП-943 [13]. В автоклав помещался кварцевый контейнер, содержащий дисперсию диоксида титана, ОГ и изопропанола. Автоклав в свою очередь, помещается в воздушный термостат, и выдерживался при заданной температуре необходимое время (время в сверхкритике 18 часов, температуры 280-285°C). Полученные осадки черного цвета редиспергировали в изопропанол при помощи центрифуги при 6000 об/мин 3 раза. После этого порошки высушили при комнатной температуре до постоянного веса. Далее полученные осадки черного цвета промывали изопропанолом и ацетоном в соотношении 1:1 несколько раз, центрифугировали при 6000 об/мин в течение 10 минут, после этого материал сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Состав и строение композитов рутила на поверхности чешуек ВОГ исследовали

комплексом методов РФА, АСМ, ПЭМ.

Частицы рутила на поверхности ОГ получили с использованием изопропанола в качестве среды. Выбор изопропанола в качестве растворителя был обусловлен тем, что синтез наночастиц в нем сравнительно легко контролируем, воспроизводим и позволяет получать частицы определенных размеров. Кроме того, этот растворитель препятствует агломерации частиц за счет взаимодействия функциональных –ОН – групп с поверхностью частиц TiO₂.

3.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Для характеристики частиц оксидов титана, а также композитов ОГ-рутил и ВОГ-частицы рутила использовали комплекс методов: рентгено-фазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Анализ рентгенограммы рутила, представленный на Рис. 5, показал наличие одной фазы TiO₂ (JCPDS # 86-0147, тетрагональная, примитивная пространственная группа P₄/mm, a = 4.594 Å, c = 2.958 Å). Рефлексы на дифрактограмме сужены, что свидетельствует о больших размерах исследуемых частиц. Расчет по формуле Дебая-Шерера показал, что средний размер частиц рутила составляют около 170-180 нм.

На Рис. 6 представлено электронно-микроскопическое изображение частиц TiO₂ (рутил), из которого видно, что исследуемый образец имеет близкую к сферической форму,

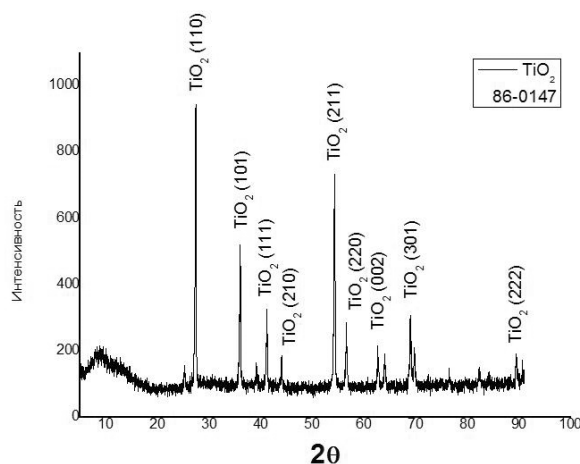


Рис. 5. Рентгенограмма частиц TiO₂ (рутил).

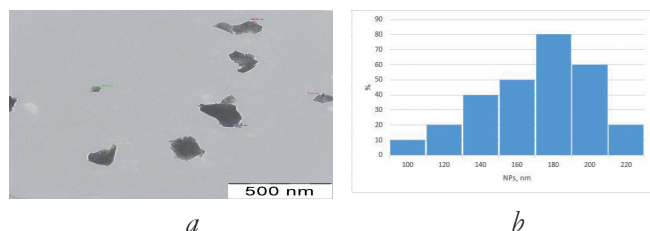


Рис. 6. а) микрофотография частиц рутила, б) гистограмма распределения по размерам.

а также обладает узким распределением по размерам для совокупности более 100 частиц. Гистограмма распределения по размерам показала, что средний размер НЧ составляет 180 нм.

Результаты исследования рентгенограммы рутил/ВОГ (Рис. 7) показали наличие двух фаз: TiO_2 (JCPDS # 86-0147, тетрагональная, пространственная группа $R4_2/mmm$, $a = 4.594 \text{ \AA}$, $c = 2.958 \text{ \AA}$) и графена. Рефлексы оксида титана (рутил) на дифрактограмме сужены, что свидетельствует о значительных размерах исследуемых частиц. По формуле Дебая-Шерера было рассчитано, что средний размер частиц TiO_2 (рутил) составляет около 170-180 нм.

По изображениям АСМ частиц рутил/ВОГ (Рис. 8) можно сказать, частицы рутила находятся только на поверхности чешуек графена, средняя высота их составляет 180 нм. Толщина чешуек графена составляет 5 нм, а латеральный размер чешуек графена 1 мкм.

На микрофотографии исследуемого образца рутил/ВОГ (Рис. 9) четко видно, что частицы иммобилизованы на поверхности графена.

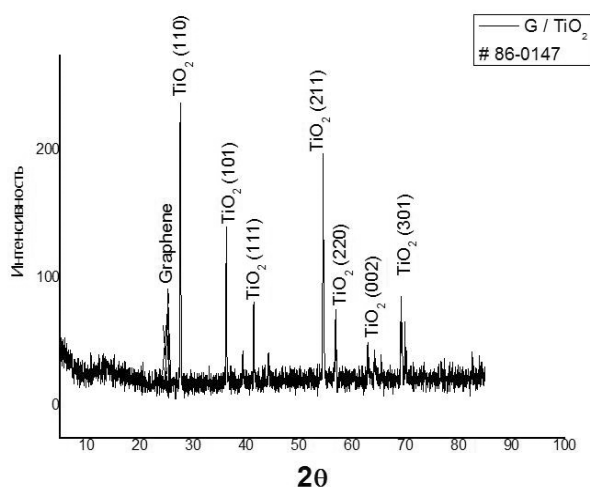


Рис. 7. Рентгенограмма рутил/ВОГ.

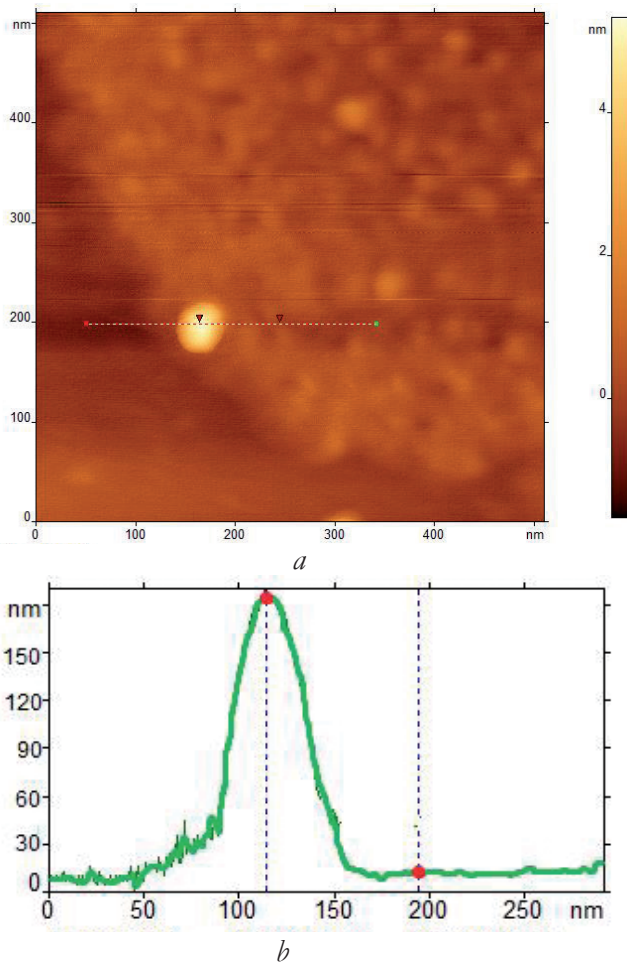


Рис. 8. а) изображение АСМ/ВОГ), б) продольное сечение вдоль линии среза.

Также по гистограмме распределения по размерам средний размер НЧ TiO_2 составил 200 нм.

Анализ РФА представлен на Рис 10. На изображении можно увидеть наличие двух фаз: TiO_2 (# 78-1510, тетрагональная, пространственная группа $R4_2/mmm$) и графен. Рефлексы исследуемого образца оксида титана на рентгенограмме расширены, что говорит о больших размерах наночастиц. Пик при 26° соответствует пику графена. Был рассчитан средний размер по формуле Дебая-Шерера,

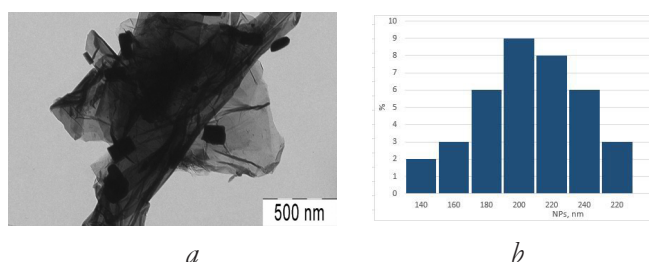


Рис. 9. а) микрофотография рутил/ВОГ), б) гистограмма распределения по размерам.

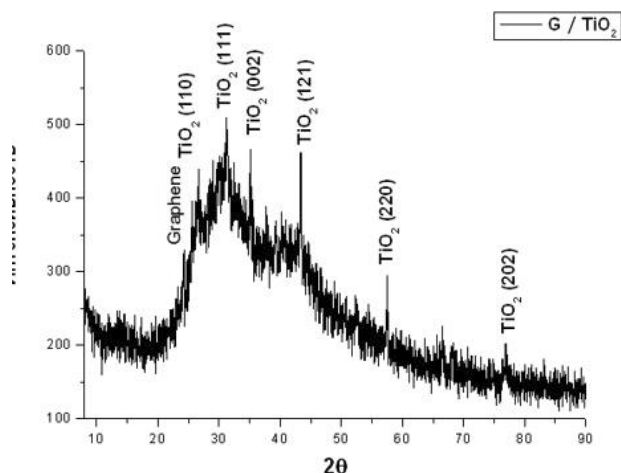


Рис. 10. Рентгенограмма композит рутил/ВОГ.

который составил 180 нм. По полученным данным видно, что после восстановления в сверхкритическом изопропанолe, наночастицы оксида титана не восстановились до Ti, что характерно для порошков анатаза, как было показано ранее [13].

По микрофотографии АСМ (Рис. 11) видно, что частицы рутила находятся на поверхности чешуек графена. Размер частиц рутила составляет 180 нм, что соответствует данным РФА. Также по продольному сечению вдоль линии среза можно сказать, что толщина чешуек графена равна 3 нм, а латеральный размер чешуек графена – 1.5 мкм.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии на Рис. 12, видно, что полученные частицы рутила имеют форму, близкую к сферической, также они иммобилизованы на поверхности чешуек графена. Была построена гистограмма распределения по размерам, и показано, что средний размер частиц рутила составляет 180 нм.

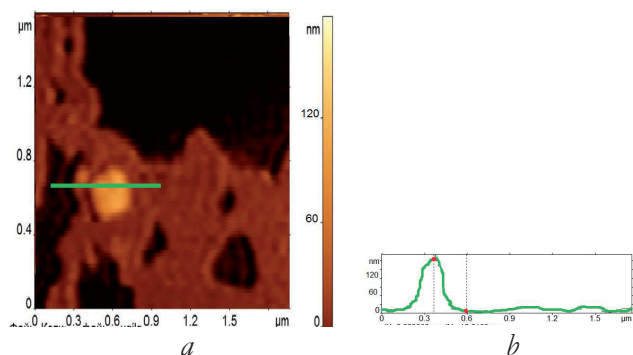


Рис 11. а) изображение АСМ частиц рутил ВОГ, б) продольное сечение вдоль линии среза.

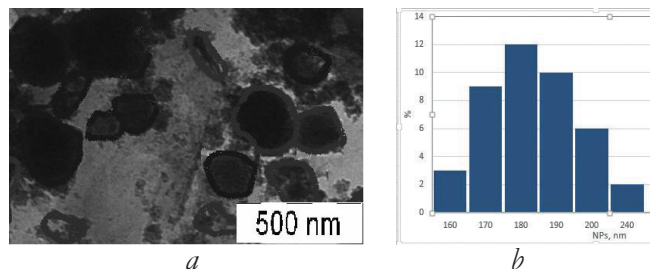


Рис. 12. а) микрофотография рутил/ВОГ, б) гистограмма распределения по размерам.

Полученные частицы рутила на ВГО были охарактеризованы физико-химическими методами и был определен их размер, который составил 180 нм. При фиксации частиц на поверхности чешуек графена размер частиц укрупнился до 200 нм. Также были получены частицы рутила на поверхности ВОГ методом one-pot, размер которых составил также 180 нм. Если сравнивать толщину чешуек графена в обоих случаях, то в одностадийном методе она составила 3 нм (до 8 слоев). Это меньше, чем в двухстадийном методе.

Сравнивая двухстадийный метод и метод one-pot можно сказать, что в случае одностадийного метода размер частиц оказался несколько меньше, и толщина чешуек графена меньше, она составила 5 слоев. Кроме того, одностадийный метод синтеза занимает в 2 раза меньше времени в сравнении с двухстадийным. Однако получение наночастиц рутила (с размером частиц рутила менее 100 нм) на ВОГ требует дальнейших экспериментов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проделанной работы двумя методами были получены и исследованы композиты ВОГ–TiO₂ (рутил). В основе использованных методов лежит восстановление оксида графена в сверхкритическом изопропанолe.
2. Показано, что при использовании дисперсии заранее приготовленных наночастиц оксидов металла и оксида графена образуются композиты, содержащие микрочастицы рутила на поверхности чешуек графена. Размеры микрочастиц рутила составляют 180 нм, чешуйки графена толщиной 3-5 слоев с латеральным размером до 500 нм.

3. Показано, что можно получить те же композиты в одну стадию (метод one-pot) при введении в реакционную смесь соли металла и оксида графена с последующим восстановлением сверхкритическим изопропанолом.
4. Сверхкритический изопропанол во всех процессах используется как среда проведения реакций и как восстановитель оксида графена.
5. Полученные композиты исследованы методами рентгенофазового анализа, атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грошкова ЮА, Буслаева ЕЮ, Губин СП. Превращение оксида графена в сверхкритических средах. *Известия Академии наук. Сер. хим.*, 2019, 11:2028-2032.
2. Иони ЮВ, Грошкова ЮА, Губин СП, Буслаева ЕЮ. Оксид графена как полимер. *Российский нанотехнологии*, 2020, 15(2):181-187. DOI: 10.1134/S1992722320020119.
3. Грошкова ЮА, Корнилов ДЮ, Ткачев СВ, Губин СП. Влияние ультразвуковой обработки на функциональные группы и латеральный размер чешуек оксида графена. *Российские нанотехнологии*, 2022, 17(3):405-414. DOI: 10.56304/S1992722322030050.
4. Ioni YV, Kraevskii SV, Groshkova YA, Buslaeva EYu. Immobilization of In_2O_3 nanoparticles on the surface of reduced graphene oxide. *Mendeleev Commun.*, 2021, 31(5):718-720. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.09.042.
5. Буслаева ЕЮ, Краевский СВ, Грошкова ЮА, Ткачев СВ, Губин СП. Синтез и исследование наночастиц висмута на графене. *Журнал неорганической химии*, 2020, 65(1):8-15.
6. Ruidiàz-Martínez M, Álvarez MA, López-Ramón MV, Cruz-Quesada G, José Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Hydrothermal Synthesis of rGO-TiO₂ Composites as High-Performance UV Photocatalysts for Ethylparaben Degradation. *Catalysts*, 2020, 10(5):520-575; doi: 10.3390/catal10050520.
7. Shoyiga HO, Martincigh BS, Nyamori VO. Hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide-anatase titania nanocomposites for dual application in organic solar cells. *Int. J. Energy Res.*, 2021, 45:7293-7314; doi: 10.1002/er.6313.
8. Rommozzi E, Zannotti M, Giovannetti R, D'Amato CA, Ferraro S, Minicucci M, Di Cicco RGA. Reduced Graphene Oxide/TiO₂ Nanocomposite: From Synthesis to Characterization for Efficient Visible Light Photocatalytic Applications. *Catalysts*, 2018, 8(12):598; doi: 10.3390/catal8120598.
9. Lambert TN, Chavez CA, Hernandez-Sanchez B, Lu P, Bell NS, Ambrosini A, Friedman T, Boyle TJ, Wheeler DR, Huber DL: Synthesis and characterization of titania-graphene nanocomposites. *J Phys Chem C*, 2009, 113(46):19812-19823.
10. Mahshid S, Askari M, Ghamsari MS. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 189(1-3):296-300. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.01.040.
11. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6):1339-1339; doi: 10.1021/ja01539a017.
12. Ткачев СВ, Буслаева ЕЮ, Наумкин АВ, Котова СА, Лауре ИВ, Губин СП. Графен полученный восстановлением оксида графена. *Неорганические материалы*, 2012, 48(8):909-915.
13. Губин СП, Буслаева ЕЮ. Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*, 2009, 4(4):73-96.

Грошкова Юлия Александровна

с.н.с.

НПО "Графеника"

1/7-8, ул. Пермская, Москва 107143, Россия

E-mail: juliagroshkova@yandex.ru

Краевский Сергей Владимирович

к.х.н.

Фед. науч.-клинич. центр физ.-хим. медицины им. акад. Ю.М. Лопухина

1а, ул. М.Пироговская, Москва 119435, Россия

E-mail: kraevskii@mail.ru

Буслаева Елена Юрьевна

д.х.н.

ИОНХ им Н.С Курнакова РАН

31, Ленинский просп., Москва 119090, Россия

E-mail: buslaeva@igic.ras.ru.