

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ивановский государственный университет»

На правах рукописи



Столбов Дмитрий Николаевич

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ
ФРАГМЕНТОВ**

1.4.15. Химия твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в НИИ наноматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный университет» (ИвГУ)

Научный руководитель: *Усольцева Надежда Васильевна*
доктор химических наук, профессор
директор НИИ наноматериалов ИвГУ

Официальные оппоненты: *Михаленко Ирина Ивановна*
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Российский университет дружбы народов имени
Патриса Лумумбы"

Гудилин Евгений Алексеевич
доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
профессор
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова»

Ведущая организация: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский университет
"МЭИ"*

Защита состоится 17 октября 2024 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета ИОНХ РАН 01.4.015.94 по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru>

Автореферат разослан «10» сентября 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Разнообразные углеродные наноструктуры (УНС) широко изучаются специалистами различных отраслей науки и, к настоящему времени, нашли свое применение во многих современных технологиях. Среди них особое внимание привлекают графеноподобные наноструктуры, что обусловлено высокими значениями площади их удельной поверхности, тепло- и электропроводности, возможностью гетерозамещения и функционализации поверхности различными атомами и химическими группами. Это открывает широкие перспективы для разработки материалов с улучшенными или новыми свойствами для ресурсосберегающих и экологических технологий, которые являются важнейшими тенденциями нашего времени.

Активные исследования в области гетерозамещенных углеродных наноматериалов начались в 1990-х и с тех пор продолжают развиваться. Они перспективны для использования в различных композитах, микроэлектронике, устройствах накопления энергии, сенсорах, катализаторах, в биомедицине и других областях. Научными группами под руководством проф. Ткачева А.Г. (ТГТУ), д.х.н. Мордковича В.З. (ТИСНУМ), к.х.н. Тарасова Б.П. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), проф. Ракова Э.Г. (РХТУ), проф. Елецкого А.В. (МЭИ), д.х.н. Савилова С.В. (МГУ), проф. З. Шена (НТУ, Сингапур) и многими другими выполнено значительное количество работ по синтезу, характеристике и применению указанных материалов.

Несмотря на значительный объем проведенных исследований, многие аспекты особенностей строения и свойств гетерозамещенных и функционализированных УНС еще предстоит изучить. Так, недостаточно разработаны методы синтеза малослойных графитовых фрагментов (МГФ) и их производных, полученных функционализацией и гетерозамещением, не установлены закономерности «состав – структура – свойства» этих наноматериалов, особенно в процессах, протекающих на границе раздела фаз. Для дальнейшего развития исследований взаимосвязи состава этих наноматериалов со структурой и свойствами, в работе апробированы два фундаментальных химических принципа функционального дизайна углеродных наноструктур: гетерозамещение части углеродных атомов в графеновых слоях, формирующих структуру, а также их ковалентная модификация азот- и кислородсодержащими функциональными

группами. Синтезированные малослойные графитовые фрагменты и их производные были использованы для аналитических исследований влияния их структуры на ряд процессов, протекающих на границе раздела фаз. Полученные результаты представляют несомненный интерес как для фундаментальной науки, так и для практических приложений.

Целью диссертационного исследования является разработка подходов для направленного синтеза гетерозамещенных и поверхностно функционализированных МГФ, а также изучение влияния изменения их состава, структуры и свойств на процессы, протекающие на границах раздела фаз, при использовании в соответствующих композициях.

Для достижения данной цели поставлены следующие **задачи**:

1) для выявления взаимосвязи «состав – структура – свойства» осуществить синтез различных модифицированных гетероатомами и функциональными группами МГФ;

2) комплексом современных экспериментальных методов оценить влияние окислительной функционализации и гетерозамещения на структуру и электронные свойства полученных материалов, при сравнении с ранее выявленными корреляциями для многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ);

3) установить закономерности влияния гетерозамещения и окислительной функционализации МГФ как носителей на размеры и стабилизацию наночастиц металлов кобальта и хрома при исследовании активности и селективности каталитических систем, а также на химические процессы, протекающие на границе раздела фаз «МГФ-производное – металл-катализатор»;

4) оценить влияние замещения атомами азота в структуре МГФ при добавлении их в пластичные смазочные материалы на трибохимические и реологические характеристики получаемых композиций;

5) установить зависимость электрохимических характеристик литий-ионных сборок и процессов на границе раздела фаз «электрод – электролит» от структуры электродного материала на основе замещенных кремнием МГФ.

Научная новизна

1. Впервые синтезированы и комплексно исследованы производные МГФ: функционализированные окислением (О-МГФ, N-МГФ-Ох), гетерозамещенные атомами азота (N-МГФ, NO-МГФ) и кремния (Si-МГФ, PD-Si-МГФ).

2. Впервые установлена взаимосвязь между структурой синтезированных углеродных наноматериалов с их свойствами, влияющими на каталитические, трибохимические и электрохимические процессы, протекающие на границе раздела фаз.

3. С применением темплатного пиролиза двумя способами (объемным и пост-синтетическим) впервые синтезированы МГФ, замещенные атомами кремния, что привело к структурным изменениям и существенно увеличило удельную емкость литий-ионных аккумуляторов на их основе.

Теоретическая и практическая значимость работы. На основе создания и изучения 12-ти каталитических систем, содержащих МГФ и их функционализированные и гетерозамещенные аналоги, выявлены закономерности между функционализацией и активностью/селективностью катализаторов в процессах Фишера-Тропша и окислительного дегидрирования пропана. Изучена стабильность и трансформация азот-содержащих функциональных групп при отжиге и восстановлении каталитических систем с использованием МГФ в качестве носителя. Полученные данные открывают путь к экологичному получению как жидких углеводородов, так и сырья для производства полипропилена, соответственно. Впервые установлено влияние гетерозамещения МГФ атомами азота на трибохимические процессы, протекающие при их использовании в качестве присадок к промышленно выпускаемым и модельным пластичным смазочным материалам (ПСМ). Показано, что такие присадки изменяют реологические свойства смазочных материалов и могут приводить к снижению коэффициента трения в ПСМ по сравнению с базовой смазкой, открывая путь к созданию ПСМ с улучшенными характеристиками. Впервые установлено, что введение кремния в структуру МГФ позволяет достичь удельной емкости в источниках тока более 600 мАч/г, что превосходит результаты для графита и исходных МГФ. Установлено, что в зависимости от локализации атомов кремния изменяется емкость и поведение материала при различных токовых нагрузках. Это позволит конструировать системы хранения энергии с использованием литий-

ионных аккумуляторов в зависимости от задач при их эксплуатации. Выполненные исследования создают основу для дизайна новых полифункциональных углеродных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами.

Методология и методы исследования. Синтез углеродных материалов осуществлялся по оптимизированной автором методике путем химического осаждения из газовой фазы на темплате или катализаторе роста. При исследовании влияния гетерозамещения в углеродных наноструктурах на их структуру и свойства использован комплекс независимых современных инструментальных методов: газовая хроматография, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия комбинационного рассеяния, реометрия, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, рентгенофазовый анализ, гальваностатическое циклирование.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны методы направленного синтеза малослойных графитовых фрагментов с различным набором функциональных групп и степенью замещения гетероатомами.

2. Получены данные по влиянию замещения атомами азота или кремния, а также окислительной функционализации МГФ на структуру и электронные свойства полученных графеноподобных углеродных материалов и выполнено сравнение с ранее выявленными корреляциями для многостенных углеродных нанотрубок.

3. Результаты исследования влияния модификации носителя МГФ (введения азота и окисления) на дисперсность и активность нанесенных наночастиц кобальта и хрома в получаемых каталитических системах.

4. Результаты исследования изменения трибохимических и реологических характеристик в результате введения МГФ и N-МГФ в пластичные смазочные материалы.

5. Влияние структуры электродных материалов на основе замещенных кремнием МГФ на электрохимические характеристики литий-ионных сборок и процессы протекающие при накоплении энергии.

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственных заданий Ивановскому государственному университету (Проекты № FZZM-2020-0006 и

№ FZZM-2023-0009), Грантов РФФИ (Грант № 18-29-19150_мк и Грант № 20-33-90043 Аспиранты), Грант Президента РФ (мк-2144.2020.3).

Степень достоверности и апробация результатов работы. Все экспериментальные данные получены на современном оборудовании, проходящем периодическое тестирование, обеспечивающем надежные и достоверные результаты. Количественные характеристики обработаны статистически. Достоверность результатов работы опирается на выбор комплекса адекватных независимых методов исследований и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных.

Апробация материалов диссертационной работы проведена на Кластере конференций «VI Международная научная конференция по химии и химической технологии» (Иваново, Россия, 2021); на 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level" (Новосибирск, Россия, 2021); на Двенадцатой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, Россия, 2020); на XIII Международной научно-технической конференции «Трибология – машиностроению» (Москва, Россия, 2020); на Международном фестивале «Научно-исследовательская деятельность в классическом университете» (Иваново, Россия, 2020); на II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Троицк, Россия, 2019); на 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” (Москва, Россия, 2018).

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 17 печатных работ, в том числе 8 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК и относящихся к базам WoS и Scopus (Q1 – 3 статьи), патент, глава в монографии и тезисы 7-ми докладов на международных и российских конференциях.

Личный вклад. Автор провел анализ научной и технической литературы по теме диссертационного исследования. Принимал активное участие в разработке задач, в проведении синтеза новых углеродных наноматериалов, исследовании их физико-химических характеристик, в использовании синтезированных наноматериалов для изучения влияния функционализации и гетерозамещения углеродных наноструктур в каталитических системах, в литий-ионных аккумуляторах и в трибохимических

процессах, в обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных, подготовке текстов статей и докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех основных глав, заключения, списка используемых сокращений, списка литературы, содержащего 257 литературных источников. Общий объем диссертации составляет 152 страницы текста и включает 61 рисунок и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи, научная новизна, практическая значимость исследования, положения, выносимые на защиту, представлены данные о личном вкладе автора, достоверности и апробации работы, о публикациях автора по теме диссертации, о структуре и объеме работы.

Глава 1 содержит обзор литературы по теме исследования. Показано разнообразие изучаемых в литературе УНС и способов их модификации. Однако несмотря на проведенные исследования по влиянию на структуру и физико-химические свойства поверхностной функционализации и внедрения гетероатомов в углеродные графеноподобные материалы, из-за большого разнообразия получаемых новых углеродных наноструктур, в частности МГФ, данные работы не дают полного представления о происходящих изменениях и их влиянии в прикладных областях. По результатам обзора сделан вывод о перспективности изучения влияния различных модификаций МГФ на процессы, протекающие на границах раздела фаз в катализе, трибохимии и устройствах хранения энергии.

Глава 2 представляет сведения о реагентах, использованном оборудовании и о комплексе современных инструментальных физико-химических методов исследования изучаемых материалов. Подробно описаны пути темплатного синтеза пиролизом органических прекурсоров МГФ и их производных, содержащих атомы азота, кислорода и кремния (МГФ, N-МГФ, N-МГФ-Ox, O-МГФ, NO-МГФ, Si-МГФ, PD-Si-МГФ). Представлены методики синтеза многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), их окисленных (О-УНТ) и гетерозамещенных (N-УНТ) производных. Описаны методики испытания полученных новых материалов в каталитических, трибохимических и электрохимических процессах.

Глава 3 содержит результаты и обсуждение взаимосвязи «строение – структура – свойство» для всех синтезированных в работе УНС в аспекте влияния вариации их строения и структуры на химические процессы.

Раздел 3.1 посвящен анализу структурно-морфологических характеристик МГФ при окислительной функционализации и допировании гетероатомами азота, а также сравнению данных изменений при аналогичных химических процессах у многостенных УНТ. Нефункционализированные МГФ представляют собой 2D материал и состоят из нескольких (преимущественно 4-6) плоских, загнутых по краям графеновых листов, размером не более 50 нм. На микрофотографии (Рис. 1) представлено искажение слоев МГФ в результате изменения межслоевого расстояния.

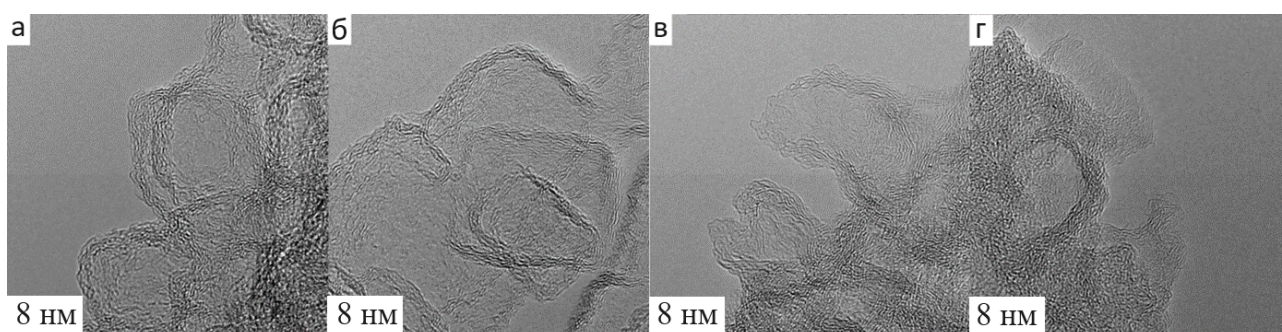


Рисунок 1 – Микрофотографии просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения для: а) МГФ; б) N-МГФ; в) О-МГФ; и г) N-МГФ-Ох

Установлено, что при введении атомов азота на стадии синтеза строение получаемых N-МГФ изменяется несущественно (Рис. 1, б). Окисление МГФ и N-МГФ (Рис. 1, в, г) протекает с одинаковыми изменениями в структуре: происходит деструкция частиц по их краям, а также удаление аморфных и недосформированных частиц с образованием плотных макрочастиц из-за межчастичных взаимодействий на поверхности слоев.

Окисление МУНТ, как видно на изображениях просвечивающего электронного микроскопа (Рис. 2, а, б), сопровождается разрушением поверхностных и дефектных слоев, кроме того, происходит открытие каналов МУНТ и разделение ее на части в наиболее дефектных областях. Введение атомов азота в графеновые слои трубки также приводит к изменению получаемой в процессе синтеза цилиндрической структуры в «бамбукоподобную». В результате, в канале образуются изогнутые перемычки, обеспечивая дополнительное дефектообразование.

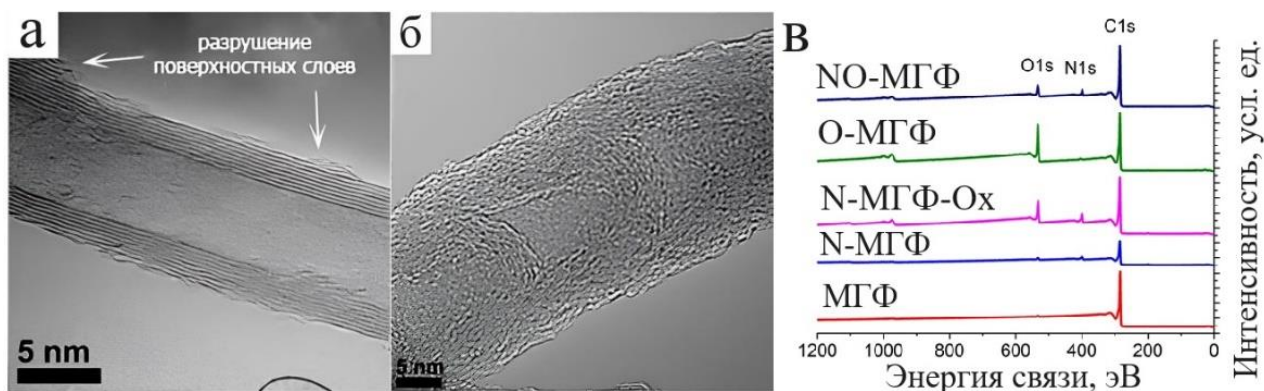


Рисунок 2 – Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения для: а) О-УНТ; б) N-УНТ; и в) спектры РФЭС для МГФ и их аналогов

Данные об удельной площади поверхности и содержании атомов азота и кислорода в МУНТ представлены в Табл. 1. Удельная площадь поверхности в результате окисления и введения атомов азота увеличивается, что объясняется увеличением доступной площади для адсорбции за счет дефектов в структуре. Содержание кислорода для О-УНТ составляет 8 ат. %, а азота в N-УНТ 1,5 ат. %.

Таблица 1. Удельная площадь поверхности по БЭТ и содержание азота и кислорода в образцах УНТ и их аналогов

Образец	$S_{уд}$ (m^2/g)	Кислород (ат. %)	Азот (ат. %)	O/C	N/C
УНТ	192	0,3	0	0,003	0
N-УНТ	270	1,5	1,6	0,015	0,017
О-УНТ	233	8	0,8	0,088	0,009

Содержание элементов и в каких формах находятся атомы азота в различных МГФ определяли с помощью спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, которые представлены на Рис. 2, в. При синтезе N-МГФ (Табл. 2) образуются преимущественно пиридиновый и замещающий типы азота. Соотношение N/C при окислении N-МГФ изменяется не значительно, но увеличивается доля окисленных форм азота. В отличие от МУНТ при введении гетероатомов в структуру МГФ и функционализации поверхности кислород-содержащими группами наблюдается значительное уменьшение удельной площади поверхности и объема пор, обусловленное сильным взаимодействием между функциональными группами углеродных наночастиц и блокировкой большей части пор. Это достигается за счет высокой концентрации функциональных групп и гетероатомов по отношению к атомам углерода в сравнении с МУНТ.

Таблица 2. Содержание элементов, удельная площадь, объем пор МГФ и аналогов

Образец	Элемент, ат. %						N/C *100%	S _{уд.} , м ² /г	V _{пор.} , см ³ /г
	O	N	Тип азота						
			N1	N2	N3	N4			
МГФ	-	-	-	-	-	-	-	1500±150	3,71
N-МГФ	3,3	8,7	2,7	1,8	2,6	1,6	9,8	1040±110	1,01
N-МГФ-Ох	10,0	8,5	2,3	2,6	1,8	1,8	10,4	120±12	0,09
О-МГФ	17,1	0,9	0,0	0,1	0,1	0,7	1,1	54±6	0,08
NO-МГФ	5,8	4,9	1,3	2,0	0,8	0,8	5,5	24±3	0,04

Структурные различия МГФ и МУНТ отражаются в КР спектрах, представленных на Рис. 3, а. Уширение D линии при 1350 см⁻¹ в спектрах производных МГФ делает их похожими на сажу и уголь, а спектры УНТ и их производных близкими к поликристаллическому графиту.

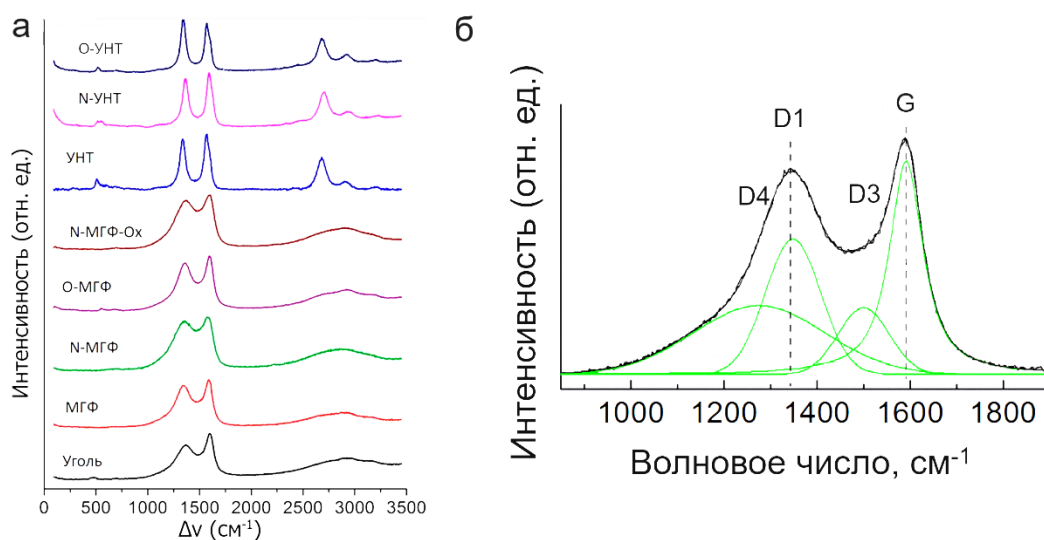


Рисунок 3 – а) спектры КР для МГФ, УНТ и их окисленных и замещенных азотом производных; б) пример разложения области 800-2000 см⁻¹ КР-спектра для МГФ

Для детального анализа изменений дефектности МГФ и их производных область спектров 800-2000 см⁻¹ подвергали математическому разложению на 4 компоненты: линии D1, D3 и D4 описывали функциями Гаусса, а линию G – функцией Псевдо-Войта (Рис. 3, б). Несмотря на то, что КР-спектры графитовых материалов, как правило, описывают функцией Лоренца, в случае МГФ, ввиду их малого размера и разного числа графеновых листов, для описания «дефектных» компонент использовали функции Гаусса. На Рис. 4 представлены результаты обработки КР спектров для МГФ и его аналогов. Так, введение азота в МГФ приводит к искажению углов и длин связей С–С в ароматическом кольце (увеличение S_{D1}/S_G). Увеличение отношения интенсивностей полос G' и G связано с большим количеством введенных атомов азота в структуру

МГФ, что позволяет им образовывать двумерную связь π - π между соседними слоями и частицами. Как следствие – уменьшаются межслоевые расстояния и усиливается агломерация. Окисление МГФ сопровождается удалением наиболее аморфных МГФ (S_{D3}/S_G и S_{D4}/S_G) и образованием плотных агломератов из-за высокой степени их функционализации и сродства функциональных групп друг к другу. При этом общее число краевых атомов углерода остается неизменным, так как окисление в основном протекает по дефектным изогнутым краям частиц.

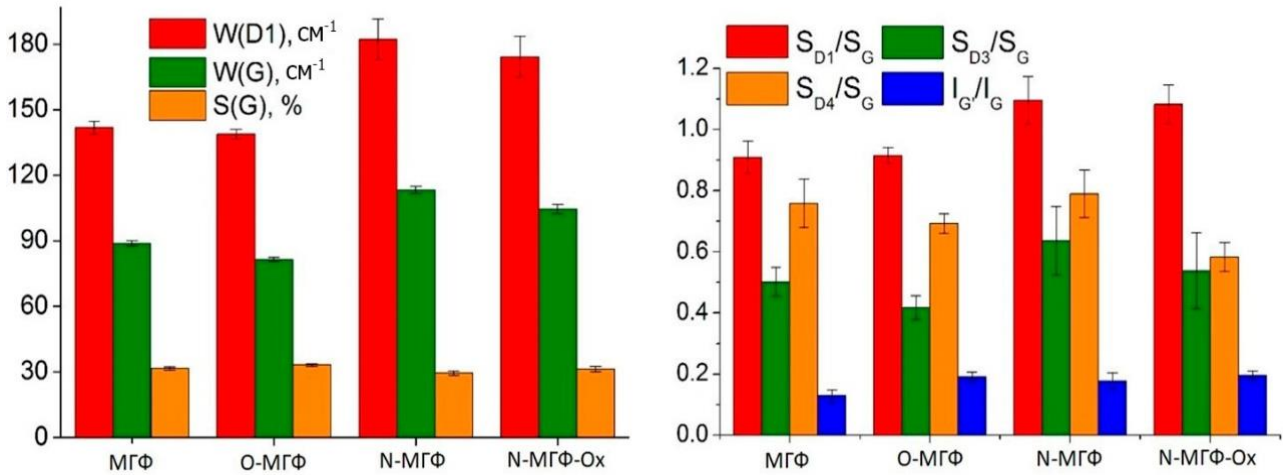


Рисунок 4 – Результат обработки КР-спектров для МГФ, где $W(D1)$ – степень структурированности аморфной части, $W(G)$ – степень структурированности графитовой части, $S(G)$ – доля неповрежденных графитовых кластеров, S_{D1}/S_G – атомы углерода с нарушенной симметрией графитовой ячейки, S_{D3}/S_G – дефекты упаковки и аморфный углерод, S_{D4}/S_G – аморфный углерод, I_G/I_G – межслоевые дефекты

В Разделе 3.2 рассмотрено влияние МГФ и их производных как носителей металлов-катализаторов на границе раздела фаз «углеродный наноматериал – металл-катализатор» на активность и селективность каталитических систем в гетерогенных процессах: Фишера-Тропша (ФТ) и окислительном дегидрировании пропана (ОДП). Использование в качестве носителя немодифицированных МГФ при приготовлении кобальтовых катализаторов ФТ позволяет получить частицы металла размером 20-80 нм. Внедрение атомов азота в структуру МГФ-носителя уменьшает размер частиц металла до 6–20 нм. Наименьшие размеры частицы (менее 4 нм) получаются для каталитической системы на О-МГФ (Рис. 5, а–в). По виду характерных изотерм адсорбции/десорбции катализаторов можно сказать, что они обладают сложной системой пор разного диаметра (Рис. 5, г).

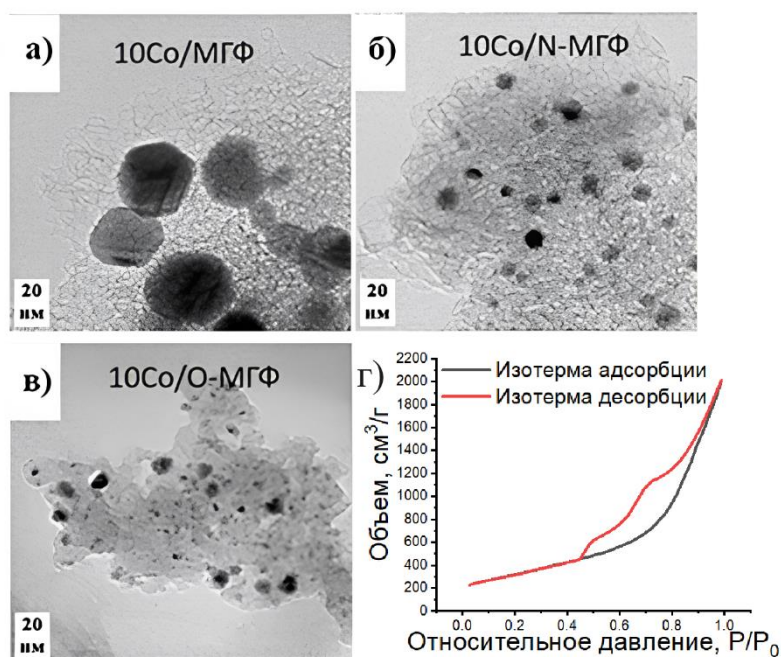


Рисунок 5 – Микрофотографии ПЭМ катализаторов, подвергнутых восстановлению и последующему пассивированию: а) 10Co/МГФ, б) 10Co/N-МГФ, в) 10Co/O-МГФ, г) изотерма адсорбции/десорбции для 10Co/МГФ

Замещение части поверхностных кислород-содержащих функциональных групп на атомы азота методом пост-допирования смещает максимум распределения размеров частиц кобальта в область 8 нм за счет замены кислотных карбоксильных групп на амидные (Рис. 6).

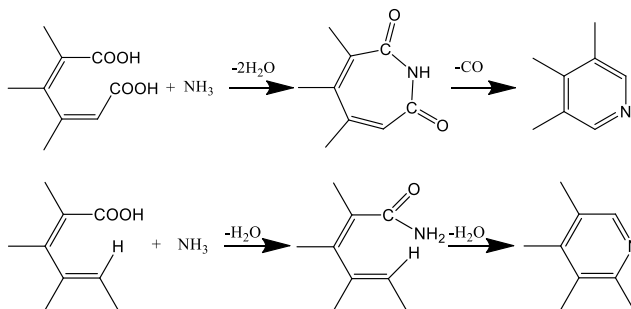


Рисунок 6 – Схема образования азот-содержащих групп пост-допированием

Исследование отожженных катализаторов показало, что азот-содержащих групп на поверхности носителя достаточно для обеспечения равномерного распределения частиц кобальта, формирующихся после пропитки носителей, но их способность стабилизировать эти частицы при нагревании ниже, чем в случае кислород-содержащих групп, что приводит к их спеканию при восстановлении. В результате замещения атома углерода на азот происходит увеличение количества дефектных sp^3 углеродных центров, которые, в соответствии с литературными данными, служат местами для стабилизации металлических частиц на поверхности носителя.

Для подробного исследования эволюции азотосодержащих групп был проведен анализ изменения содержания компонент в N1s-спектрах для катализаторов, носители которых содержат азот (Рис. 7). В образцах на основе носителя N-МГФ относительные содержания компонент в спектрах N1s практически не изменялись. Это связано с тем, что в данном носителе весь азот находится преимущественно в термически стабильных формах – пиридиновой, пиррольной и замещающей. При отжиге в образцах на окисленном (N-МГФ-Ох) и пост-допированном (NO-МГФ) носителях происходят заметные изменения: пиридинозные и амидные группы трансформируются в пиридиновую компоненту. Восстановление катализаторов приводит к частичной трансформации пиридиновых групп в замещающие по причине того, что последние являются наиболее термически устойчивыми формами азота в графеновых материалах.

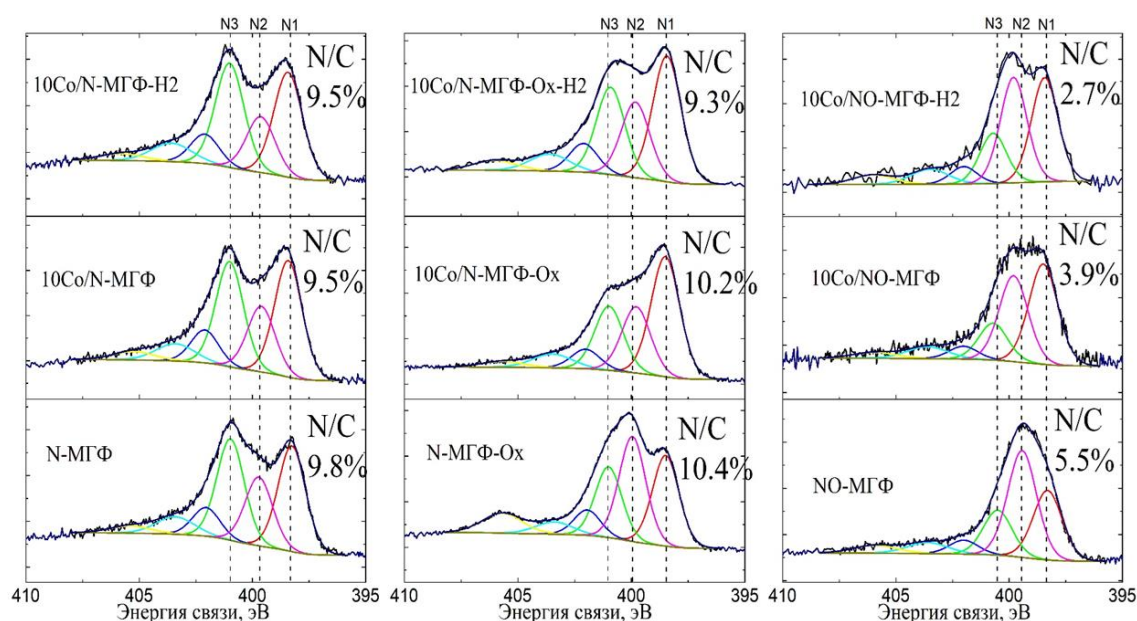


Рисунок 7 – Деконволюция N1s спектров для носителей, отожженных и восстановленных катализаторов

Полученные данные были сопоставлены с активностью и селективностью катализаторов (Табл. 3), обсуждены причины различий. Внедрение гетероатома в структуру МГФ и функционализация поверхности позволяют по сравнению с исходными МГФ увеличить активность катализатора, что связано с большей дефектностью материала, фиксацией металла-катализатора атомами азота и, как следствие, с увеличением дисперсности частиц металла. Показано, что при обработке искровым плазменным спеканием каталитических систем на основе МГФ получают предварительно активированные консолидированные катализаторы, что позволяет исключить этап активации катализатора перед самым каталитическим испытанием.

Таблица 3. Результаты каталитических испытаний кобальтовых катализаторов ФТ (CO:H₂= 1:2, T = 240 °C, P = 20 атм, t = 30 ч)

Катализатор	Конверсия CO, %	Селективность, мольн. %				Активность, моль _{CO} /(моль _{CO} ×с)*10 ³
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	
10Co/МГФ	6,3	13	~	85	2	0,9
10Co/N-МГФ	13,9	28	30	33	9	1,9
10Co/O-МГФ	31,9	48	20	30	2	4,5
10Co/NO-МГФ	3,3	~	~	~	~	0,5
10Co/N-МГФ-Ох	19,0	25	43	25	7	2,7

Примечание: C₂-C₄ – углеводороды с числом атомов С от 2 до 4, C₅₊ – с числом > 5

Таким образом, варьируя структуру МГФ, можно целенаправленно добиваться, например, относительно высокой конверсии СО (31,9 %), используя катализатор 10Co/O-МГФ, или добиваться высокой селективности жидких углеводородов (85 мольн. %, катализатор 10Co/МГФ).

В Разделе 3.3 рассмотрен вклад гетерозамещения азотом в слоях МГФ в трибохимические процессы на границе раздела фаз «металл трибопары – ПСМ с присадкой МГФ/ N-МГФ». Добавление МГФ и N-МГФ в три промышленно выпускаемых ПСМ показало различный эффект влияния (вплоть до противоположного) на значения коэффициента трения. Такая варибельность связана с взаимодействием углеродных наноструктур друг с другом и с иными присадками к базовым смазкам, состав которых зачастую неизвестен. Модельный ПСМ, не содержащий дополнительных присадок (вазелин, ВМ), позволил выявить влияние модифицированных углеродных наноматериалов на изменение коэффициентов трения при различных нагрузках (Табл. 4).

Таблица 4. Изменение коэффициентов трения (в % по отношению к модельному ПСМ ВМ) в диапазоне нагрузок 50-250 Н

	Добавка	Доля МГФ (мас. %)	Изменение коэффициента трения при нагрузке, %				
			50 Н	100 Н	150 Н	200 Н	250 Н
			ВМ	МГФ	0,1	+12,68	-4,42
0,25	+16,22	+0,84			-12,59	-11,26	-12,67
0,5	+3,13	-7,27			-18,38	-14,29	-14,19
1,0	-12,73	-18,00			-25,78	-25,37	-27,07
1,5	-24,00	-15,69			-18,38	-20,00	-24,26
ВМ	N-МГФ	0,1	+4,62	-5,36	-13,38	-8,39	-8,33
		0,25	-6,90	-7,27	-13,38	-12,75	-15,75
		0,5	+1,59	-12,38	-20,15	-15,86	-15,75
		1,0	-21,57	-22,92	-26,77	-19,15	-18,18
		1,5	-6,90	-31,11	-42,48	-34,40	-32,03

Установлено, что наибольшее снижение коэффициента трения (на 42%) наблюдается при добавлении 1,5 мас. % N-МГФ и нагрузке 150 Н.

Реологические исследования в условиях сдвиговых (разрушающих) деформаций дисперсий ВМ с присадками МГФ и N-МГФ показали, что неньютоновский характер течения присущ всем исследованным образцам. При неразрушающих (осцилляционных) тестах модификация структуры МГФ атомами азота (N-МГФ) позволяет достигнуть максимальных значений модуля накопления G' при добавке присадки N-МГФ в количестве в два раза меньшем, чем МГФ, что важно для уменьшения экологической нагрузки. Несмотря на кажущееся, на первый взгляд, различие процессов катализа и трибологии, общими для их оптимизации являются химические реакции, протекающие на границе раздела фаз «металл – углеродная наноструктура». Литературные данные и оригинальные экспериментальные результаты дают основание считать, что при азот-замещении наноматериалов увеличивается количество атомов углерода в структуре с sp^3 -гибридизацией (т.н. дефектов), которые, вероятно, служат местом для фиксации атомов металлов на поверхности углеродных слоев (в случае катализа) и углеродных наночастиц на поверхности металла трибосопряжений (в случае трибологии). В обоих случаях высокая энергия миграции атомов металла (более 0,5 эВ для Co, Cr и Fe) и расстояние до поверхности углеродного слоя менее 2 Å свидетельствуют о высокой удерживающей способности этих углеродных систем. При синтезе самих УНС это приводит к диспергированию катализатора, при реализации каталитических процессов – к препятствию миграции металла на носителе, а при трибохимических испытаниях – к формированию устойчивых углеродных нанопленок на поверхностях металлических трибосопряжений, снижающих коэффициенты трения.

Раздел 3.4 посвящен исследованию зависимости электрохимических характеристик литий-ионных сборок и процессов, протекающих на границе раздела фаз «электрод – электролит», от структуры электродных материалов на основе гетерозамещенных МГФ. Представлены первые экспериментально полученные кремний-замещенные МГФ, синтезированные двумя разными подходами: в одну стадию (Si-МГФ) и в две стадии (PD-Si-МГФ). Показано, что образцы, полученные разными подходами, имеют различную микроструктуру и дефектность (Рис. 8).

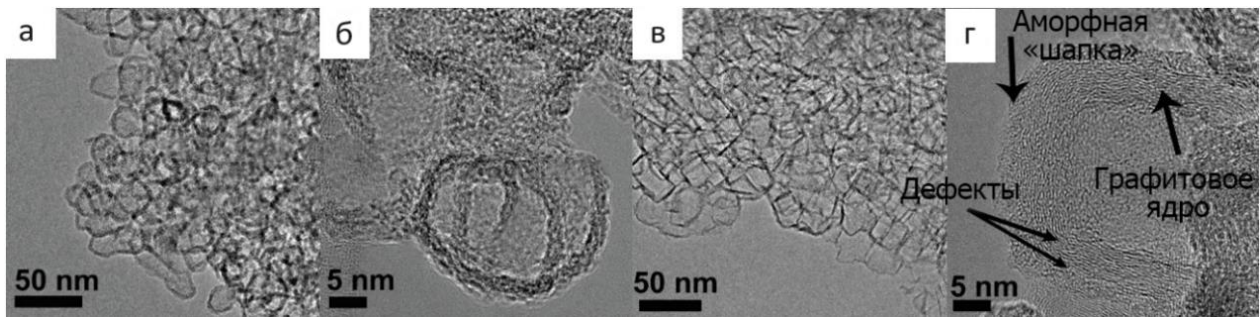


Рисунок 8 – ПЭМ изображения: а-б) Si-МГФ, в-г) PD-Si-МГФ

Методом РФЭС установлено, что содержание кремния составляет 9 % для Si-МГФ и 3,5 % - для PD-Si-МГФ. Кремний в спектрах находится в виде трех компонент: Si-C, SiC_xO_y и Si-O. Наличие связи Si-O объясняется быстрым окислением на воздухе наноразмерных кластеров кремния, образующихся при синтезе. Атомы кремния, локализованные вблизи краев частиц, окисляются на воздухе из-за высокой дефектности кремний-содержащих фрагментов и, следовательно, их высокой реакционной способности с образованием окисленных форм SiC_xO_y. Эта модификация углеродных нанослоев поляризует связи гетероатом – углерод и перераспределяет плотность электронов и зарядов, что приводит к образованию кислотных и основных центров на поверхности вблизи этих связей. Кроме того, из-за большой разницы в атомных радиусах С и Si внедрение последнего сильно искажает поверхность (Рис. 9), нарушает планарность графеновых слоев и, следовательно, влияет на перераспределение зарядов. Замещенная атомами кремния изогнутая поверхность МГФ содержит электронодефицитные центры, что делает их активными в конверсии бутанола-2.

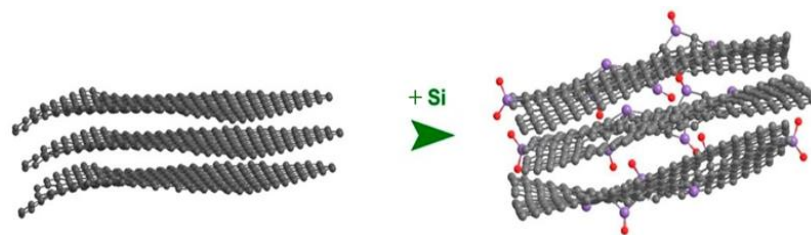


Рисунок 9 – Схема искривления слоев в МГФ после внедрения атомов кремния. Атомы С, Si и О обозначены серым, фиолетовым и красным цветом, соответственно

Форма разрядной кривой, характерной для электрода из Si-МГФ (Рис. 10, а), без плато, соответствует неупорядоченным и турбостратным углеродным структурам, что позволяет рассматривать его как «soft carbon» материал. Форма разрядной кривой и наличие плато для электрода из PD-Si-МГФ типична для слоистых наноматериалов на основе графена.

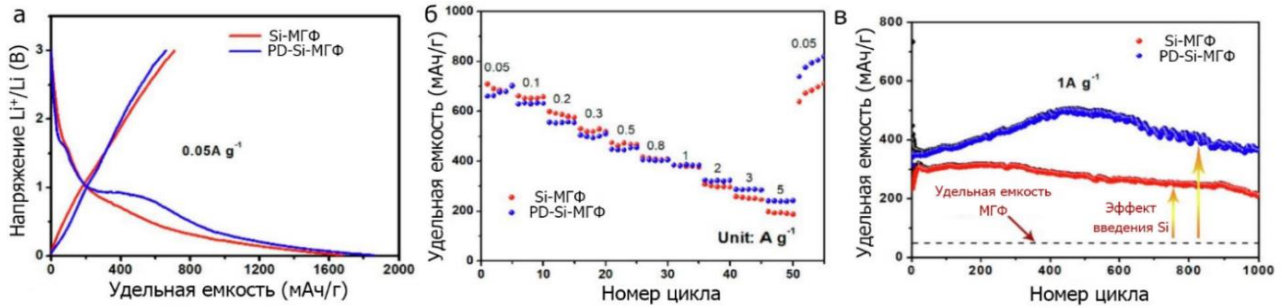
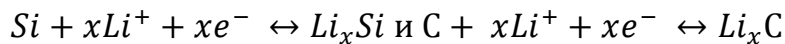


Рисунок 10 – Емкостные характеристики кремний-содержащих МГФ: а) гальваностатические кривые первого заряда/разряда; б) заряд-разряд при токах 0,05–5 А/г; в) циклирование при 1 А/г

Различия в укладке слоев и дефектности в Si-MGF и PD-Si-MGF приводят к разным емкостным показателям этих материалов в зависимости от плотности тока (Рис. 10 б). Так, PD-Si-MGF содержат графитовое ядро и аморфную оболочку, в то время как слои Si-MGF дефектны «равномерно». Таким образом, ядро PD-Si-MGF способствует лучшей электропроводности, что позволяет ему эффективнее сохранять емкость по сравнению с Si-MGF при высоких скоростях заряда-разряда. Ионы лития легко интеркалируются между турбостратными пакетами слоев Si-MGF на границе раздела фаз согласно реакциям:



Однако, невысокая электропроводность материала при высоких скоростях разряда не позволяет реализовать емкостные возможности в полной мере. Увеличение емкости при введении кремния в МГФ объясняется искривлением графеновых слоев в наночастицах, а также различием в электроотрицательности между кремнием и углеродом, что приводит к перераспределению электронной плотности. Основные центры должны усиливать адсорбцию лития, а сами атомы кремния выступают в роли акцепторов электронов за счет наличия вакантных орбиталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получены и комплексно охарактеризованы малослойные графитовые фрагменты вариативного состава: МГФ, О-МГФ, N-МГФ, N-МГФ-О_x, NO-МГФ, Si-MGF, PD-Si-MGF. Методы колебательной и рентгеновской спектроскопии, электронной микроскопии, низкотемпературной азотной порометрии продемонстрировали, что термически контролируемое окисление МГФ приводит к незначительному уменьшению количества дефектов, и, как следствие, к повышению степени их графитизации, а гетерозамещение атомами азота и кремния - увеличивает количество дефектов, превалируя в последнем случае. Выявлено влияние

модификации на состав, структуру и процессы, протекающие на границах раздела фаз: каталитические, трибо- и электрохимические.

2. Эффективными методами варьирования свойств МГФ явились введение в структуры формирующих их графеновых слоев атомов азота и кремния, а также поверхностная функционализация кислородсодержащими группами, что влияет как на кислотно-основные, так и электронные свойства рассматриваемых систем, а также дефектность. Показано, что тип и соотношение функциональных групп на поверхности можно регулировать последовательными синтетическими процессами.

3. Установлены закономерности влияния состава производных МГФ на морфологическую стабильность нанесенных частиц металлов и, как следствие, каталитические процессы. Введенные в графеновые слои атомы азота способствуют равномерному распределению частиц металла по поверхности носителя, а текстурные и структурные изменения носителя значительно влияют на активность, селективность и сопротивление спеканию катализаторов.

4. Показано, что результат введения МГФ и N-МГФ как присадок к пластичным смазочным материалам на границе раздела фаз «металл трибопары – допированный МГФ/N-МГФ пластичный смазочный материал», существенно зависит от типа выбранной базовой смазки и обусловлен возможным взаимодействием нанокремниевых присадок с другими компонентами ПСМ. В модельных ПСМ МГФ приводят к снижению коэффициента трения, что наиболее выражено в случае азотозамещения.

5. В литий-ионных системах хранения энергии оценена зависимость электрохимических характеристик от структуры электродных материалов на основе гетерозамещенных МГФ. На примере Si-МГФ, полученных двумя путями: в процессе синтеза (объемное) или пост-синтетического допирования, впервые показано, что оба материала имеют удельную емкость более 600 мАч/г, что выше значений МГФ и графита, а разница в свойствах проявляется при различных скоростях заряда-разряда электрохимических сборок.

Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты работы позволят расширить номенклатуру доступных производных малослойных графитовых фрагментов для различных практических приложений, в том числе в области катализа, систем сохранения энергии и как присадок для создания новых экологичных смазочных материалов.

Автор чрезвычайно благодарен своему научному руководителю - д.х.н., проф. Усольцевой Н.В. - за огромную помощь и поддержку на всех этапах работы, а также коллективу лаборатории Катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, особенно её заведующему - д.х.н. Савилову С.В. и своему первому руководителю - к.х.н. Черняку С.А. Автор также выражает признательность Программе развития МГУ за возможность использования оборудования ЦКП "Нанохимия и наноматериалы", а также коллективу НИИ наноматериалов ИвГУ за многолетнее содействие в работе. Автор очень благодарен академику РАН Лунину Валерию Васильевичу за понимание и поддержку в период обучения и начала научной работы.

Список публикаций по теме диссертации

1. Shilov, M. A. Influence of Two Types of Few-Layer Graphite Fragments on Viscoelastic Properties of Plastic Lubricants / M. A. Shilov, A. A. Burkov, **D. N. Stolbov**, S. V. Savilov, A. I. Smirnova, N. V. Usol'tseva // Inorganic Materials: Applied Research. – 2023. – Vol. 14. – № 4. – P. 911-920.
2. **Stolbov, D. N.** Silicon-doped graphene nanoflakes with tunable structure: Flexible pyrolytic synthesis and application for lithium-ion batteries / D. N. Stolbov, S. A. Chernyak, A. S. Ivanov, K. I. Maslakov, E. Tveritina, V. Ordonsky, M. Ni, S. V. Savilov, H. Xia // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 592. – P. 153268.
3. **Столбов, Д. Н.** Пиролитический синтез малослойных графитовых фрагментов, допированных азотом и кремнием / Д. Н. Столбов, С. А. Черняк, К. И. Маслаков, Н. Н. Кузнецова, С. В. Савилов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71. – № 4. – С. 680-685.
4. Chernyak, S. A. Chromium catalysts supported on carbon nanotubes and graphene nanoflakes for CO₂-assisted oxidative dehydrogenation of propane / S. A. Chernyak, A. L. Kustov, **D. N. Stolbov**, M. A. Tedeeva, O. Y. Isaikina, K. I. Maslakov, N. V. Usol'tseva, S. V. Savilov // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 578. – P. 152099.

5. Chernyak, S. A. Consolidated Co- and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts supported on jellyfish-like graphene nanoflake framework / S. A. Chernyak, **D. N. Stolbov**, K. I. Maslakov, S. V. Maksimov, R. V. Kazantsev, O. L. Eliseev, D. O. Moskovskikh, S. V. Savirov // *Catalysis Today*. – 2022. – Vols. 397-399. – P. 296-307.
6. Черняк, С. А. Влияние условий синтеза малослойных графитовых фрагментов на их морфологию, структуру и дефектность / С. А. Черняк, **Д. Н. Столбов**, К. И. Маслаков, С. В. Максимов, О. Я. Исайкина, С. В. Савилов // *Журнал Физической Химии*. – 2021. – Т. 95. – № 3. – С. 452-458.
7. Chernyak, S. A. Effect of type and localization of nitrogen in graphene nanoflake support on structure and catalytic performance of Co-based Fischer-Tropsch catalysts / S. A. Chernyak, **D. N. Stolbov**, A. S. Ivanov, S. V. Klokov, T. B. Egorova, K. I. Maslakov, O. L. Eliseev, V. V. Maximov, S. V. Savirov, V. V. Lunin // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 357. – P. 193-202.
8. Chernyak, S. A. N-doping and oxidation of carbon nanotubes and jellyfish-like graphene nanoflakes through the prism of Raman spectroscopy / S. A. Chernyak, A. S. Ivanov, **D. N. Stolbov**, T. B. Egorova, K. I. Maslakov, Z. Shen, V. V. Lunin, S. V. Savirov // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 488. – P. 51-60.
9. **Столбов, Д. Н.** Исследование легированных кремнием малослойных графитовых фрагментов и их применение в литий-ионных аккумуляторах / Д. Н. Столбов, А. С. Викторова, С. А. Черняк, К. И. Маслаков, С. В. Максимов, С. В. Савилов // *Кластер конференций–2021. XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения. Тезисы докладов.»* – Иваново.– 2021. – С. 265
10. **Stolbov, D. N.** New Chromium-Carbon Catalytic Systems for Oxidative Propane Dehydrogenation in Presence of CO₂ / D. N. Stolbov, S. A. Chernyak, A. L. Kustov, N. V. Usoltseva, S. V. Savirov // *Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level : 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstract, ВІС, Novosibirsk*. – 2021. – P. 104-105.
11. **Столбов, Д. Н.** Синтез и структура кремний-замещенных малослойных графитовых фрагментов / Д. Н. Столбов, С. А. Черняк, С. В. Максимов, К. И. Маслаков, С. В. Савилов // *12-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*. Сборник тезисов докладов. – Москва, Троицк. – 2020. – С. 180–181.

- 12. Столбов, Д. Н.** Малослойные графеновые фрагменты и их азотсодержащие аналоги в качестве нанокремниевых присадок для смазочных материалов / Д. Н. Столбов, А. И. Смирнова, А. С. Парфенов, Е. В. Березина, С. В. Максимов, С. В. Савилов, Н. В. Усольцева // Трибология – Машиностроению: Труды XIII Международной научно-технической конференции. – М.: ИМАШ РАН. – 2020. – С. 276-280.
- 13. Столбов, Д. Н.** Малослойный графен и его функционализированный аналог как нанокремниевые присадки в трибологических процессах / Д. Н. Столбов, А. И. Смирнова, А. С. Парфенов, С. В. Савилов, Н. В. Усольцева // Научно-исследовательская деятельность в классическом университете – 2020: Тезисы докладов научных конференций Международного научно-практического фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых – 2020. – С. 134.
- 14. Столбов, Д. Н.** Исследование окисленных и азот-замещенных малослойных графитовых фрагментов методом спектроскопии комбинационного рассеивания / Д. Н. Столбов, С. А. Черняк, А. С. Иванов, Н. В. Усольцева, Т. Б. Егорова, К. И. Маслаков, С. В. Савилов, В. В. Лунин // Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов. Сборник тезисов докладов. – Москва, Троицк.– 2019. – С. 259-260.
- 15. Stolbov, D. N.** Heterosubstituted Graphene Nanoflakes – Novel Supports for Co-Based Fischer-Tropsch Catalysts / D. N. Stolbov, S. A. Chernyak, A. A. Burtsev, E. A. Arkhipova, A. S. Ivanov, K. I. Maslakov, T. B. Egorova, S. V. Savilov, V. V. Lunin // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists : Abstracts. – Moscow. – 2018. – P. 269-270.
- 16. Шилов, М. А.** Углеродные наномодификаторы сдвигового течения пластичных смазочных материалов / М. А. Шилов, А. И. Смирнова, А. А. Бурков, **Д. Н. Столбов**, Т. П. Дьячкова, Н. В. Усольцева // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2023. – 404 с. –Глава 9. – С. 337-369. ISBN 978-5-7807-1432-3.
- 17. Черняк С.А.** Азот-кремний содопированный слоистый углеродный наноматериал и способ его получения /Черняк С.А., **Столбов Д.Н.**, Викторова А.С. Иванов А.С., Савилов С.В. Патент № 2807804, выдан 21.11 2023 г.