

И.Г. МАСЛЕННИКОВА, В.К. ГОНЧАРУК

Стеклообразование и кристаллизация в системах $ZrF_4-BaF_2-NaPO_3-SnF_2(PbF_2)-ErF_3$

Стеклообразование и кристаллизация в системах $55ZrF_4-(34,5-x)BaF_2-xSnF_2(PbF_2)-10NaPO_3-0,5ErF_3$ ($x = 0-20$ мол.%) исследованы с помощью дифференциально-термического анализа, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что введение дифторидов олова и свинца понижает температуры стеклования и начала кристаллизации, при этом повышает термическую стабильность систем (ΔT). Термическая обработка при температурах в области начала кристаллизации показывает устойчивость к кристаллизации свинецсодержащих стекол. Микроструктура образцов до и после термообработки состоит из наноразмерных частиц, форма которых близка к сферической. При подборе условий образцы могут быть прекурсорами для получения стеклокерамики.

Ключевые слова: фтороцирконатно-фосфатные стекла, дифторид олова, дифторид свинца, ДТА, кристаллизация.

Glass formation and crystallization in systems $ZrF_4-BaF_2-NaPO_3-SnF_2(PbF_2)-ErF_3$. I.G. MASLENNIKOVA¹, V.K. GONCHARUK^{1,2} (¹Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, ²Pacific S.O. Makarov Higher Naval School, Vladivostok).

The methods of differential thermal analysis (DTA), X-ray phase analysis (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) were used to study glass formation and crystallization in $55ZrF_4-(34,5-x)BaF_2-xSnF_2(PbF_2)-10NaPO_3-0,5ErF_3$ ($x = 0-20$ mol.%). It was found that the introduction of tin and lead difluorides lowers the glass transition temperature and crystallization onset, while increasing the thermal stability of the systems (ΔT). Heat treatment at temperatures in the region of the onset of crystallization shows resistance to crystallization of lead-containing glasses. The microstructure of the samples before and after heat treatment consists of nanosized particles whose shape is close to spherical. When selecting conditions, samples can be precursors for producing glass ceramics.

Key words: fluorozirconate-phosphate glasses, tin difluoride, lead difluoride, DTA, crystallization.

Фторсодержащие стекла технологически важны как потенциальные материалы при передаче оптических данных, для сенсорных и лазерных технологий [4, 5, 7]. Наиболее востребованы материалы на основе оксифторидной стеклокерамики, которую получают контролируемой кристаллизацией стекол, активированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [12]. Введение фосфатов позволяет улучшить характеристики стекол: повысить термическую устойчивость, увеличить растворимость ионов РЗЭ, понизить температуру изготовления [8, 13]. Допирование соединениями определенного состава дает возможность получать стекла с новыми функциональными свойствами. Так, добавки

*МАСЛЕННИКОВА Ирина Григорьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ГОНЧАРУК Владимир Кириллович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией оптических материалов (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Тихоокеанское высшее военно-морское училище им. С.О. Макарова, Владивосток). *E-mail: masl@ich.dvo.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0001.

фторидов с высокой анионной проводимостью в кристаллическом состоянии, например SnF_2 , PbF_2 , повышают ионную подвижность и электропроводность в стеклах и твердых растворах [3, 18], которые могут рассматриваться как прекурсоры для анодных литиевых батарей [15]. С целью снижения температуры размягчения и вязкости стекломассы вводят добавки низкоплавких соединений, в частности дифторида олова ($T_{\text{пл.}} = 215 \text{ }^\circ\text{C}$) [9, 10, 19]. Такие составы применяются в качестве компонента уплотнительных стекол для герметизации различных видов электронных устройств [16, 21], наполнителя для улучшения механических, электрических, термических и других свойств полимеров [23, 25]. Низкая температура стеклования (T_g) позволяет смешивать легкоплавкие фосфатные стекла с большинством полимеров и не требует особых условий получения полимерных стеклокомпозитов [17, 22]. На основе фторфосфатных стекол сформировался новый класс – органико-неорганические гибриды [24].

В предыдущих статьях нами было охарактеризовано влияние добавок метафосфата натрия на свойства фторцирконатных систем [2, 14]. Цель данной статьи – исследование влияния добавок фторидов олова и свинца на стеклообразование и кристаллизацию фторцирконатно-фосфатных систем, а также выявление способности полученных образцов к формированию стеклокерамики в процессе контролируемой термообработки.

Экспериментальная часть

Образцы стекол состава $55\text{ZrF}_4 - (34,5 - x)\text{BaF}_2 - x\text{SnF}_2(\text{PbF}_2) - 10\text{NaPO}_3 - 0,5\text{ErF}_3$ ($x = 0-20$ мол.%) получали плавлением смеси исходных реагентов в соответствующих пропорциях. Подготовку реагентов и синтез стекол проводили по методикам, описанным в работах [2, 14].

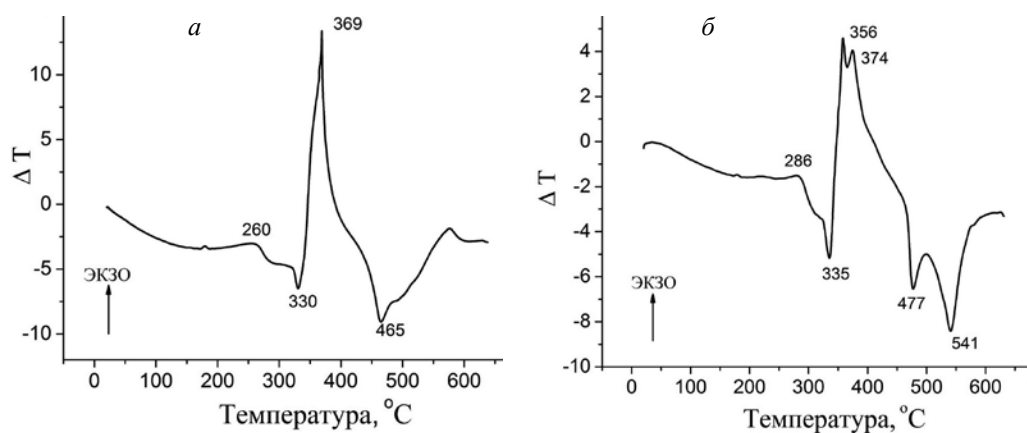
Термические свойства стекол были изучены методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе MOM 1000 (Венгрия), соединенном с компьютером, при скорости нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха в платиновых закрытых тиглях. Навеска измельченного образца составляла $0,6-0,8$ г. Экспериментальная ошибка измерения температуры не превышала $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Состав фаз образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE в CuK_α -излучении.

Микроструктуру стекол исследовали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Libra 200 (Carl Zeiss, Германия). Образцы предварительно измельчали в ацетоне с помощью диспергатора Bandelin Sonopuls HD-2070 (Bandelin, Германия), снабженного клиновидным наконечником MS 73, в режиме: 30 мин, 5 циклов (пульсаций). Затем их наносили с помощью пипетки на покрытую формваром медную сетку и сушили при $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Термообработку образцов проводили в две стадии при температурах, близких к температуре начала кристаллизации (T_x). Отклонение температуры составляло не более $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Режимы термообработки выбирали на основании данных ДТА стекол. С целью снятия внутренних напряжений на первой стадии все пластинки образцов стекол выдерживали 1 ч при температуре, близкой к температуре стеклования (T_g): при 235 или $250 \text{ }^\circ\text{C}$ для олово- и свинецсодержащих стекол соответственно. Затем медленно охлаждали в печи до комнатной температуры. На второй стадии каждую пластинку стекла выдерживали 1–2 ч в нагретой до заданной температуры печи (305 или $325 \text{ }^\circ\text{C}$), быстро извлекали и охлаждали в эксикаторе. Каждый образец стекла подвергался двухступенчатой термообработке только один раз.

Результаты и обсуждение

ДТА-исследования. Синтезированные образцы (табл. 1) бесцветны и прозрачны, за исключением контрольного образца № 5, имеющего слабую опалесценцию. Отсутствие кристаллических фаз подтверждено рентгенофазовым анализом. Термическое поведение



ДТА-кривые стекел составов: $55\text{ZrF}_4\text{-}24,5\text{BaF}_2\text{-}10\text{SnF}_2\text{-}10\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{ErF}_3$ (а), $55\text{ZrF}_4\text{-}29,5\text{BaF}_2\text{-}5\text{PbF}_2\text{-}10\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{ErF}_3$ (б)

исследуемых фторцирконатно-фосфатных стекол сходно с поведением фторцирконатных стекол. Наблюдаемые температуры стеклования (T_g) и кристаллизации (T_c) образцов в системах $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-SnF}_2(\text{PbF}_2)\text{-NaPO}_3\text{-ErF}_3$ приведены в табл. 1. На рисунке показаны типичные ДТА-кривые стекол, характеризующиеся одним или двумя экзотермическими эффектами, соответствующими кристаллизации T_{c1} и T_{c2} , и двумя эндоэффектами, соответствующими плавлению. Данные рентгенофазового анализа образцов, нагретых до температур окончания первого и второго экзотермических эффектов, указывают на кристаллизацию BaZrF_6 ромбической модификации (T_{c1}) с последующим фазовым переходом в моноклинную форму $\alpha\text{-BaZrF}_6$ (T_{c2}).

Таблица 1
Термические характеристики образцов систем $55\text{ZrF}_4\text{-}(34,5 - x)\text{BaF}_2\text{-}x\text{SnF}_2(\text{PbF}_2)\text{-}10\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{ErF}_3$

| № образца | Состав шихты, мол.% | | | | | | Данные ДТА, °C | | | |
|-----------|---------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|----------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| | ZrF ₄ | BaF ₂ | SnF ₂ | PbF ₂ | NaPO ₃ | ErF ₃ | T _g | T _x | T _{c1} (T _{c2}) | ΔT = T _x - T _g |
| 1 | 60 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 300 | 333 | 402 (411) | 33 |
| 2 | 55 | 34,5 | 0 | 0 | 10 | 0,5 | 289 | 338 | 353 (388) | 49 |
| 3 | 55 | 29,5 | 5 | 0 | 10 | 0,5 | 270 | 336 | 374 | 66 |
| 4 | 55 | 24,5 | 10 | 0 | 10 | 0,5 | 260 | 330 | 369 | 70 |
| 5 | 55 | 34,5 | 10 | 0 | 0 | 0,5 | 290 | 328 | 347 | 38 |
| 6 | 55 | 19,5 | 15 | 0 | 10 | 0,5 | 246 | 323 | 351 | 77 |
| 7 | 55 | 14,5 | 20 | 0 | 10 | 0,5 | 223 | 279 | 303 | 56 |
| 8 | 55 | 29,5 | 0 | 5 | 10 | 0,5 | 286 | 335 | 356 (374) | 49 |
| 9 | 55 | 24,5 | 0 | 10 | 10 | 0,5 | 277 | 335 | 351 | 58 |
| 10 | 55 | 19,5 | 0 | 15 | 10 | 0,5 | 266 | 315 | 336 | 49 |
| 11 | 55 | 14,5 | 0 | 20 | 10 | 0,5 | 260 | 311 | 328 | 51 |

Как видно из табл. 1, введение в систему $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaPO}_3$ дифторидов олова или свинца понижает температуры стеклования и кристаллизации образцов. В большей степени понижение отмечается в случае добавок SnF_2 , примерно на 65 °C, тогда как для дифторида свинца – только на 30 °C при тех же концентрациях. При этом устойчивость систем (ΔT) повышается и достигает максимума при значениях концентрации дифторидов 10–15 мол.%.

Ранее было показано [2, 14], что введение метафосфата натрия в простую фторцирконатную систему $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ улучшает стеклообразование и повышает ее устойчивость к кристаллизации (ΔT). Было также сделано предположение о стабилизирующей роли метафосфата натрия.

Согласно критерию возможности стеклообразования [6] фториды, имеющие энергию единичной связи в координационном полиэдре (E_{M-F}), меньшую, чем 55 ккал/моль, относятся к модификаторам и не образуют собственных группировок в стекольной сетке, но в их присутствии происходит ее частичная деполимеризация за счет разрыва мостиковых связей. При значениях $E_{M-F} = 57-72$ ккал/моль фториды относят к группе промежуточных фторидов, или стабилизаторам, которые способствуют структурному беспорядку, увеличивая возможность локального расположения атомов. Энергия единичной связи для PbF_2 и SnF_2 равна 31 и 69 ккал/моль соответственно. Следовательно, дифторид свинца можно считать модификатором сетки стекла, а дифторид олова – промежуточным фторидом.

Однако при расчете энергии единичной связи учитывается координационное число металла. Во фторидных соединениях олово(II) может иметь координационные числа 3, 4, 5 [9]. При координационном числе олова по фтору, равном 3, E_{M-F} составляет 69 ккал/моль, при равном 4 уменьшается до 52 ккал/моль, а при равном 5 – до 41,5 ккал/моль. Отсюда следует, что в составе стекол дифторид олова может вести себя как модификатор либо стабилизатор. В литературе есть сообщения о синтезе фторцирконатно-станнатных стекол, в которых дифторид олова выступает в роли стеклообразователя, например при содержании более 10 мол.% в системе $ZrF_4-SnF_2-BaF_2$ [1]. Таким образом, роль SnF_2 в структуре фторидных стекол остается неоднозначной. В исследуемых нами системах дифторид олова при малых концентрациях выступает, по-видимому, как модификатор сетки стекла, а при концентрациях выше 10–15 мол.% – как стабилизатор. Точный ответ дадут дополнительные ИК- и ЯМР-исследования.

Направленная кристаллизация стекол – один из способов получения стеклокерамики. Введение ионов РЗЭ качественно меняет характер кристаллизации стекла, поскольку они часто служат ее активаторами. Образование нанокристаллов и переход ионов РЗЭ в кристаллическую фазу достигаются с помощью термической обработки стекла. Исходя из данных ДТА были выбраны температурные условия обработки образцов в области температуры стеклования T_g и вблизи температуры начала кристаллизации T_x . Зарождение и рост кристаллических частиц вызывали появление у образцов опалесценции и матовости (табл. 2).

Таблица 2

Данные термообработки стекол в системах $ZrF_4-BaF_2-SnF_2(PbF_2)-NaPO_3-ErF_3$

| Состав шихты, мол.% | | | | | Данные РФА* и вид образца до и после термообработки, °С (ч) | | | |
|---------------------|---------|---------|----------|---------|---|---------|----------------|-------------------------|
| ZF_4 | BaF_2 | SnF_2 | $NaPO_3$ | ErF_3 | исходный | 235 (1) | 325 (1) | 325 (2) |
| 55 | 34,5 | 0 | 10 | 0,5 | П | П | П | О (слабая) $BaZrF_6$ |
| 55 | 29,5 | 5 | 10 | 0,5 | П | П | П | П |
| 55 | 24,5 | 10 | 10 | 0,5 | П | П | П | М $BaZrF_6$ |
| 55 | 34,5 | 10 | 0 | 0,5 | О | М | М | М $BaZrF_6$ |
| 55 | 19,5 | 15 | 10 | 0,5 | П | П | М $BaZrF_6$ | М $BaZrF_6$ |
| ZF_4 | BaF_2 | PbF_2 | $NaPO_3$ | ErF_3 | исходный | 250 (1) | 305 (1) | 305 (2) |
| 55 | 29,5 | 5 | 10 | 0,5 | П | П | П | П |
| 55 | 24,5 | 10 | 10 | 0,5 | П | П | П | П |
| 55 | 19,5 | 15 | 10 | 0,5 | П | П | П | П |
| 55 | 14,5 | 20 | 10 | 0,5 | П | П | М $BaZrF_6$ | М $BaZrF_6$ |

* Образцы рентгеноаморфны, указано начало появления кристаллической фазы $BaZrF_6$.

Примечание. П – прозрачный, М – матовый, О – опалесценция.

Из анализа данных табл. 2 следует, что во всех случаях состав кристаллической фазы соответствует ромбической модификации. Ранее в литературе сообщалось о подобном результате при кристаллизации допированных РЗИ фтороцирконатных стекол разного состава: ZBLAN [11], ZB–ZrO₂:Pr₂O₃ [20], ZB–NaPO₃:ErF₃ [14]. В работах отмечено, что методом РФА допированный ион в составе кристаллической фазы не регистрировался.

Введение дифторидов олова и свинца повышает устойчивость образцов к термообработке. Наибольшее влияние наблюдается для добавок дифторида свинца. Введение более 10 мол.% SnF₂ либо более 15 мол.% PbF₂ ускоряет протекание кристаллизационных процессов, о чем свидетельствует появление опалесценции либо матовости образцов. Необходимо отметить, что контрольный образец, содержащий дифторид олова в отсутствие метафосфата натрия, менее устойчив и быстрее подвергается кристаллизации.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью ПЭМ до термической обработки и 1 ч спустя. Во всех случаях установлено наличие частиц, форма которых близка к сферической. Размеры частиц исходных образцов составляли в основном 4–7 и 8–10 нм для стекол, содержащих 10 мол.% SnF₂ и PbF₂ соответственно. В процессе термообработки наблюдались незначительное укрупнение частиц до 8–10 нм для оловосодержащего образца и снижение размера частиц до 5–7 нм для свинецсодержащего образца. При подборе условий термообработки стекла состава 55ZrF₄–(34,5–x)BaF₂–xPbF₂–10NaPO₃–0,5ErF₃ (x = 5–15 мол.%) могут служить прекурсорами для получения стеклокерамики.

Заключение

Исследовано стеклообразование в системах 55ZrF₄–(34,5–x)BaF₂–xSnF₂(PbF₂)–10NaPO₃–0,5ErF₃ (x = 0–20 мол.%). Установлено, что введение дифторидов олова и свинца понижает температуры стеклования и начала кристаллизации. Наиболее выражен данный эффект в случае добавок SnF₂. Термообработка образцов при температурах в области начала кристаллизации показывает наибольшую устойчивость к кристаллизации свинецсодержащих стекол. Микроструктура образцов до и после термообработки состоит из наноразмерных частиц, форма которых близка к сферической. В исследованных системах при подборе условий термообработки вероятно получение стеклокерамики.

Авторы выражают благодарность к.х.н. н.с. В.Е. Силантьеву (Институт химии ДВО РАН) за ПЭМ-микросъемку образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатьева Л.Н., Стремоусова Е.А., Меркулов Е.Б. Исследование фтороцирконатных стекол, содержащих дифторид олова и трифторид галлия, методом колебательной спектроскопии // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44, № 3. С. 431–436.
2. Масленникова И.Г., Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Гончарук В.К. Влияние добавок NaPO₃ и трифторидов металлов на стеклообразование во фтороцирконатной системе // Вестн. ДВО РАН. 2017. № 6. С. 47–56.
3. Погоренко Ю.В., Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А., Трачевский В.В. Электропроводность твердых растворов гетеровалентного замещения системы (1–x)PbF₂–xYF₃–SnF₂ // Электрохимия. 2016. Т. 52, вып. 4. С. 427–437.
4. Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. Керамический визуализатор двухмикронного лазерного излучения состава ZrF₄–BaF₂–BiF₃, легированного Ho³⁺ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52, № 3. С. 352–355.
5. Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. Преобразование двухмикронного излучения в видимый свет с помощью стекла и керамики на основе ZBLAN: Ho³⁺ и ZBLAN: Ho³⁺ + Yb³⁺ // Физ. хим. стекла. 2016. Т. 42, № 5. С. 627–635.
6. Baldwin C.M., Mackenzie J.D. Fundamental condition for glass formation in fluoride systems // J. Amer. Ceram. Soc. 1979. Vol. 62, N 9/10. P. 537–538.
7. Chen H., Chen F., Wei T., Liu Q., Shen R., Tian Y. Ho³⁺ doped fluorophosphate-glasses sensitized by Yb³⁺ for efficient 2 μm laser applications // Opt. Commun. 2014. Vol. 321. P. 183–188.

8. de Queiroz T.B., Botelho M.B.S., Gonçalves T.S., Dousti M.R., de Camargo A.S.S. New fluorophosphate glasses co-doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} as candidates for generating tunable visible light // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 647. P. 315–321.
9. Denes G., Pannetier J., Lucas J., Le Marouille J.Y. About SnF_2 stannous fluoride. I. Crystallochemistry of $\alpha\text{-SnF}_2$ // *J. Solid State Chem.* 1979. Vol. 30, N 3. P. 335–343.
10. Denes G. About SnF_2 stannous fluoride. VI. Phase transition // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15, N 6. P. 807–819.
11. Fedorov V.D., Sakharov V.V., Provorova A.M., Baskov P.V., Churbanov M.F., Shiryaev V.S., Poulain Ma., Poulain Mi., Boutarfaia A. Kinetics of isothermal crystallization of fluoride glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. Vol. 284. P. 79–84.
12. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // *J. Fluor. Chem.* 2015. Vol. 172. P. 22–50.
13. Gonçalves T.S., dos Santos J.F.M., Sciuti L.F., Catunda T., de Camargo A.S.S. Thermo-optical spectroscopic investigation of new Nd^{3+} -doped fluoro-aluminophosphate glasses // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 732. P. 887–893.
14. Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Kharchenko V.I., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Sarin S.A. A study of the glass formation and crystallization in the mixed fluorozirconate-phosphate systems $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2(\text{SnF}_2)\text{-NaPO}_3$ // *J. Non-Cryst. Solids.* 2016. Vol. 431. P. 118–125.
15. Hayashi A., Konishi T., Tadanaga K., Minami T., Tatsumisago M. Preparation and characterization of $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ glasses as anode materials for lithium secondary batteries // *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. Vol. 345/346. P. 478–483.
16. Hong J., Zhao D., Gao J., He M., Li H., He G. Lead-free low-melting point sealing glass in $\text{SnO-CaO-P}_2\text{O}_5$ system // *J. Non. Cryst. Solids.* 2010. Vol. 356. P. 1400–1403.
17. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Lalayan V.M., Zverev G.A., Goncharuk V.K., Ustinov A.Y., Shaulov A.Y., Berlin A.A., Bouzник V.M. Composite material based on fluoroplast and low melting oxyfluoride glass // *Polym. Eng. Sci.* 2017. Vol. 57, N 6. P. 566–569.
18. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Telin I.A., Polyantsev M.M., Ulihin A.S., Slobodyuk A.B., Goncharuk V.K., Sergienko V.I. Transport properties of solid solutions $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ prepared by solid state techniques // *Solid State Ionics.* 2017. Vol. 302. P. 186–191.
19. MacFarlane D.R., Newman P.J., Downes H. Preparation and properties of glasses based on the $\text{ZrF}_4/\text{SnF}_2$ binary // *J. Non-Cryst. Solids.* 1997. Vol. 213. P. 116–120.
20. Marquesi A.R., Delben J.R.J., Delben A.A.S.T. Glass forming ability and thermal stability of oxyfluoride glasses // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. Vol. 96. P. 403–406.
21. Morena R. Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. Vol. 263. P. 382–387.
22. Sainsbury T., Gnaniah S., Spencer S.J., Mignuzzi S., Belsey N.A., Paton K.R., Satti A. Extreme mechanical reinforcement in graphene oxide based thin-film nanocomposites via covalently tailored nanofiller matrix compatibilization // *Carbon.* 2017. Vol. 114. P. 367–376.
23. Shen B., Zhai W., Tao M., Lu D., Zheng W. Chemical functionalization of graphene oxide toward the tailoring of the interface in polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* 2013. Vol. 77. P. 87–94.
24. Yang J., Liu H.W., Yu H.L., Zou X.X., Jing B., Dai W. Rheological behavior of a novel organic-inorganic hybrid: micro/nano-tin fluorophosphate glass-polycarbonate // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. Vol. 16, N 3. P. 2677–2681.
25. Zhao X., Zhang Q.H., Chen D.J. Enhanced mechanical properties of graphenebased poly(vinyl alcohol) composites // *Macromolecules.* 2010. Vol. 43, N 5. P. 2357–2363.