

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Усольцева Надежда Васильевна

Москва – 2024

Оглавление

	Стр.
Список сокращений и условных обозначений	5
Введение	6
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1 Углеродные наноматериалы.....	13
1.2 Графен и его производные.....	14
1.3 Модификация структуры графеновых материалов	19
1.4 Применение графеновых структур в катализе.....	27
1.4.1 Процесс Фишера-Тропша	31
1.4.2 Окислительное дегидрирование пропана.....	34
1.4.3 Конверсия алифатических спиртов.....	35
1.5 Применение графеновых структур в электродных материалах устройств хранения энергии.....	37
1.5.1 Суперконденсаторы.....	40
1.5.2 Литиевые аккумуляторы.....	43
1.6 Применение графеновых материалов в трибологии и реологии.....	48
Глава 2. Экспериментальная часть	55
2.1 Материалы и методы исследования.....	55
2.1.1 Реагенты и оборудование.....	55
2.1.2 Методы исследования.....	56
2.2 Синтез и модификация структуры малослойных графитовых фрагментов и углеродных нанотрубок.....	59
2.2.1 Синтез МГФ методом химического осаждения из газовой фазы.....	59

2.2.2	Функционализация МГФ и N-МГФ.....	61
2.2.3	Пост-допирование аммиаком O-МГФ	61
2.2.4	Синтез и функционализация УНТ.....	62
2.2.5	Получение каталитических систем.....	62
2.3	Испытание полученных новых материалов в процессах, протекающих на межфазных границах.....	64
2.3.1	Каталитические испытания.....	64
2.3.2	Электрохимические испытания.....	66
2.3.3	Трибохимические испытания.....	67
Глава 3.	Результаты и обсуждение.....	71
3.1	Анализ структурно-морфологических характеристик малослойных графитовых фрагментов при окислительной функционализации и допировании атомами азота.....	71
3.1.1	Нефункционализированные МГФ и УНТ.....	71
3.1.2	Влияние окислительной функционализации и введения атомов азота в структуру УНТ.....	72
3.1.3	Влияние окислительной функционализации и введения атомов азота в структуру МГФ.....	73
3.2	Влияния МГФ и их аналогов как носителей на активность металлсодержащих каталитических систем.....	82
3.2.1	Кобальтовые катализаторы, нанесенные на различные графеноподобные структуры в процессе Фишера-Тропша...	82
3.2.2	Спеченные кобальтовые и железные катализаторы на O-МГФ в процессе Фишера-Тропша.....	92

3.2.3 Хромовые катализаторы, нанесенные на различные МГФ и УНТ для окислительного дегидрирования пропана.....	98
3.3 Влияние присадок МГФ и N-МГФ на трибохимические и реологические характеристики пластичных смазочных материалов.....	105
3.3.1 Трибологические процессы.....	105
3.3.2 Реологические процессы.....	111
3.4 Допированные кремнием МГФ и их применение в литий-ионных аккумуляторах.....	119
3.4.1 Характеризация кремний-замещенных МГФ.....	119
3.4.2 Безметалльный катализ кремниевых МГФ.....	124
3.4.3 Емкостные характеристики кремниевых МГФ.....	126
Заключение.....	130
Список литературы.....	132

Список сокращений и условных обозначений

ИПС – искровое плазменное спекание

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния

МГФ – малослойные графитовые фрагменты

ОДП – окислительное дегидрирование пропана

ПСМ – промышленно выпускаемые пластичные смазочные материалы

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТПВ – термопрограммируемое восстановление

УНМ – углеродные наноматериалы

УНС – углеродных наноструктур

УНТ – углеродные нанотрубки

СЭМ- сканирующая электронная микроскопия

ФТ – синтез/процесс Фишера-Тропша

GO – оксид графена

rGO – восстановленный оксид графена

GNR – графеновые наноленты

GF – графеновое волокно

SEI – твердый межфазный слой электролита

ВВЕДЕНИЕ

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 [1–3].

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 (O-МГФ, N-МГФ-Ox), 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.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Углеродные наноматериалы

Углерод является одним из основных элементов для возникновения жизни на Земле из-за его способности образовывать стабильные связи между своими атомами, а также с атомами азота, кислорода, серы и др. [4]. Существует множество различных форм углерода, называемых аллотропами. Особый интерес в последние десятилетия вызывают углеродные наноматериалы (УНМ), которые демонстрируют уникальные свойства. За счёт того, что их структуру можно менять в широких пределах, разработаны подходы для синтеза твёрдых и мягких, тепло- и электроизолирующих и проводящих, инертных и реакционно способных УНМ [5–9]. Они находят широкое применение в различных областях науки и технологий, включая устройства накопления энергии, катализ, наномедицину, микроэлектронику и т. д. [4]. Развитие методов инструментального анализа и способов синтеза различных УНМ позволило открыть и исследовать такие синтетические аллотропы, как фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ) и графен, а также предсказать новые материалы [10]. В настоящее время известно более чем 500 различных структур углерода в виде аллотропных модификаций [11]. Такое многообразие материалов с различным строением и свойствами достигается комбинациями гибридизации атомов углерода [12]. Углерод является либо проводником, как в карбинах (sp) и планарных структурах графена и графита (sp^2), либо проявляет свойства диэлектрика, находясь в виде алмаза или алканов (sp^3) [13]. Открытие фуллеренов [14], углеродных нанотрубок [15, 16] и графена [17] добавило к sp^2 -гибридизированным углеродным материалам классификацию по пространственной размерности, кроме того существуют материалы с разным соотношением sp^2/sp^3 атомов. На рисунке 1.1 представлена тройная диаграмма углерода, показывающая его основные структуры в зависимости от гибридизации атомов.

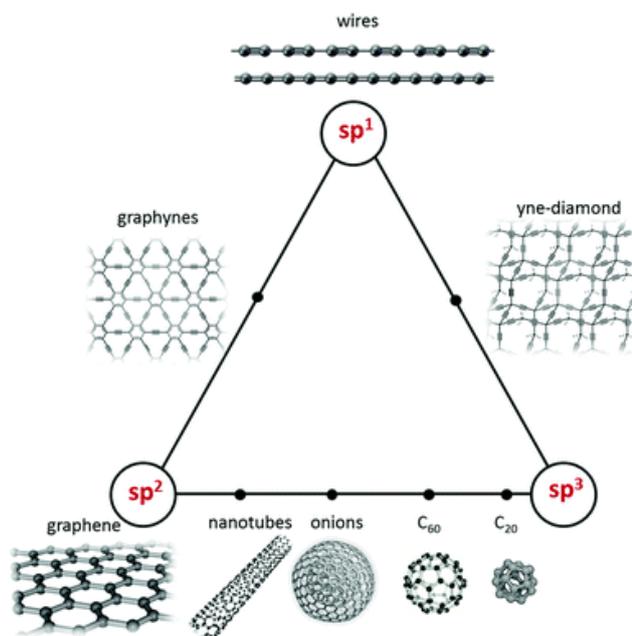


Рисунок 1.1 – Тройная диаграмма углеродных наноструктур [18]

Так как каждый аллотроп может демонстрировать разные электронные и механические свойства при наличии углерода в одной и той же гибридизации, предложено множество других классификаций, взаимно дополняющих друг друга. Одна из них основана на размерности УНМ: представителями нульмерных (0D) УНМ являются луковичеобразные структуры, фуллерены, квантовые точки и наноалмазы. Углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна – распространенные представители 1D-материалов. Графен и углеродные нанопластины имеют размерность 2D. Также выделяют трехмерные структуры, такие как алмаз, графеновые пены и лонсдейлит [19].

1.2 Графен и его производные

В 1859 Б. Броди обнаружил необычные свойства у графита, обработанного сильными кислотами. Позже в 1947 Ф. Уоллес теоретически предсказал возможность существования графена. В 1948 году были получены самые первые изображения отдельных слоев графена с помощью просвечивающего электронного микроскопа. С этого момента начались активные поиски способа получения графена из графита [20]. В 2004 году А. Гейм и К. Новоселов опубликовали фундаментальную работу, в которой

показали возможность получения отдельных графеновых слоёв из графита с помощью липкой ленты [17] и подробно описали физические свойства синтезированного материала.

Графен представляет собой двумерный лист толщиной в один sp^2 -гибридизованный атом углерода. Он имеет большую теоретическую удельную поверхность ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$), высокий модуль Юнга (порядка $1,0 \text{ ТПа}$), значительные теплопроводность ($5000 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), оптическое пропускание ($\sim 97,7 \%$) и электропроводность [21]. Благодаря этому графен и его производные уже демонстрируют различные варианты практических применений: в полевых транзисторах, сенсорах, устройствах преобразования энергии, графен-полимерных нанокompозитах, очистке сточных вод и функциональных мягких композитных материалах [22]. В связи с такой востребованностью число публикаций по графеновой тематике неуклонно растёт каждый год. На рисунке 1.2 показано, что по этой тематике ежегодно публикуются десятки тысяч статей. Уже в 2019 году было опубликовано более тридцати тысяч статей, которые включают в себя сведения как о самом графене, так и о широком спектре наноматериалов на его основе.

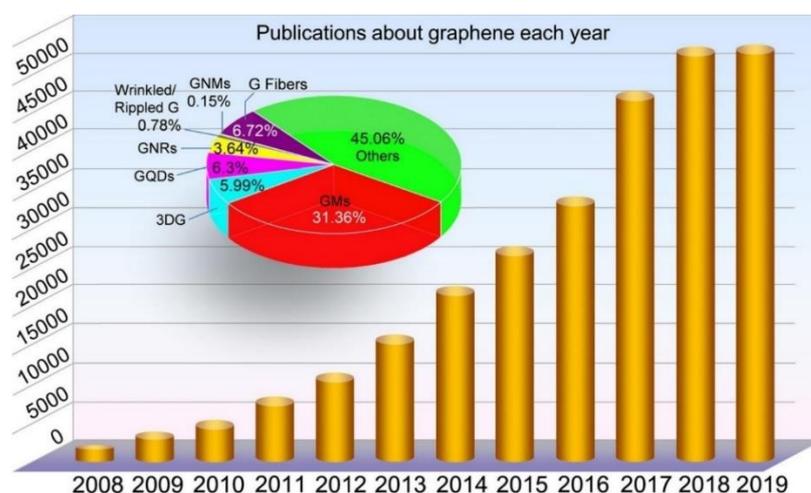


Рисунок 1.2 – Количество статей, посвященных теме «графен», опубликованных за период 2008–2019 г.г. [23]

Графен можно рассматривать как общий термин для целого семейства материалов. Кроме того, по толщине его можно классифицировать как

однослойный, двухслойный и многослойный графен (от 3 до 9 слоев). В случае, когда толщина превышает 10 слоев, данный материал нельзя рассматривать как 2D, его предложили определять как «графитоподобный» [24]. Наиболее часто используемые типы графена это чистый графен, оксид графена (GO) и восстановленный оксид графена (rGO). Оксид графена выделяют из графита, как правило, по методу Хаммера, который заключается в окислении графита путем добавления к нему перманганата калия, серной кислоты и нитрата натрия и впервые был применен в 1958 году [25]. Его микроструктура содержит большое количество атомов кислорода, которые обычно присутствуют в составе гидроксильных и карбоксильных групп. Удалив большую часть кислород-содержащих функциональных групп из GO, можно получить восстановленный оксид графена. Его микроструктура по-прежнему содержит небольшое количество кислорода, но по своим свойствам близка к чистому графену.

В связи с тем, что получение графена в чистом виде затруднено технологически, большая часть исследований в этой области посвящена как раз GO и rGO. Как правило, атомное отношение углерода к кислороду в GO варьируется в пределах от 2 до 3. Чистый графен гидрофобен, но введение кислорода делает его гидрофильным, что способствует смачиванию и диспергированию в полярных растворителях. Из GO и rGO на макроуровне могут быть собраны различные структуры, представленные на рисунке 1.3. Макроскопические 1D- и 2D-структуры не только обладают превосходной механической гибкостью, но также легко функционализируются и имеют высокую электропроводность, что даёт им преимущества над другими материалами при создании легких, гибких и растягиваемых устройств [26]. 3D-материалы обычно обладают иерархической структурой пор, высокими значениями площади поверхности и электропроводности, низкой плотностью, демонстрируя потенциал применения в хранении и преобразовании энергии и в защите окружающей среды.

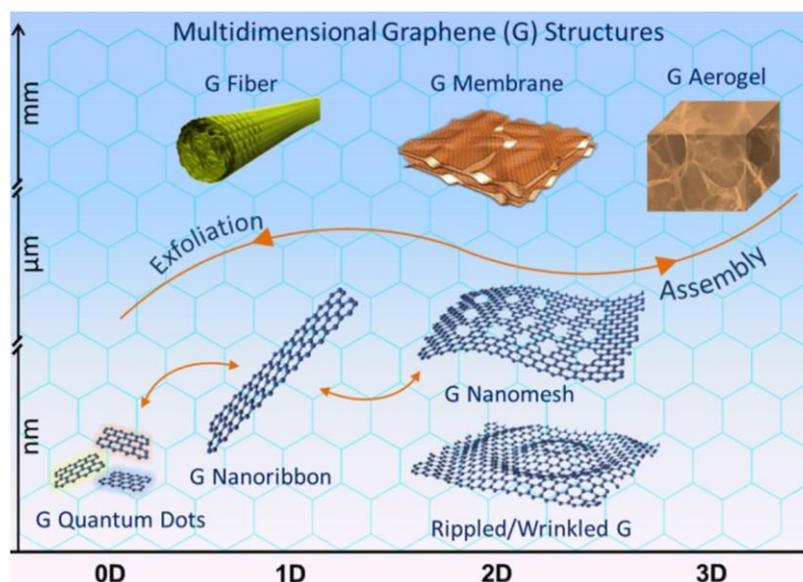


Рисунок 1.3 – Многомерные графеновые структуры [23]

Графеновые квантовые точки (GQD) представляют собой 0D-материалы с ядром из графена. Их поперечный размер составляет несколько нанометров (в основном 1-5 нм), а высота – не более 5 слоёв (порядка 2,5 нм) [27]. В зависимости от метода синтеза GQD проявляют уникальные и варьируемые физико-химические свойства, такие как фотолюминесценция и каталитическая активность. Преимущество GQD над неорганическими квантовыми точками заключается в химической инертности, биосовместимости и низкой токсичности, что открывает возможности для создания на их основе новых фотоэлектрических и каталитических систем, устройств накопления энергии, а также для их биологических применений [28].

Представителями 1D-аллотропов являются УНТ, углеродные нановолокна и графеновые наноленты (GNR) – узкие полоски графена с шириной менее 100 нм, которые могут иметь разную хиральность в зависимости от угла, под которым они разрезаны. Электронные свойства GNR сильно зависят от ширины ленты и угла хиральности [29]. Обнаружено, что размер запрещенной зоны уменьшается с увеличением ширины ленты, то есть имеет обратно пропорциональную зависимость [29].

Графеновое волокно (GF) является макроскопически одномерным ансамблем из графеновых листов, выровненных в одноосном направлении, что

впервые отражено в работе Ху и Гао в 2011 году [30]. GF привлекло широкий интерес к изучению его фундаментальных свойств и применений, особенно в области материалов и устройств для текстильных изделий. Ожидается, что свойства графена придадут GF комбинированные механические, электронные и тепловые свойства. Механические свойства, такие как прочность на разрыв, модуль Юнга и удлинение при разрыве, постепенно улучшались за счет выравнивания графеновых листов вдоль оси волокна, увеличения межслоевого взаимодействия составляющих листов и уменьшения структурных дефектов. Так, предел прочности GF был увеличен со 140 до 650 МПа, а модуль Юнга увеличился с 5,4 до 47 ГПа [31]. Электронные свойства, такие как высокая электропроводность и допустимая токовая нагрузка, являются еще одним важным достоинством для потенциальных применений в гибких и носимых электронных устройствах [32].

Графеновые наносетки, представляют собой структуру графена с периодическим набором “дырок” разного размера и расстояний между ними [33]. Они характеризуется двумя критическими структурными параметрами: «периодичностью», определяемой как межцентровое расстояние между двумя соседними наноотверстиями, и «шириной шейки», определяемой как наименьшее расстояние от края до края отверстия [34]. Контролируемое введение наноразмерных пор в графен делает данный материал перспективным в очистке воды, химическом разделении и секвенировании ДНК [35]. Периодический массив дырок в графене создаёт запрещенную зону, превращая графен в полупроводник.

Для применения графеноподобных материалов зачастую необходимо задавать точные параметры конечного продукта. Одним из наиболее эффективных методов варьирования свойств является их допирование гетероатомами [36]. Благодаря различиям в размерах и электроотрицательностях атома углерода и гетероатомов, введение последних вызывает поляризацию структуры графена и приводит к значительному изменению всех свойств материала [37, 38]. Вместе с тем, это чаще всего

нарушает уникальную структуру графена, создавая дефекты и искривления, что приводит к снижению проводимости внутри слоя. При этом модификация гетероатомами исключительно краёв графеновых листов может изменить поверхностные свойства, или придать каталитическую активность материалу, в значительной степени сохраняя физико-химические свойства исходного графена [39].

1.3 Модификация структуры графеновых материалов

Как указывалось выше, модификация графена функциональными группами и гетероатомами даёт возможность существенно менять физико-химические свойства материала. Чтобы варьировать электронные свойства графена, в его структуру необходимо ввести доноры или акцепторы электронов. Допирование может осуществляться разными способами.

Один из них – замещение атомов углерода на другие атомы непосредственно в процессе синтеза. При этом гетероатомы могут как замещать углерод в узлах графеновой ячейки, так и формировать дефектные фрагменты за счёт их отличного от углерода размера или валентности [40]. Легирующие атомы могут также улучшить структурную однородность материала за счет заполнения пустотных дефектов в графене.

Другим способом модификации графена является химическое легирование без внутреннего изменения структуры C-C связей (или сотовой структуры). Химическое легирование может быть как ковалентным, так и нековалентным модифицированием поверхности. Ковалентно модифицированная поверхность обладает большей стабильностью и обычно также обеспечивает лучшую управляемость и воспроизводимость процедуры модификации, но данный способ может привести к нежелательному изменению электронной подвижности графена. С другой стороны, нековалентная модификация сохраняет внутренние свойства графена с одновременной настройкой электронных свойств материала, но является менее стабильной [41]. Образование ковалентной связи между атомом углерода графена и атакующей

функциональной группой нарушает «бесконечную» ароматичность графенового листа, образуя материалы с интересными свойствами, в том числе реакционной способностью для дальнейшей модификации [42]. Реакции ковалентной модификации могут быть разделены на группы с использованием различных их механизмов, типов заместителя и т.д. Нековалентная модификация основана на взаимодействии электронов посредством π - π -стэкинга (рисунок 1.4), или на Ван-дер-Ваальсовых силах. Очевидное преимущество этого подхода к модификации заключается в сохранении структурных и электрических свойств графена, хотя возможные дальнейшие изменения нековалентно модифицированного графена ограничены по сравнению с ковалентно модифицированными графеновыми поверхностями. Декорирование поверхности графена различными наночастицами можно также отнести к особой группе нековалентно функционализированных материалов [40].

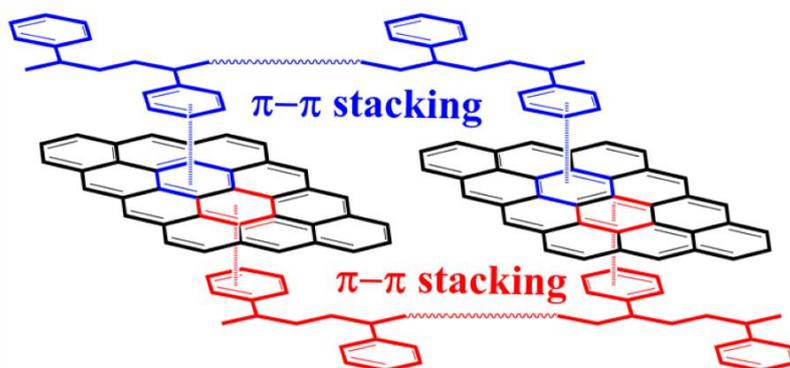


Рисунок 1.4 – Иллюстрация π - π -стекинговых взаимодействий [43]

Окислительная функционализация

Наиболее распространённой методикой модификации графеновых материалов является их окислительная функционализация. В результате её углеродная структура насыщается кислород-содержащими функциональными группами, примеры которых представлены на рисунке 1.5. Наличие их на поверхности открывает путь для дальнейшей функционализации путём

ковалентной сшивки с другими соединениями с образованием новых нанокompозитных материалов.

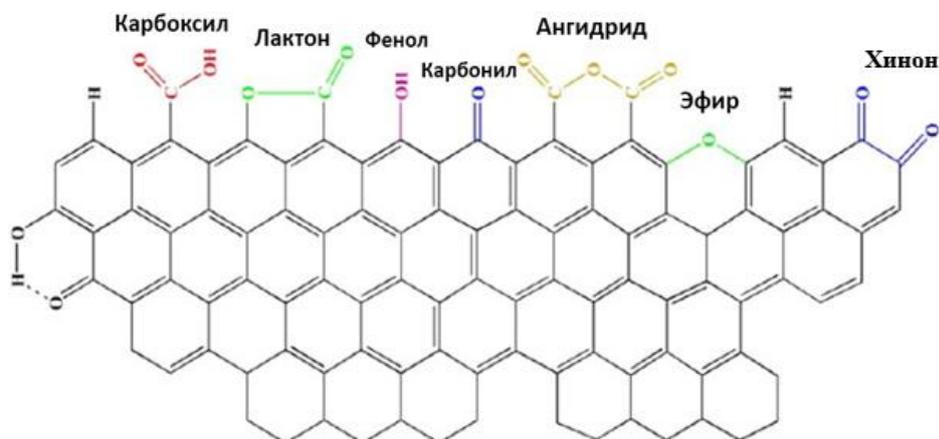


Рисунок 1.5 – Поверхность углеродного материала, содержащая различные кислородсодержащие группы [44]

Удобным и часто используемым методом лабораторного окисления углеродных наноструктур (УНС) является обработка их жидкими окислителями. Для этой цели применяется разнообразие реагентов, включая азотную кислоту, смесь азотной и серной кислот, перманганат калия, дихромат калия, перекись водорода, а также более необычные окислители, такие как оксид рутения, персульфаты и гипохлориты, смесь перекиси водорода и сульфата железа(II) [45]. Процесс окисления обычно происходит при кипячении УНС в течение различного времени и при разной концентрации окислителя. Максимальное количество привитых групп обычно достигается при обработке углеродного материала HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ и KMnO_4 , в результате чего на поверхности формируются преимущественно карбоксильные группы. Перекись водорода и озон являются менее сильными окислителями, причем при использовании перекиси водорода преобладают карбонильные и фенольные группы [46], а при использовании озона – карбоксильные [47]. Среди всех окислителей наилучший баланс между количеством привитых групп, разрушением структуры и продолжительностью обработки обеспечивает жидкая концентрированная азотная кислота. В отличие от $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ и

KMnO_4 , окисление HNO_3 не приводит к образованию сульфо-групп в структуре или соединений марганца.

Другим способом является окисление газообразными реагентами при нагревании. Помимо использования паров кислот, имеются сообщения о применении кислорода. Графит и графен устойчивы к окислению воздухом и кислородом при нормальных условиях [48], и для формирования функциональных групп, как правило, требуется нагрев до $600\text{ }^\circ\text{C}$ и выше [49]. Также опубликованы сведения о возможности мягкого травления графена: в работе [50] продемонстрирована возможность образование пор субнанометрового размера путем травления графена в атмосфере кислорода в течение 5 часов при $220\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$. Другим окислителем может выступать относительно нестабильная молекула озона, которая распадается с образованием атомарного кислорода. Исследования показали, что озон обладает способностью окислять графит, а также однослойный и многослойный графен, в том числе образовывать вакансионные дефекты в базисной плоскости. Авторы работы [51] изучили влияние озона на графеновые нанолиты, полученные термическим расслоением и восстановлением оксида графита. Этот исходный материал, вероятно, имел более неупорядоченную структуру, чем графен, синтезированный методом химического осаждения из паровой фазы. Авторы обнаружили, что после воздействия озона на графеновые нанолиты при температурах от 25 до $80\text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности образовывались различные кислород-содержащие функциональные группы, а толщина листа была равномерно увеличена по сравнению с исходным материалом. Это указывает на равномерное введение функциональных групп кислорода по всему графену. Также имеются сообщения о травлении графенов кислородной и водородной плазмой [52, 53].

Гетерозамещение

Встраивание гетероатомов в структуру графеновых слоёв можно осуществить, если в качестве модификаторов использовать атомы-допанты, близкие к углероду по размеру. Наиболее широко используемыми

легирующими элементами являются азот [54] и бор [55], но также есть сообщения, где допирование проводилось фосфором [56], серой [57] или кремнием [58]. Контролируемое допирование графена должно приводить к модификации его электронных и структурных характеристик. Такая модификация может повлечь возникновение запрещённой зоны в материале, а в зависимости от типа гетероатома графен может приобретать n- или p-проводимость. Поскольку гетероатом нарушает симметрию графена, последний менее термодинамически стабилен, чем недопированный материал. Наличие гетероатомов приводит к электронному и геометрическому напряжению, что вызывает искажение структуры и изменяет углы связи. Термодинамическая нестабильность увеличивается с ростом концентрации примесей [59]. Допирование графена может осуществляться как во время синтеза материала (CVD, пиролиз), так и пост-обработкой функционализированного кислородом графена [60].

Гетерозамещение азотом. Атомы N и C похожи по размеру и структуре, образуют устойчивые связи друг с другом, поэтому модификация азотом наиболее часто упоминается в литературе. За счёт наличия «лишнего» электрона, введение этого гетероатома увеличивает химическую активность поверхности, формируя большое количество разнообразных групп ($-N=C-$, $-CN$, $-NH_2$) [61]. Существуют три основных конфигурации азота в графене: графитовая (или четвертичная), пиридиновая и пиррольная. Из-за одинаковой длины связей C–C (1,42 Å) и C–N (1,41 Å) в пиридиновом и замещающем фрагменте, такие группы оказывают незначительное влияние на структуру графена. Напротив, пиррольный атом N нарушает планарную структуру графена, из-за образования пятичленного цикла. Данные фрагменты могут быть расположены на краю графеновых наноструктур, но также могут присутствовать внутри структуры [62]. Кроме того, на краю листа образуются окисленные формы атома азота ($N=CH-OH$ / $-N-C=O$, $C=N+O-$) и аминокгруппы (рисунок 1.6).

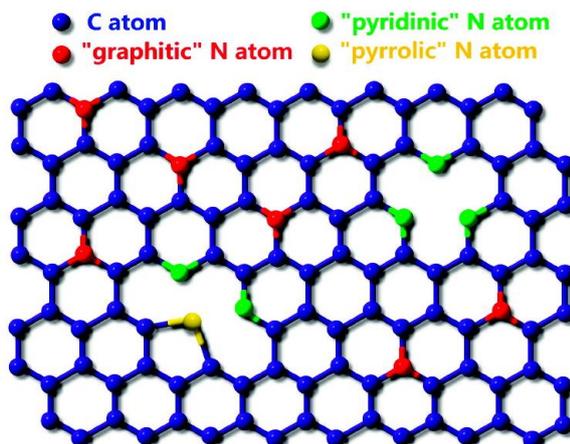


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение легированного атомом азотом графена [63]

Более высокая электроотрицательность N (3,04), по сравнению с C (2,55), создает поляризацию связи, тем самым влияя на электронные, магнитные и оптические свойства графена [64]. N-допирование наделяет графен полупроводниковыми свойствами [65], которые зависят от конфигурации легирования. Для графитового атома азота три валентных электрона образуют три σ -связи с соседними атомами углерода, один электрон участвует в образовании π -связи, а пятый электрон частично участвует в π^* . Каждый графитовый атом азота вносит около 0,5 электрона в π -систему графена, что приводит к возникновению n-проводимости [66]. Пиридиновые, пиррольные и нитриловые группы, напротив, способствуют формированию p-типа проводимости [67].

Гетерозамещение бором. Бор имеет размер, близкий к радиусу углерода, и содержит на один валентный электрон меньше. Свойство бора образовывать sp^2 -тип связи в углеродных решетках приводит к тому, что плоская структура графена, представленная на рисунке 1.7, деформируется незначительно. Однако, присутствует поляризация заряда между соседним атомом углерода и электроно-дефицитным атомом бора [68]. Кроме того, параметры решетки немного изменяются, потому что связь B–C ($\sim 1,50 \text{ \AA}$) длиннее, чем связь C–C (1,40– 1,42 \AA) в чистом графене [69]. Несмотря на это, увеличение длины связи, прочная связь B–C наносит минимальный ущерб превосходным механическим

свойствам графена. С другой стороны, В-легирование значительно снижает теплопроводность графена: уже 0,75 ат.% бора может уменьшить теплопроводность графена более чем на 60 % [70]. Ранние работы по бор-графеновым материалам с использованием расчетов теории функционала плотности показали, что большинство примесей бора существует в виде кластеров бора и карбидов бора, тогда как небольшие количества примесей В могут замещать атомы углерода в решетке графена [71]. Поскольку бор имеет на один валентный электрон меньше, чем углерод, легирование бором приводит к появлению в бор-графенах проводимости р-типа [69].

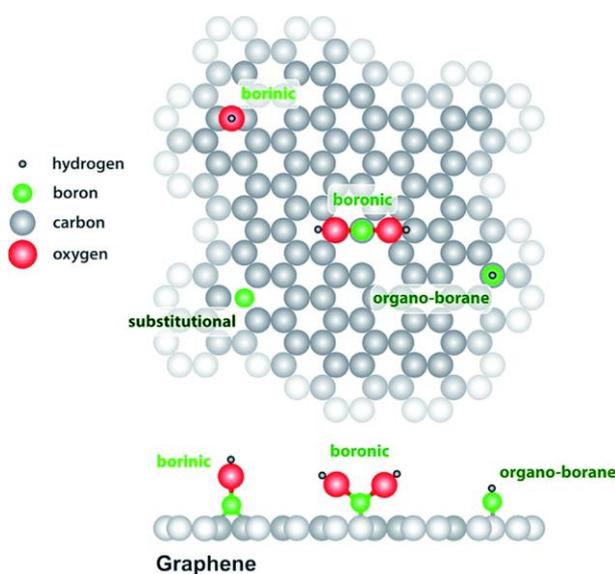


Рисунок 1.7 – Модель бор-графена, показывающая некоторые из наиболее распространенных дефектов, вызванных бором [72]

Гетерозамещение фосфором. Так как радиус атома фосфора больше, чем атома азота или бора, легирование фосфором вызывает значительное структурное искажение УНС. Фосфор образует пирамидальную конфигурацию связи с тремя атомами углерода, преобразуя состояние углерода из sp^2 в sp^3 -гибридизированное. При этом происходит увеличение длины связи С–Р на 24,6 % по сравнению со связью С–С, так как гетероатом выступает из плоскости графена на 1,33 Å [73], (рисунок 1.8).

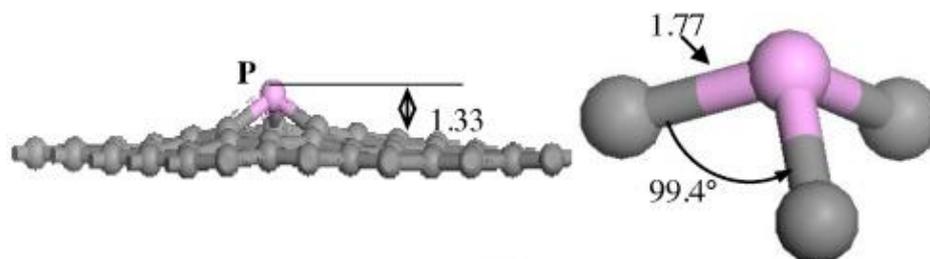


Рисунок 1.8 – Оптимизированная геометрическая структура графена, легированного атомом фосфора [73]

В отличие от атомов N, электроотрицательность атома P близка к значению электроотрицательности атомов B и значительно ниже, чем у атома C. Вследствие этого полярность связи C–P противоположна полярности связи C–N. Кроме того, по сравнению с легированием атомами N, отдельные эффекты легирования атомами P могут также возникать из-за дополнительной орбитали у атома P. Фосфор может вносить 0,2 электрона в решетку графена [73], что меньше, чем азот. Однако на практике показано, что допированный фосфором графен демонстрирует более высокую подвижность электронов p-типа по сравнению с легированным азотом. Подобное расхождение объясняется тем, что эффект от графитового атома N частично нейтрализуется сосуществующими электроноакцепторными пиридиновыми и пиррольными группировками, содержащими атомы азота [74].

Гетерозамещение серой По сравнению с легированием азотом, S-допированный графен относительно сложно синтезировать, так как трудно образовать связь C–S. Сера имеет те же функциональные группировки, что и кислород: C–S–C, C–SO_x–C (x = 2,3,4) и C–SH [75]. Атомный радиус S больше, чем у C, а связь C–S на 25 % длиннее, чем связь C–C. Однако атомы S и C показывают схожую электроотрицательность, а связь C–S не обеспечивает значительного переноса заряда [76]. Несовпадение крайних орбиталей S и C вызывает неоднородное распределение спиновой плотности на S-легированном графене, что, следовательно, наделяет графен каталитическими свойствами, полезными для многих приложений, например, для реакции восстановления кислорода [77].

Гетерозамещение кремнием. Хотя кремний является элементом той же группы, что и углерод, он менее изучен в качестве легирующей примеси графена по сравнению с атомами N или B. Кремний выступает из графеновой плоскости из-за большой длины связи Si–C (1.76 Å) по сравнению со связью C–C (1,41 Å). Такое отклонение от идеальной плоскости приводит к появлению кривизны структуры и дефектов в слоях Si-графена, (Рис.1.9). Моделирование структуры показало, что такие искривления способствуют, например, адсорбции молекул кислорода и активизации процессов восстановления кислорода [78]. Из-за высокой стабильности связи Si–O, до 2010 года не было сообщений об экспериментальных работах по синтезу кремний-допированных графеноподобных материалов [79]. Первая работа, где доказано, что кремний встроен в структуру графена, была опубликована в 2014 Лв с соавторами [80]. Данные элементного анализа показали, что кремний связан с углеродом в виде одиночного атома кремния, или небольших кластеров с концентрацией 1,75 ат. %. После 2014 было опубликовано еще несколько экспериментальных работ по Si-допированному графену, где максимальная концентрация кремния достигает ~4,5 ат. % [59].

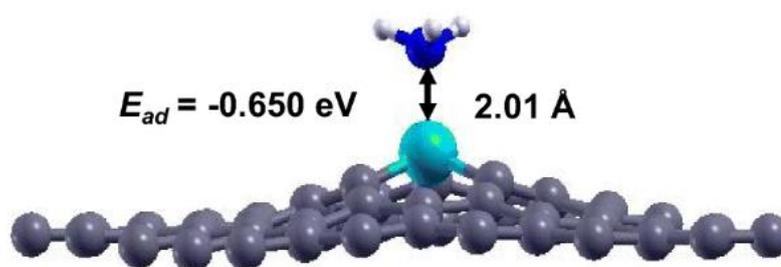


Рисунок 1.9 – Оптимизированная элементарная ячейка для графена, допированного кремнием [81]

1.4 Применение графеновых структур в катализе

В гетерогенном и гомогенном катализах в настоящее время преобладает использование различных солей и комплексов, или материалов, содержащих переходные и, нередко, благородные металлы. Для рационализации использования ресурсов и снижения итоговой стоимости продукции

существует интерес в замене катализаторов, содержащих драгоценные металлы, на другие, более экономичные. Поиск альтернатив привел к изучению каталитической активности таких металлов, как Fe, Ni, Cu и др., а также к развитию концепции карбокатализа [82]. Карбокатализ – направление, где в качестве катализаторов используют материалы, состоящие исключительно, или преимущественно, из атомов углерода [83]. В отличие от органокатализа, при котором четко определенные органические молекулы используются для ускорения химического превращения, карбокатализ основан на материалах, не имеющих точной молекулярной структуры, и значительно более сложных, чем молекулы. Первая статья, в которой было показано, что непосредственно углерод являлся катализатором, была опубликована примерно сто лет тому назад Е. К. Ридилом и В. М. Райтом. Авторы сообщили, что древесный уголь может катализировать аэробное окисление щавелевой кислоты [84].

Благодаря таким преимуществам углеродных материалов, как низкая стоимость, легкая доступность, хорошая биосовместимость, высокая устойчивость к кислотам и основаниям, настраиваемые физико-химические свойства и высокая термическая стабильность, карбокатализ привлек огромное внимание исследователей [85–87]. Более того, он позволяет избежать вторичного загрязнения окружающей среды, что является одним из недостатков традиционного катализа на основе металлов [88]. Быстрое развитие наноматериалов в течение последних десятилетий, особенно возможность допировать различными гетероатомами и создавать дефекты в графеновых материалах, привело к взрывному развитию безметалльных катализаторов. И хотя для применения в микроэлектронике, как правило, предварительным условием является высокопроводящий и бездефектный графен [89], стало очевидно, что для других типов применений, особенно в качестве катализаторов, наличие дефектов может быть весьма полезным [90]. В настоящее время карбокатализ стал важным направлением электрокатализа, фотокатализа и термокатализа.

Еще одним способом применения углеродных материалов в катализе является их использование в роли носителей катализаторов [91–93]. УНТ и графен обладают такими основными плюсами носителей как:

- 1) высокая чистота материала, которая позволяет избежать самоотравления,
- 2) мезопористая природа носителей, которая может представлять интерес для жидкофазных реакций, тем самым ограничивая массоперенос,
- 3) высокая теплопроводность, ограничивающая локальный перегрев, который мог повредить катализатор,
- 4) их четко определенная и настраиваемая структура,
- 5) разнообразный химический состав их поверхности, который открывает многочисленные возможности для адсорбции и диспергирования активной фазы,
- 6) специфические взаимодействия металл-носитель из-за высокой электропроводности носителя и настраиваемой ориентации графеновых слоев, которые могут напрямую влиять на каталитическую активность и селективность [94].

По сравнению с классическими углеродными носителями, такими как активированный уголь и технический углерод, использование наноструктурированных углеродных материалов в качестве носителя предпочтительнее из-за их уникальной мезопористой структуры без микропор, что обеспечивает легкий перенос массы и предотвращает закоксовывание за счет блокировки микропор реагентами.

Кроме того, газофазные каталитические реакции протекают в основном при высокой температуре и во многих случаях также при высоком давлении (например, в реакциях синтеза аммиака), вследствие чего при выборе носителя очень важными параметрами являются термическая и химическая стабильность [95]. Для стабильности нанесенных наночастиц необходимо подходящее взаимодействие металл — носитель, чтобы препятствовать их спеканию при высокой температуре в окислительных или восстановительных условиях. В этом случае важно понимание механизма адсорбции и взаимодействия между адсорбированными частицами и поверхностью углерода. Были проведены теоретические исследования стабильных конфигураций атомов металлов на графене, внедрения переходных металлов в структуру и переноса заряда между

графеном и наночастицей. Авторы работы [96] обнаружили, что центры «Н» (позиция в центре гексагона) представленные на рисунке 1.10, наиболее подходят для адсорбции атомов Sc, Ti, V, Fe, Co и Ni, в то время как центры «В» (позиция в центре прямой, соединяющей ближайшие атомы углерода в графене) или «Т» (позиция над атомом углерода) являются наиболее благоприятными для адсорбции атомов переходных металлов с заполненной или почти заполненной d-оболочкой (Cu, Pd и Pt). Значение энергии адсорбции может указывать на природу связи между атомами металлов и поверхностью графена. По полученным данным адсорбция Au, Ag, и Cu носит характер физической адсорбции, в то время как для Co, Ni, Pt и Pd характерна хемосорбция.

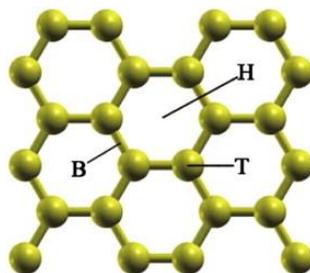


Рисунок 1.10 – Адсорбционные центры в графене [96]

Другие авторы в работе [97] изучали энергии адсорбции и миграции для различных разновидностей атомов от водорода до висмута над графеновым листом. Для элементов переходных металлов наиболее часто стабильным центром является «Н», за исключением Cu, Pd, Pt, у которых стабильным центром является «В», и Ag или Au - с центром «Т». Для неметаллических элементов наиболее стабильной является позиция «В», а для атомов H, F, Cl, Br и I наиболее стабильным центром адсорбции является «Т». В случае, когда энергия адсорбции атома мала, предпочтения в адсорбционном центре нет. Такие элементы, как Co, Fe, Mn, Cr и V обладают энергией миграции более 0,5 эВ и длиной связи менее 2 Å, что свидетельствует об их высокой стабильности на адсорбционном центре [98].

Рассмотрим четыре каталитических процесса, где углеродные материалы используются как в качестве носителя, так и карбокатализатора.

1.4.1 Процесс Фишера-Тропша

Природный газ, уголь и биомасса могут быть преобразованы в синтез-газ посредством газификации и риформинга, а затем синтез-газ может быть преобразован в низшие олефины, бензин, дизельное топливо, воск, оксигенаты, α -олефины и другие химические вещества посредством синтеза Фишера-Тропша (ФТ). Схематически данный процесс представлен на рисунке 1.11. Катализатор в процессе ФТ играет важную роль в преобразовании синтез-газа [99]. Наиболее подходящими катализаторами являются переходные металлы группы VIII, так как они могут диссоциативно адсорбировать H_2 и CO [100]. Так, в работе [101] проводится сравнение ряда металлов и их активности $Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir$, при этом только первые четыре имеют требуемую активность в синтезе ФТ для коммерческого применения [102]. Кобальтовый катализатор ФТ на носителе является предпочтительным коммерческим катализатором по сравнению с железом из-за его низкой активности по сдвигу воды и газа, высокой селективности по длинноцепочечным углеводородам и высокой стабильности [103]. Как микроструктура, так и характеристики кобальтовых катализаторов зависят от носителя [104]. Основной функцией последнего является диспергирование и получение стабильных наночастиц кобальта после восстановления, а также время реакции. Варьирование пористости материала позволяет регулировать размеры получаемых частиц, кроме того, это влияет на диффузию реагентов к металлу и десорбцию продуктов. Катализаторы на основе кобальта, нанесенные на классические промышленные оксидные носители, например Al_2O_3 или SiO_2 , из-за сильного взаимодействия образуют трудно восстанавливаемые шпинели, что снижает общую активность [105]. Синтез ФТ является экзотермической реакцией. Подложка катализатора также рассеивает тепло, выделяемое реакцией, и влияет на градиент температуры в реакторах с неподвижным слоем.

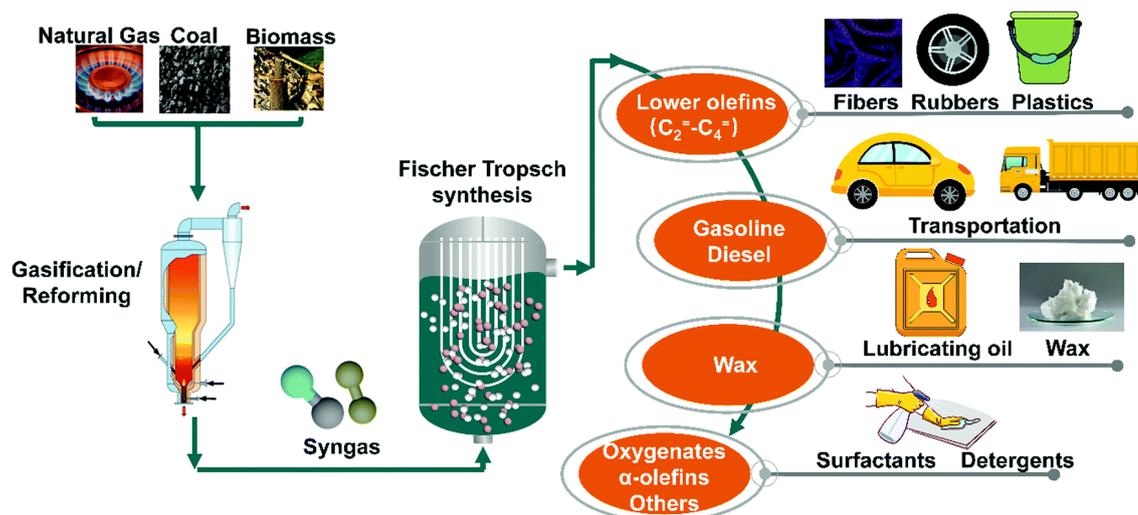


Рисунок 1.11 – Схематическая иллюстрация общего процесса Фишера-Тропша [106]

Всеми требуемыми свойствами обладают углеродные материалы. Их уникальные свойства, такие как регулируемая площадь поверхности, настраиваемый химический состав поверхности, подходят для разработки их применения в качестве каталитических носителей для процесса ФТ [107]. Графен также характеризуется высокой удельной площадью поверхности, теплопроводностью, химической инертностью, что делает его подходящим для применения в качестве носителя катализатора. Однако для оптимизации взаимодействия с наночастицами металла необходимо варьировать гидрофобность и инертность носителя [108]. Одним из способов улучшения свойств носителя является его предварительная кислотная обработка. Так, авторы работы [109] приготовили кобальтовые катализаторы на графеновых нанол листах и УНТ после обработки 30% HNO₃, в результате после 480 часов размер наночастиц на графеновых нанол листах увеличился на 0,8 нм, а на УНТ на 2 нм. В другой работе [110] авторы исследовали влияние обработки графена различными концентрациями азотной кислоты: на рисунке 1.12 представлено протекание процесса конверсии СО с течением времени реакции.

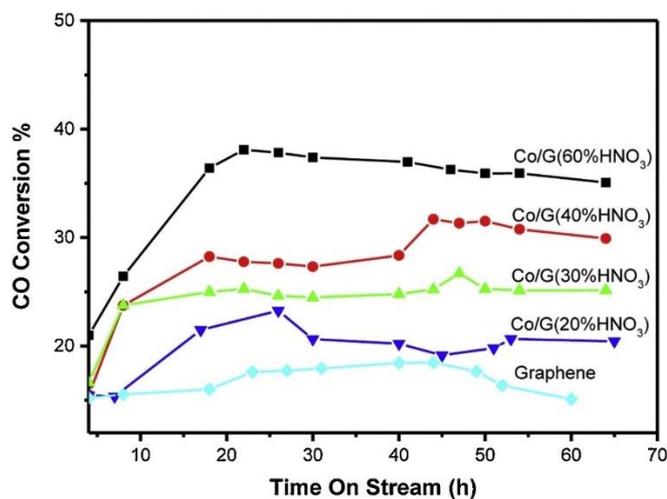


Рисунок 1.12 – Конверсия CO в длительном испытании [110]

И хотя количество кислород-содержащих групп слабо изменялось при увеличении концентрации кислоты, размер частиц кобальта уменьшался, что способствовало диспергированию активного металла на поверхности носителя. Предположительно, содержание кислород-содержащих групп мало влияет на характеристики катализатора. Но увеличение концентрации азотной кислоты повышало количество дефектов на поверхности и оказывало влияние как на степень графитизации углерода, так и на размер получаемых наночастиц.

В работе [111] авторы исследовали влияние функциональных групп, содержащих азот на поверхности графена. Для этого подготовленный графен при нагреве обрабатывали аммиаком. В результате функционализации наблюдалось увеличение количества дефектных sp^3 центров, которые служат местами для фиксации металлических частиц на поверхности. Наночастицы кобальта были более однородны на функционализированном графене и демонстрировали лучшую дисперсию по сравнению с исходным носителем (рисунок 1.13). Вследствие этого активность катализатора и конверсия CO увеличивается. Также увеличивается селективность по метану и уменьшается по C_{5+} фракции, что коррелирует с тем, что более крупные частицы кобальта более селективны по отношению к углеводородам с более высокой молекулярной массой, а более мелкие частицы – по отношению к метану.

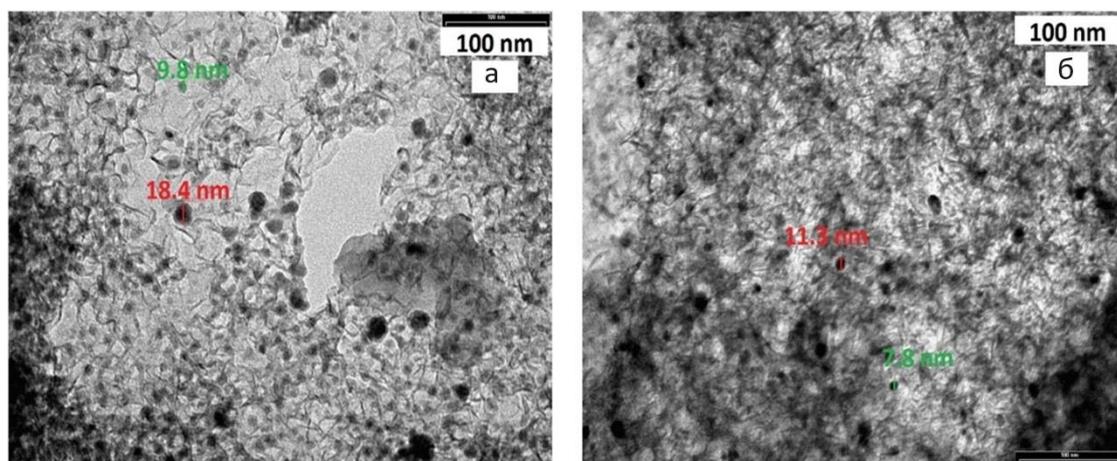


Рисунок 1.13 – ПЭМ-изображение катализаторов на исходном (а) и функционализированном (б) графене [111]

1.4.2 Окислительное дегидрирование пропана

В промышленном производстве органических низкомолекулярных соединений и полимеров в качестве исходного сырья широко применяются легкие олефины, такие как этилен и пропилен, а их годовое производство составляет 160 и 110 мегатонн, соответственно [112]. В настоящее время основным способом его производства в промышленности является паровой или термический крекинг нефтяного сырья [113]. Недостатками данных процессов являются термодинамическое ограничение, высокие энергозатраты и деактивация катализаторов коксом [114].

Прямое дегидрирование пропана по сравнению с упомянутой выше технологией является более привлекательным для целевого производства олефинов. Данный процесс может протекать как без окислителя, так и в присутствии окислителя, как правило кислорода [115]. Окислительный путь более предпочтителен из-за постоянной регенерации активных центров. Использование такого мягкого окислителя, как CO_2 , имеет ряд преимуществ: будучи более мягким, он позволяет избежать сжигания ценных углеводородов [116], он является менее опасным в сравнении с SO_2 и N_2O и увеличивает селективность за счет отравления неизбирательных участков катализатора, ответственных за образование побочных продуктов [117]. Кроме того, с экологической точки зрения его применение дает возможность утилизировать

излишний CO_2 из атмосферы [118]. Схематически путь окислительного дегидрирования пропана представлен на рисунке 1.14.

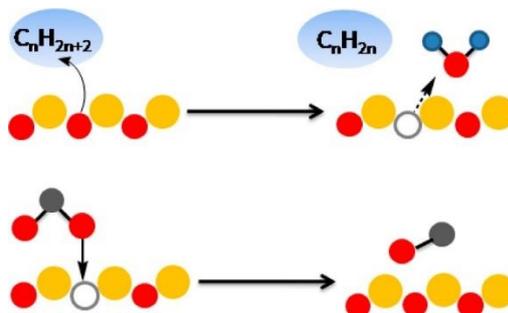


Рисунок 1.14 – Схема пути окислительного дегидрирования алканов в алкены [118]

В настоящее время катализаторами в окислительном дегидрировании пропана (ОДП) служат оксиды переходных металлов, такие как ванадий (VO_x) [119], галлий (GaO_x) [120] и хром (CrO_x) [121]. Они являются наиболее изученными и их активными центрами в основном являются частицы кислорода в решетке. Активные центры способствуют реакции ОДП по механизму Марса-Ван Кревелена [115], состоящему из последовательности стадий окисления-восстановления на поверхности оксида металла. Различие в химическом окружении [122] и расположении [123] атомов кислорода в решетке может привести к значительному изменению их каталитических свойств. Подбор подходящего носителя может улучшить каталитическую активность за счет большой площади поверхности, пористости и иммобилизации активной фазы катализатора [118]. Носитель может также придавать кислотные или основные свойства активной фазе катализатора, что, в свою очередь, также влияет на каталитические характеристики [124]. Так, в работе [125] авторы исследовали каталитическую активность наночастиц ванадия как в виде объемного катализатора, так и в виде нанесенного на графен. Катализаторы, нанесённые на графен, демонстрировали более высокую конверсию пропана. Также имеются сообщения об активности кислородных групп и центров дефектности на графене в реакции ОДП [126].

1.4.3 Конверсия алифатических спиртов

Конверсия алифатических спиртов — широко используемая реакция для определения как кислотных, так и основных свойств твердых веществ. Кислотную силу катализаторов можно измерить с помощью различных тестовых реакций. Однако, процедур для измерения основных свойств твердых каталитических веществ существует относительно немного [127]. Как правило исследуют различные оксиды металлов, например различные ванадаты [128]. При контакте с различными кислотными центрами могут протекать три конкурентные реакции, а именно: внутримолекулярная дегидратация, алифатический спирт при которой превращается в алкен и воду, межмолекулярная дегидратация с образованием эфира и дегидрирование до насыщенного кетона и водорода.

Функциональные группы на поверхности углеродных материалов также могут проявлять активность в подобных процессах. Известно, что оксид графена каталитически активен в окислении бензилового спирта [129]. Авторы в данной работе модифицировали поверхность оксида графена последовательной обработкой основанием и кислотой. В результате они смогли увеличить конверсию в два раза с селективностью по альдегиду 100 %. Результаты объясняются удалением нестабильных кислородных групп с поверхности и увеличением содержания гидроксильных групп.

В работе [130] авторы исследовали углеродные нанотрубки и графеновые наноллисты в конверсии алифатических спиртов. УНТ проявили активность в конверсии спиртов с преимущественным образованием альдегидов. Графеновые наноллисты, хотя и имеют большее содержание кислорода по сравнению с УНТ, активностью в процессе не обладают, что объясняется различием кислород-содержащих функциональных групп. Азот-допированные графеновые наноллисты проявили активность (Рис. 1.15) при более высокой температуре, чем УНТ, и только для первичных спиртов. Отсутствие

активности для вторичных и третичных спиртов связано с влиянием стерического фактора.

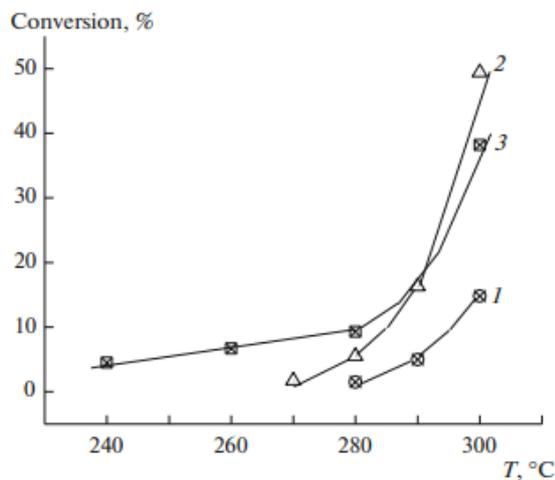


Рисунок 1.15 – Температурные зависимости степеней превращения этанола (1), пропанола-1 (2) и бутанола-1 (3) в различные продукты реакции [130]

1.5 Применение графеновых структур в электродных материалах устройств хранения энергии

Одной из главных целей Парижского соглашения, подписанного в 2015 году многими странами, является внимание к прагматичным способам борьбы с изменением климата путем производства альтернативных форм энергии [131]. Возобновляемая энергия – перспективный источник энергии, а также экологически чистый. Основные ограничения, касающиеся энергии, генерируемой с помощью этой среды, связаны с перебоями в работе данных источников энергии. Энергия солнца и ветра, например, в современных энергетических системах широко применяется, но особенность заключается в необходимости интеграции устройства для хранения или конвертации энергии, чтобы сделать систему более эффективной и рентабельной [132].

Применение графена и его композитов получило огромное развитие в различных промышленных областях и вызвало большой интерес у исследователей в области систем накопления энергии, а также использования биомедицинских сенсоров, благодаря исключительным структурным свойствам этого материала [133]. Внимание ученых направлено на использование

графеновых материалов вместо графита, поскольку графен имеет по сравнению с графитом минимальную толщину, увеличенную площадь поверхности, более низкую плотность и улучшенные свойства проводимости [134]. Графеновый электродный материал широко используется в устройствах накопления энергии для улучшения емкости, стабильности и скоростных характеристик [20]. Он является самым тонким, самым твердым и легким материалом с чрезвычайной гибкостью. Проводимость электронов в графене лучше, чем в кремнии, благодаря его превосходным тепловым и электрическим свойствам. Применение графена в широком диапазоне приложений в системах хранения энергии обусловлено его гибкостью, он может применяться в устройствах с различными формами, а его использование является экологически безопасными [135].

Использование модификаторов, таких как различные углеродные наноматериалы, проводящие полимеры и оксиды металлов, позволяет преодолеть проблемы уменьшения площади поверхности и емкости, которые возникают из-за склонности графеновых листов складываться и агрегировать во время изготовления композитов [136]. Существует множество исследований материалов на основе графена, применяемых в экологически чистой энергетике, таких как топливные элементы, солнечные элементы, литий-ионные батареи, суперконденсаторы, сенсibilизированные красителем солнечные элементы и фотоэлектрохимические элементы для выделения водорода через расщепление воды. Несмотря на то, что для решения этого вопроса прилагается много усилий, большинство работ все еще выполняется в виде только фундаментальных лабораторных исследований [137].

Графен широко используется в топливных элементах. Применение графена на аноде обусловлено уменьшением загрузки катализатора на основе Pt [138] или замене Pt на недорогой катализатор [139]. На катоде графен применяется как носитель Pt-катализатора реакции восстановления кислорода [140] или как карбокатализатор в данной реакции [141]. Также графен может использоваться как мембрана [142]. В сенсibilизированных красителем

солнечных батареях (ячейки Гретцеля) графен нашел применения как прозрачный проводящий электрод [143] и твердый полимерный электролит, заменяющий жидкий электролит [144]. Сообщается, что легирование графена гетероатомом, таким как азот, бор, фосфор и сера, приводит к улучшению передачи заряда в плоскости и к дополнительной полярности, что приводит к повышению электрокаталитической активности противоэлектрода ячейки Гретцеля [145].

Легирование гетероатомами графена, помимо изменения запрещенной зоны, вносит существенные изменения во многие свойства этого материала, такие как структурная деформация графена и поляризация заряда между легирующей примесью и атомами углерода [146]. Основными преимуществами материалов на основе графена для применения в хранении и преобразовании энергии являются следующие:

1. Гетероатомы создают большое количество активных центров, способствуя реакционной способности в плоскости листа графена;
2. Включение гетероатомов может как увеличить, так и уменьшить электронную проводимость графена;
3. Образуемые дефекты делают структуру графена высокопористой, что увеличивает доступность для ионов электролита;
4. При совместном допировании синергетические эффекты между легирующими добавками могут улучшить электрохимические свойства за счет создания дополнительных заряженных центров. В частности, для суперконденсаторов гетероатомы вносят дополнительную псевдоемкость, увеличивая общую емкость устройства;
5. Дополнительные активные центры и дефекты способствуют усилению карбокаталитической активности графена;
6. Дополнительные функциональные центры улучшают смачиваемость материалов, что важно как для дальнейшей химической обработки, так и для переноса заряда от электролита.

На рисунке 1.16 отображены некоторые из основных преимуществ и проблем у легированных различными атомами материалов для энергетических устройств.

Consequences of graphene doping			
B 	N 	P 	S 
Cheap, easy doping, high yield Planar structure preserved Low induced strain energy Higher electrical conductivity Induces charge polarization Good for electrocatalysis and photocatalysis	Cheap, easy doping, high yield Large number of active sites Higher electrical conductivity Induces charge polarization Good for electrocatalysis Changes optical and magnetic properties	High electron donation ability Higher optical band gap without affecting the mobility of charged species Induces charge polarization Enhanced electrochemical and catalytic activity	Behaves as a semiconductor, with near-metallic character Non-uniform spin density distribution, good for catalysis More likely to replace carbon at serrated graphene edges High electron affinity
B 	N 	P 	S 
Lower thermal conductivity Brittle mechanical behavior Eliminates chirality of thermal conduction	High doping levels may impair mechanical and electrical properties Possibility of nitrogen-rich phase formation	Large size generates more structural distortion Incorporation in positions out of the graphitic plane	Negligible polarization of the C-S bonds Reaction between graphene and sulfur require more energy to achieve

Рисунок 1.16 – Основные эффекты легирования графена [146]

1.5.1 Суперконденсаторы

Электрохимические конденсаторы, называемые суперконденсаторами, обладают сверхбыстрой и обратимой способностью накапливать заряд, хотя, в отличие от литиевых аккумуляторов, дают относительную низкую плотность энергии [147]. Учитывая различные механизмы накопления заряда, выделяют три типа суперконденсаторов: двухслойные электрические конденсаторы (EDLC), псевдоконденсаторы и асимметричные конденсаторы [148].

В EDLC накопление емкости осуществляется за счет электростатического взаимодействия через накопление заряда на границе раздела фаз электрод/электролит. Это нефарадеевский процесс с электрохимически стабильным активным материалом. В псевдоконденсаторах емкость

накапливается фарадеевским переносом заряда за счет быстрых обратимых процессов, являющихся ОВР-реакциями. Асимметричные конденсаторы представляют собой совокупность двух выше описанных процессов [149]. Демонстрируемые характеристики готовых суперконденсаторов сильно зависят от электропроводности, скорости диффузии ионов электролита и самого активного материала, обладающего определенной теоретической удельной емкостью. В последнее время значительные усилия были направлены на изготовление электродов суперконденсатора на основе различных типов углеродных материалов, включая активированный уголь [150], УНТ [151], углеродное волокно [152], графен [153] и их композитов [154].

Теоретическая удельная площадь поверхности однослойного графена, как известно, составляет $2630 \text{ м}^2/\text{г}$. Соответственно, если бы вся площадь поверхности могла быть использована для накопления заряда, теоретическая емкость тогда составила бы 550 Ф/г [155]. Однако получаемые суперконденсаторы имеют значительно меньшую емкость. Авторы в работе [156] исследовали химически модифицированный графен с удельной площадью поверхности $705 \text{ м}^2/\text{г}$ и получили емкости 135 и 99 Ф/г . Относительно небольшая удельная площадь может привести к снижению емкости, что в основном связано с агрегацией и переупаковкой графеновых листов в нанесенном электродном материале. Чтобы предотвратить эти процессы, применяют метод химической активации графена, с помощью которого создают трехмерные мезо- и микропористые графеновые каркасы [157]. Так, в работе [158] авторы получили трехмерный графен с удельной площадью $1005 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокой проводимостью в 20000 См/м , который продемонстрировал емкость в 250 Ф/г . Недостатком таких 3D материалов может быть наличие больших пустых пространств (макропор). И хотя они могут иметь высокую гравиметрическую емкость, данные материалы также обладают низкой объемной скоростью [159]. Так, в работах [160, 161] авторы исследовали высокоплотный графеновый каркас с нанопорами, полученными мягким травлением дефектных мест. Нанопоры могут действовать как кратчайшие пути

диффузии ионов между различными слоями графена, чтобы значительно ускорить перенос ионов по всей пленке и облегчить доступ ионов ко всей площади поверхности, что было бы невозможно реализовать без них. Таким путем авторами была достигнута как высокая гравиметрическая емкость в 298 Ф/г, так и объемная емкость 212 Ф/см³.

Для повышения плотности энергии, улучшения смачиваемости и проводимости, а также добавления псевдоемкостной реакции, листы графена наполняют функциональными группами и различными гетероатомами [162].

Кислородсодержащие поверхностные группы, образующиеся в углеродных материалах в результате окислительной функционализации, имеют кислотный характер, что придает поверхности электроноакцепторные свойства [163]. В водных растворах они увеличивают смачивание и общую емкость за счет псевдоемкостной реакции. Однако, для органических электролитов они являются нежелательными, так как могут вызвать разложение электролита, повысить внутреннее сопротивление электрода и скорость саморазряда, сильно сократив срок службы электрода [164].

Легирование графена азотом является наиболее широко исследованным, вследствие его влияния на емкостные характеристики как в водных, так и в органических электролитах. В работе [165] свежеприготовленный графен, легированный азотом, имел в 4 раза большую удельную емкость по сравнению с исходным графеном. В другой работе авторы синтезировали гидрогели графена с азот-содержащими функциональными группами путем гидротермальной обработки оксида графена мочевиной. Полученный материал имел удельную поверхность порядка 1500 м²/г и удельную емкость в 308 Ф/г [166]. В результате изучения влияния содержания азота и формы, в какой он находился, были полученные данные, что графитовый азот способствует переносу электронов, тем самым снижая сопротивление переносу заряда при высокой плотности тока. Наличие пиридиновых и пиррольных форм азота добавляет псевдоемкость, что приводит к увеличению удельной емкости. В работе [167] авторы синтезировали 3D каркас из графена и легированного

азотом графена с открытыми порами (Рис. 1.17), который показал емкость в 484 Ф/г при скорости тока 1 А/г.

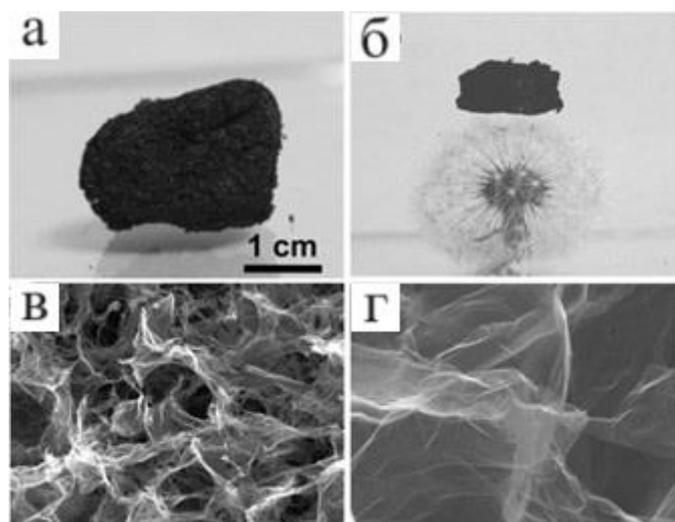


Рисунок 1.17 – Фотографии свежеприготовленного 3D каркаса из графена (а), стоящего на одуванчике (б) и микрофотографий образца (в, г) [167]

Такие элементы, как бор, фосфор и сера также могут увеличивать электрическую емкость двойного слоя и вносить вклад в псевдоемкость. Аналогично внедрению атомов азота, бор может увеличивать электропроводность и электрохимическую активность и вносить дополнительные функциональные группы на поверхности углерода. Внедрение атомов бора позволяет также увеличить термическую стабильность и гидрофобность и, как следствие, смачиваемость в органическом электролите [168]. Внедрение атомов фосфора приводит к усилению делокализации заряда углеродных атомов и к образованию множества искривленных центров [169]. Сера оказывает влияние на диэлектрическую проницаемость электролита и процесс переноса заряда [170]. Увеличение содержания серы в образце не сильно изменяет показатели суперконденсатора, что говорит о влиянии на окружение у поверхности углерода, мало зависящее от концентрации.

1.5.2 Литиевые аккумуляторы

Одним из первых типов аккумуляторов, использованных в портативной электронике, был никель-кадмиевый аккумулятор, который имел большую емкость при сильном токе, но при этом были проблемы эффекта памяти и

большая токсичность его компонентов [171]. Затем появились более экологичные никель-металлогидридные аккумуляторы, но имеющие проблему с большой утечкой тока. Следующим этапом стали более эффективные и компактные литий-ионные аккумуляторы, которые в настоящее время используются в подавляющем большинстве портативных устройств. На рисунке 1.18 представлено сравнение различных типов аккумуляторов [188].

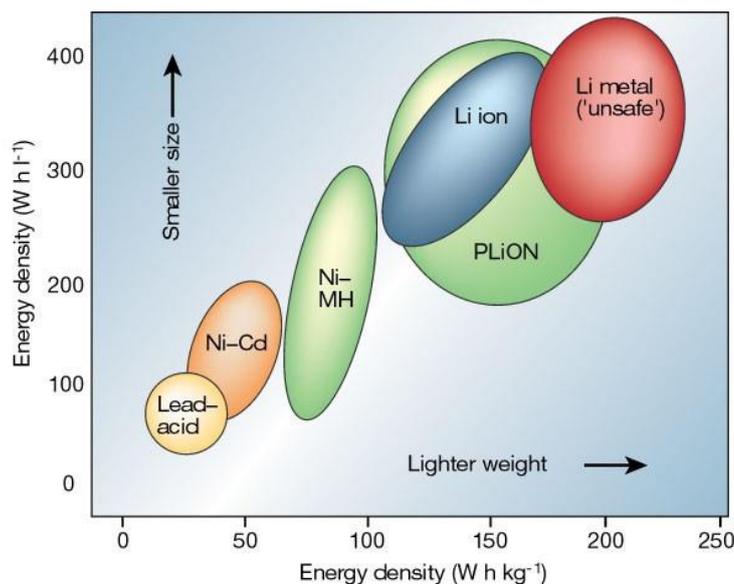


Рисунок 1.18 – Сравнение различных типов аккумуляторов с точки зрения объемной и гравиметрической плотности энергии [172]

Работа литиевых аккумуляторов основана на многократном обратимом переносе ионов лития между анодом и катодом. В процессе зарядки аккумулятора ионы лития с помощью электролита переносятся от катодного материала и интеркалируют в анодный [173]. В большинстве промышленно изготавливаемых литиевых аккумуляторов в качестве анода используется графит. Межслоевое расстояние в 0,335 нм позволяет встраиваться атомам лития без значительного изменения структуры, формы и размера электрода в циклическом процессе [174]. Например, кремний не смог найти практического применения в этой сфере, несмотря на наибольшую удельную емкость в 3579 мАч/г. В процессе интеркаляции кремния происходит значительное увеличение объема материала, что приводит к разрушению структуры анода [175]. Важными параметрами аккумулятора являются его емкость и

кулоновская эффективность. В процессе цикла «заряд-разряд» неизбежно происходят различные потери. Например, в первом цикле часть энергии уходит на образования *межфазного слоя* (SEI), который образуется в результате взаимодействия между материалом электродов и электролитом для свободного перемещения ионов лития [176]. Кулоновская эффективность, которая является отношением емкости разряда к емкости заряда для анода, и наоборот — для катода, может быть снижена за счет разложения электролита, или иных физико-химических изменений активного материала.

Характеристики аккумулятора зависят не только от свойств, присущих анодному материалу, но также от формы, размера и состояния компонентов. Нанотехнологии применяются во многих областях, и устройства хранения энергии — не исключение. Наноразмерные электродные материалы почти полностью заменили традиционные материалы в накопителях энергии. Небольшой размер частиц и мелкие зерна внутри электрода способствуют улучшению его характеристик. Уменьшение размера материала помогает ускорить диффузию ионов лития, поскольку скорость диффузии ионов Li^+ зависит от коэффициента диффузии и длины диффузии [177].

Коммерческий графитовый анод обладает теоретической емкостью 372 мАч/г за счет образования соединения LiC_6 при интеркаляции лития [178]. Графен как двухмерный одиночный лист согласно расчетам может поглотить в два раза больше ионов Li , то есть 744 мАч/г, так как адсорбция может происходить с двух сторон [179]. Авторы в работе [180] исследовали емкость лития в графеновых нанол листах с межслоевым расстоянием порядка 4 Å, полученных путем контролируемой эксфолиации. Удельная емкость составила 540 мАч/г, что меньше теоретической, но намного больше, чем у исходного графита. В литературе имеется множество работ, где используются восстановленные оксиды графена, полученные различными способами восстановления. Они демонстрируют исключительно высокую обратимую емкость в 800–1300 мАч/г, что больше, чем теоретическая емкость однослойного графена [181–183]. Подобное различие объясняется накоплением

лития в местах дефектов, краевых атомов, или кислород- и водородсодержащих групп. Однако, необходимо иметь баланс и контролировать количество дефектов, так как они могут значительно снизить кулоновскую эффективность процесса [184]. Большая удельная площадь поверхности с дефектами приводит к увеличению затрат на образования SEI в первом разряде, кроме того, постепенное восстановление кислородсодержащих групп может вызвать окисление электролита. Это подтверждается тем, что оксид графена имеет низкую обратимую емкость в 335 мАч/г, которая при восстановлении графена показывает увеличение до 1000 мАч/г [177].

Легирование графенов атомами азота [185], бора [168], серы [186] и фосфора [187] является распространённым способом улучшить электрохимические свойства, производительность и способность к переносу электронов. Так, азот- и бор-легированный графен демонстрируют высокую обратимую емкость в 1043 и 1540 мАч/г, соответственно. Это обусловлено неупорядоченной морфологией поверхности, гетероатомными дефектами, повышенной смачиваемостью электролитом и увеличением межслоевого расстояния, что способствует быстрому подходу ионов лития к поверхности и сверхбыстрой диффузии. Группа авторов в теоретическом исследовании изучала влияние дефицита электронов в азот-легированном графене на способность накапливать литий. Было показано, что среди графитовой, пирроловой и пиридиновой форм азота, последняя является наиболее подходящей для хранения лития [188]. Легирование серой графеновых листов способствует увеличению емкости, обеспечивая больше мест для хранения лития, вследствие реакции Фарадея. Кроме того, улучшается электрическая проводимость, что позволяет проявлять подобному материалу хорошую циклическую стабильность при высокой плотности тока.

Как указывалось выше, наиболее перспективным материалом является кремний, однако присущие ему недостатки значительно ограничивают его применение. Для улучшения электрохимических характеристик исследователи пытаются объединить преимущества графеновых материалов и кремния,

исследуя различные композиты. Подобные анодные материалы стабилизируют кремний, а также повышают ионную и электронную проводимость, что дает высокую обратимую емкость. Так, в работе [189] кремний-графеновый композит был получен смешением наночастиц кремния и графена в весовом соотношении 1:1. С помощью СЭМ было установлено, что кремний находится в порах углеродного материала. Полученный материал обладал первоначальной емкостью в 2158 мАч/г и обратимой емкостью 1168 мА ч/г после 30 циклов. В другой работе [190] авторы получили 3D композит из графена и наночастиц кремния, схематическое изображение которого представлена на рисунке 1.19. Данный материал обладал обратимой емкостью 1500 мАч/г после 200 циклов.

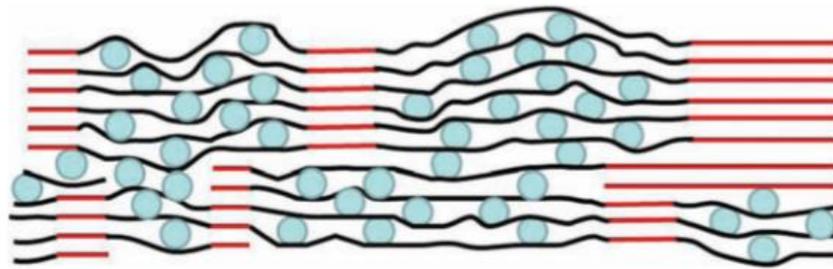


Рисунок 1.19 – Схематичное изображение кремний-графенового композитного материала [190]

Хотя работ с использованием графена и наночастиц кремния много, отсутствуют практические работы со встроенным гетероатомом кремния в структуру графенового листа. В теоретической работе [191] авторы рассмотрели графен с тремя типами замещения кремнием, представленными на рисунке 1.20. Они обнаружили что внедрение кремния значительно увеличит емкость и облегчит диффузию атомов лития, а стабильная структура графена уменьшит эффект расширения, в результате чего изменение объема при циклировании составит около 0,4 %. Наилучшим типом встраивания является бивакантный кремний. Анод с таким типом кремния может иметь теоретическую емкость более 1171 мАч/г.

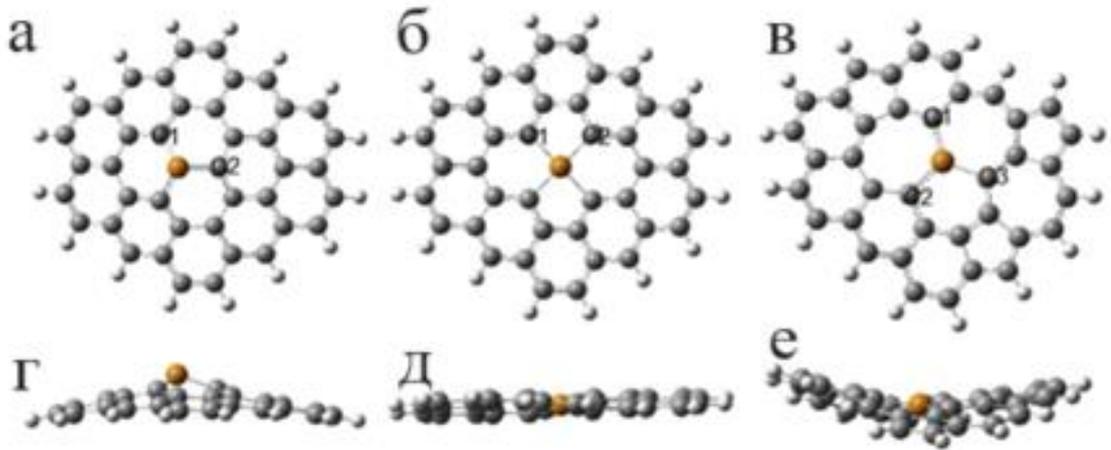


Рисунок 1.20 – Оптимизированные структуры с тремя типами замещения: (а) замещенный графен, (б) бивакантный графен, (в) восстановленный вакантный графен и их вид сбоку (г-е), серым цветом изображены атомы С, белым – атомы Н, желтым – атомы Si [191]

1.6 Применение графеновых материалов в трибологии и реологии

В текущее время энергосбережение является актуальной темой научного прогресса. Так, например, почти треть топлива используемого в автомобилях и промышленности расходует энергию на преодоление возникающих сил трения [192], а 80% поломок и выходов из строя машин и механизмов связаны с износом [193]. Подсчитано, что даже незначительное снижение трения в несколько десятков процентов может значительно снизить экономические затраты, в том числе и на энергию, что положительно скажется и на окружающей среде [194].

Углеродные наноматериалы все больше вызывают интерес для изучения их применения в механике, трибологии и реологии из-за большого разнообразия их морфологии, хорошей коррозионной стойкости, превосходных механических свойств и высокой теплопроводности [195]. Так, имеется множество исследований, где УНС рассматриваются как перспективные твердые смазочные материалы для снижения энергопотребления, а также могут применяться в качестве компонентов для покрытий и в качестве добавок к

сыпучим, жидким или пластичным смазочным материалам для достижения устойчивой смазывающей способности [196–199].

Известно, что благодаря уникальным свойствам, графеноподобные материалы обладают выдающимися характеристиками в процессах трения и износа. Однако свойства могут значительно изменяться в зависимости от числа слоев. Так, трибологические и механические исследования покрытий из графена указывают на увеличение трения по мере уменьшения числа атомных слоев [200]. Это связано с сильным электрон-фононным взаимодействием в одном слое графена и эффектом искривления, присущего неидеальному графену [201].

На итоговые свойства графеновых покрытий также влияет доля sp^3 -атомов углерода на поверхности графена при её функционализации. В результате снижения этой доли происходит ослабление Ван-дер-Ваальсовых сил и таким образом уменьшаются силы сцепления и количество свободных электронов [202]. Так, в работе [203] впервые доказали, что графеновое покрытие в один атом обладает фрикционным поведением и износостойкостью. Покрытие было получено химическим расслоением высокоориентированного пиролитического графита с последующим испытанием на износ. В результате графен при испытаниях в атмосфере водорода на стальной подложке длительное время сохранялся на поверхности и имел устойчиво низкий коэффициент трения (0,26). Однако в атмосфере сухого азота его коэффициент трения увеличивался до 0,8 после нескольких сотен циклов, что говорит об истирании покрытия. Это объясняется взаимодействием водорода с монослойным графеном и образованием sp^3 -углерода, которое могло повысить износостойкость.

Работы по многослойным покрытиям из графена (более 4 слоев) на основе экспериментов с использованием атомно-силовой микроскопии показали, что трение графена зависит от количества слоев [204]. Так в работах сообщалось об уменьшении силы трения многослойного графена в условиях

окружающей среды по мере увеличения количества механически расслоенных графеновых слоев [205, 206].

Однако, большинство контактирующих поверхностей в промышленности, таких как зубчатые колеса, спирали, подшипники и уплотнения, для оптимизации процессов трения и износа, смазываются пластичными смазочными материалами. Двумя ключевыми параметрами, определяющими трение и износ смазочных материалов, являются вязкость базового масла и введенные присадки. Исследования присадок в виде наночастиц показали превосходные трибологические свойства по сравнению с традиционными присадками к смазочным материалам [207].

Из-за химической инертности растворение или диспергирование классического графена в растворителях довольно затруднено. В работе [208] листы графена модифицировали олеиновой кислотой и использовали в качестве добавок к пластичным смазочным материалам. Модифицированный графен был равномерно диспергирован в смазочных материалах путем обработки ультразвуком в течение 15 минут. Испытания на трение и износ показали, что относительно низкая концентрация графена (0,02–0,06 мас. %) может значительно улучшить трибологические характеристики смазочных материалов. Так, коэффициент трения (FC) и диаметр пятна износа уменьшились на 17 % и 14 %, соответственно, по сравнению с исходной смазкой (Рис. 1.21).

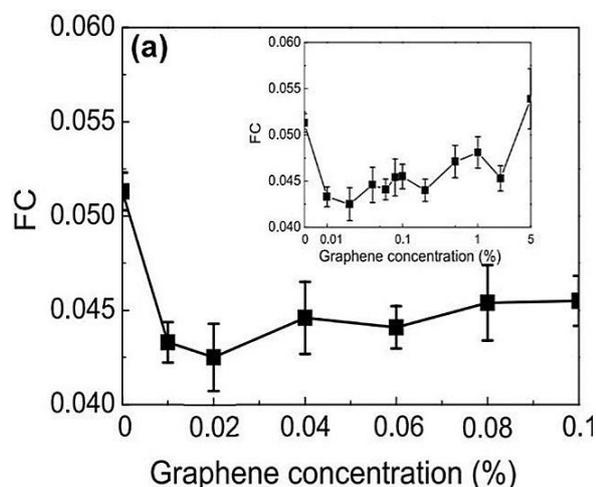


Рисунок 1.21 – Коэффициенты трения при различных концентрациях графена [208]

Помимо окислительной функционализации, на трибологические свойства УНМ оказывает влияние и введение атомов, таких как сера, фосфор и азот [209]. Это связано с тем, что атомы азота или серы могут формировать координационные связи с металлами трибосопряжения, образуя стабильную защитную пленку посредством трибохимической реакции, тем самым уменьшая трение и износ [210]. Так, в работе [211] авторы исследовали коэффициент трения и износ базовой масляной смазки, а также этой смазки с присадками в виде углеродных сфер и азот-допированных сфер (0,06 мас. %) для оптимизации процессов трения. У базового масла коэффициент трения вырос до 0,413 и после 154 секунд машина вышла из строя. А при добавлении УНМ и азот-допированного УНМ коэффициент трения стабилизировался в районе 0,135 и 0,110, соответственно, а объем износа дисков уменьшился на 83 % (рисунок 1.22).

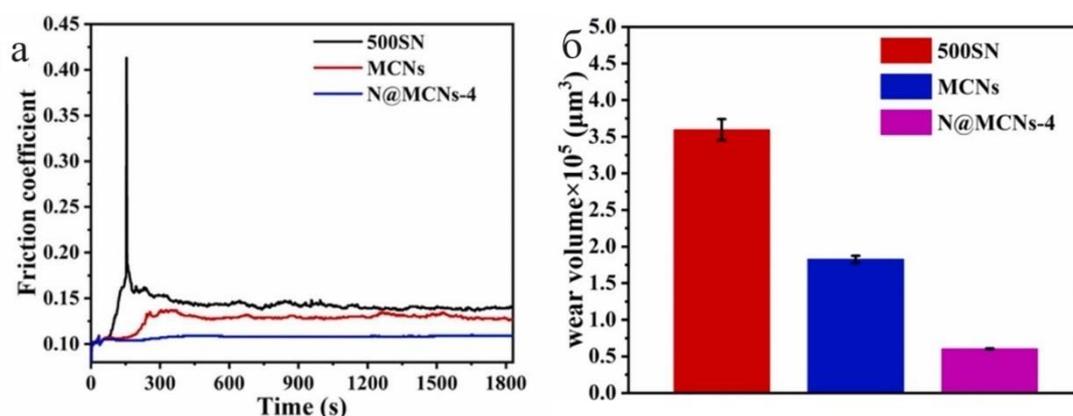


Рисунок 1.22 – а) Кривая коэффициента трения различных масел при постоянных условиях (150 N, 50 С, 25 Гц), б) объемы износа нижних дисков при использовании различных смазочных материалов [211]

Не менее важным является влияние добавки графеноподобных УНС на реологические свойства различных жидких систем, в том числе смазочных материалов. Реология дисперсий GO зависит от таких параметров, как концентрация и размер листа, что имеет решающие значения для разработки композиций со специальными свойствами. В диспергированном виде частицы GO имеют тенденцию к агрегации [212], подобно суспензиям, содержащим

углеродные нанотрубки, поскольку силы притяжения являются доминирующими. Несмотря на обширную литературу по реологии материалов на основе углеродных нанотрубок [213, 214] гораздо меньше информации о реологии дисперсий оксида графена.

Так в работе [215] авторы подробно рассмотрели реологические свойства водной дисперсии оксида графена (рисунок 1.23). В результате измерений в режиме осцилляционного теста были получены данные о модуле упругости G' и модуль вязкости G'' , что дало информацию о локальной конформации листов GO в дисперсиях. Так, при концентрации $c = 0,05$ мг/мл параметры G' , и G'' были частотно-зависимыми, что согласуется с другими работами. При увеличении концентрации до 0,5 мг/мл взаимодействия между частицами GO вызывают более сильные упругие отклики. А при концентрации 4,5 мг/мл эти два модуля практически не зависят от частоты. Таким образом можно сказать о существовании критической концентрации, при достижении которой частицы GO агрегируют вследствие броуновской диффузии, меняя вязкое поведение системы на упругое. Данный переход между дисперсиями частиц GO при низких концентрациях к упорядоченным кластерам при высоких концентрациях аналогичен переходу из изотропной фазы в нематическую в жидких кристаллах [216].

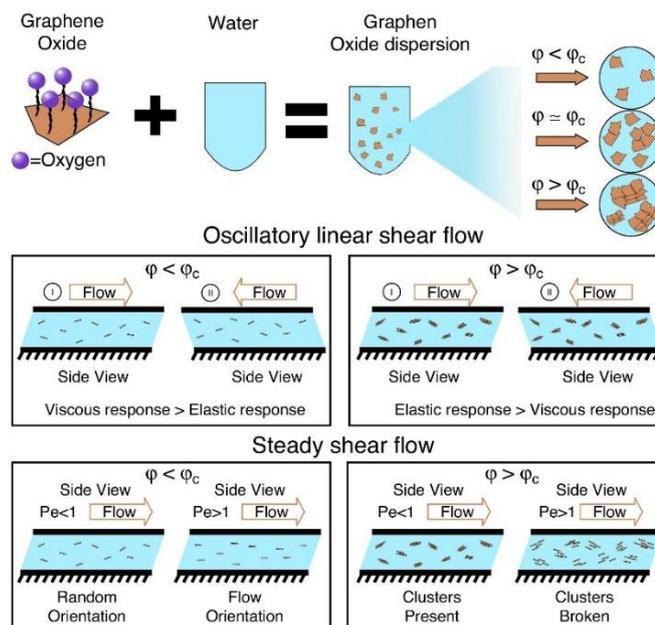


Рисунок 1.23 – Водные дисперсии GO в различных объемных концентрациях [215]

В работе [217] авторы с помощью метода молекулярной динамики и экспериментальных исследований изучили влияние концентрации, размера частиц графена как присадок к промышленному шпиндельному маслу и температуры на скорости сдвига, вязкость, среднеквадратичное смещение и плотность этих дисперсий. Вязкость масла с присадкой графена оказалась выше, чем у исходного. С повышением *концентрации* графена в масле увеличивается среднеквадратичное смещение дисперсии, плотность и вязкость смазочного материала увеличиваются. Наилучшие характеристики достигаются при добавлении 1,2 об. % графена. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к агломерации графена.

С повышением *температуры* среднеквадратичное смещение дисперсии смазочного масла с графеном постепенно увеличивается, а диффузионные характеристики постепенно улучшаются. Вязкость базового масла и масла с присадкой постепенно снижается. Кроме того, смазочное масло с присадкой графена демонстрирует свойства ньютоновской жидкости.

Высокая скорость сдвига оказывает меньшее влияние на вязкость смазочного материала, что объясняется большой площадью поверхности листов графена, которые могут образовывать новые структуры при низких скоростях сдвига.

Обзор литературы свидетельствует, что несмотря на проведенные исследования по влиянию на структуру и физико-химические свойства окислительной 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, где протекают процессы на границе раздела фаз: катализе, химмотологии и устройствах накопления энергии. Так, в каталитических процессах Фишера-Тропша, достаточно редко исследуются углеродные структуры в качестве носителей различных металлических катализаторов, и практически отсутствуют работы с использованием малослойных графитовых

фрагментов. Пластичные смазочные материалы с углеродными наноприсадками также исследуются достаточно редко, хотя они востребованы во всех вращающихся частях машин и механизмов. При этом результаты изучения часто носят противоречивый характер, поскольку проводятся при различных условиях. Ассортимент УНС-присадок достаточно узок и мало исследований проводилось с функционализированными наноструктурами. Работы, посвященные исследованию многослойных графеновых материалов с введенным в химическую структуру атомом кремния носят преимущественно теоретический характер. Имеется лишь несколько экспериментальных исследований, но и они не раскрывают происходящих структурных изменений. Таким образом, анализ литературы подтверждает актуальность поставленных задач по созданию и дальнейшему изучению новых графеноподобных наноструктур, в том числе функционализированных малослойных графитовых фрагментов, а также по установлению связи «строение данных наноматериалов — их физико-химические свойства» при различных типах процессов, протекающих на границе раздела фаз: «поверхность носителя — поверхность металла» в процессе получения каталитической системы, «поверхность катализатора — газ» в катализе для получения углеводородов, «поверхность трибопары — поверхность наноприсадки» в трибохимических процессах, «поверхность электрода — жидкий электролит» в процессах накопления энергии с образованием промежуточной поверхностной фазы.

Поэтому решение задач, поставленных в диссертационной работе, может внести вклад в теоретические основы взаимосвязи «структура — свойства» УНС для оптимизации известных областей их применения, а также открыть новые пути их практического использования.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и методы исследования

2.1.1 Реагенты и оборудование

Реагенты и материалы

Для работы использовали следующие реагенты, материалы и газы: аммоний щавелевокислый 1-водный (Ч, «Вектон»); магний азотнокислый (II) 6-водный (Ч, «Вектон»); железо азотнокислое (III) 9-водное (Ч, «Вектон»); изопропиловый спирт (ХЧ, «Компонент-Реактив»); н-гексан (ХЧ, «Компонент-Реактив»); ацетонитрил (ХЧ, «Компонент-Реактив») тетраметилсилан (ХЧ, «Acros Organics»); метилпирролидон (ОСЧ, «ЭКОС-1»); соляная кислота (ХЧ, «ЭКОС-1»); азотная кислота (ХЧ, «ЛенРеактив»); аммиачная вода (ХЧ, «Сигма Тек»); гидроксид натрия (ХЧ, «Компонент-Реактив»); кобальт азотнокислый (II) 6-водный (ч, «Вектон»); Хром азотнокислый (III) 9-водный (ч, «Вектон»); металлический литий («AOTELEC»); этиловый спирт (96 %, «СпиртМед»); Al_xMg_yO («Sasol»); активированный уголь DARCO («Sigma-Aldrich»); водород (99,98%, НИИКМ); аргон (99,993 %, «МГПЗ»); азот (99,96 %, «МГПЗ»); монооксид углерода (99,98%, НИИКМ); сажа Super-P («TOB NEW ENERGY»); полиакриловая кислота («TOB NEW ENERGY»); фуллерен C60 (Sigma-Aldrich, США); одностенные углеродные нанотрубки SWCN (Arry GmbH, Германия); многостенные углеродные нанотрубки «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр», Россия); многослойный оксид графена GO; графит «ГЛ-1» Graphite (ООО «Графит-ресурс», Россия).

Промышленно выпускаемые пластичные смазочные материалы (ПСМ): Claas Agrigrease EP2, Газпромнефть LX, Литол -24 и вазелин медицинский (ЛСР-005886/08-230708)

Оборудование

Ультразвуковая ванна «Ферропласт» (частота 22 кГц, мощность 120 Вт), формирователь газовых потоков «Мета-хром», ультразвуковой диспергатор

«УЗДН-2Т», аналитические весы «OHAUS», сушильный шкаф «Binder», муфельная печь «Технотерм», мешалка магнитная «JKI», трубчатая печь «Carbolite», роторный испаритель «ИКА RV 10», установка каталитическая высокого давления, газовый хроматограф «LKM-80» (колонна 1 м × 3 мм, заполненная молекулярными ситами 5А и Porapak Q), хроматограф Chromatec-Crystal 5000 (колонна М ss316 3м×2мм, сеткой Hayesep Q 80/100 и молекулярными ситами СаА), машина трения МТУ-01, реометр «StressTech», сухой бокс с контролируемой атмосферой, потенциостат – гальваностат LAND CT2001А.

2.1.2 Методы исследования

Низкотемпературная адсорбция азота

Изучение текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе «AUTOSORB-1C/MS/TPR» («Quantachrome») Для материалов определяли удельную площадь поверхности, распределение пор по размерам и их объем. Дегазацию проводили при температуре 270 °С в течение 6 ч. Расчет параметров осуществляли с использованием моделей БЭТ и ВЖН и DFT. Значение общего объема пора получали в области насыщения изотерм.

Спектроскопия комбинационного рассеивания

Для анализа структурных особенностей и дефектности применялась КР-спектроскопия. Спектры регистрировались на спектрометре LabRam HR800 UV (Horiba Jobin Yvon) с монохроматором, оснащенный набором дифракционных решеток. Регистрация спектров образцов осуществлялась с использованием дифракционной решетки с разрешением 2400 штрихов/мм. Время накопления интенсивности спектра составляло 50 мс. В качестве источника возбуждения спектра применялся газовый аргоновый лазер с водяным охлаждением и длиной волны 514,5 нм, мощностью около 5 мВт.

Рентгенофазовый анализ

Метод рентгенофазового анализа (РФА) был применен для изучения фазового состава образцов. Для этого использовался автоматический порошковый дифрактометр "STADI-P" производства "STOE GmbH", смонтированный в геометрии Брэгга-Брентано и работающий с $\text{Cu K}\alpha$ -излучением ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$). Для определения среднего размера кристаллитов использовали формулу Шеррера:

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos\theta}$$

где K – коэффициент формы (0,9); λ – длина волны рентгеновского излучения; β – ширина рефлекса на полувысоте; θ – угол дифракции. Каталитические системы предварительно подвергали термообработке в инертной атмосфере для разложения нитратов металла, для чего образцы нагревали в токе азота 50 мл/мин до 400 °С со скоростью 5 °/мин, а затем медленно (3 °/мин) охлаждали до комнатной температуры.

Электронная микроскопия

Для изучения морфологии и состава образцов применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе "JEOL JSM-6390LA", который также оборудован приставкой для проведения энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для этого использовался прибор "JEOL 2100F" с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы диспергировали в метаноле при помощи ультразвуковой обработки и наносили на медную сетку с полимером. Катализаторы предварительно отжигали в потоке азота объемом 60 мл/мин при 400 °С, а затем восстанавливали в потоке водорода объемом 60 мл/мин при 400 °С в течение 4 часов и пассивировали аргонокислородной смесью (98% Ar + 2% O₂).

Для вычисления среднего размера частиц использовалась программа Image-Pro Plus. При определении среднего размера частиц измеряли не менее 250 частиц для каждого катализатора.

Температурно-программированное восстановление

Кривые термопрограммированного восстановления (ТПВ) регистрировали на лабораторной установке, включающей систему подготовки газов, реактор с трубчатой печью и детектор по теплопроводности. Восстановление осуществляли смесью газов 5 % H_2/Ar . Скорость потока составляла 23 мл/мин. Скорость линейного нагрева составляла 12 °С/мин. Перед использованием катализаторы проходили термическую обработку в инертной среде. Для этого образцы нагревали в потоке азота объемом 30 мл/мин до 400 °С со скоростью 5 °С/мин, после чего медленно (3 °С/мин) охлаждали до комнатной температуры.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) использовали для определения состава поверхности МГФ и каталитических систем, а также для исследования содержания и типа поверхностных функциональных групп. Спектры регистрировали на приборе Axis Ultra DLD (Kratos, Великобритания) с использованием монохроматического $\text{Al K}\alpha$ излучения (1486,6 эВ). Обзорные РФЭС спектры получали при энергии пропускания анализатора равной 160 эВ и шаге 1 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали с энергией пропускания анализатора 20 эВ и шагом 0,05 эВ.

Трибохимические испытания

Трибохимические испытания ПСМ и их дисперсий с УНС проводили на машине трения МТУ-01 (ТУ 4271-001-29034600-2004). Пара трения «вращающееся кольцо – неподвижный диск» выполнена из закаленной стали марки ШХ15. Контактные давления от 0 до 1.22 МПа. Исследования проводили для изучения влияния строения присадок на коэффициенты трения пластичного смазочного материала в условиях гидродинамической смазки.

Реологические исследования

Для изучения реологических свойств использовался реометр «StressTech» производства фирмы «REOLOGICA Instrument AB». Данное оборудование представляет собой программно-аппаратный комплекс, состоящий из измерительного устройства (ротационного вискозиметра) с цифровым интерфейсом и персонального компьютера, оснащенного программным обеспечением для управления измерительным устройством и обработки экспериментальных данных. Предусмотрено использование чувствительных элементов конус-плоскость или плоскость-плоскость. Для поддержания постоянной температуры использовался термостат с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$.

2.2 Синтез и модификация структуры малослойных графитовых фрагментов и углеродных нанотрубок

2.2.1 Синтез МГФ методом химического осаждения из газовой фазы

Влияние условий синтеза МГФ на их морфологию, структуру и дефектность подробно описаны в работе [218]. Для синтеза различных МГФ предварительно синтезировали темплат MgO добавлением 4 л водного раствора оксалата аммония с концентрацией 0,3М к 1 л водного раствора нитрата магния с концентрацией 1,25М со скоростью 20 мл/мин при постоянном перемешивании. Полученный оксалат магния промывали изопропиловым спиртом и фильтровали, используя тefлоновую фильтровальную воронку с мембранным фильтром. Для разложения оксалата магния его отжигали в муфельной печи с доступом воздушной атмосферы при 500°C в течение 6 часов. Полученный темплат загружали в кварцевую лодочку и помещали в трубчатый кварцевый реактор диаметром 50 мм и осуществляли синтез МГФ.

В процессе нагрева до 800°C газообразный азот со скоростью 200 мл/мин пропускали через ректор для вытеснения воздуха и создания инертной среды (рисунок 2.1). После достижения требуемой температуры с помощью формирователя подачу газа переключали и барботировали азот со скоростью

1000 мл/мин в течении 30 мин через склянку Дрекселя с н-гексаном для получения «МГФ» и ацетонитрилом – для «N-МГФ». После окончания синтеза полученные продукты охлаждали в токе азота со скоростью 200 мл/мин до 200 °С, а затем на воздухе при комнатной температуре.

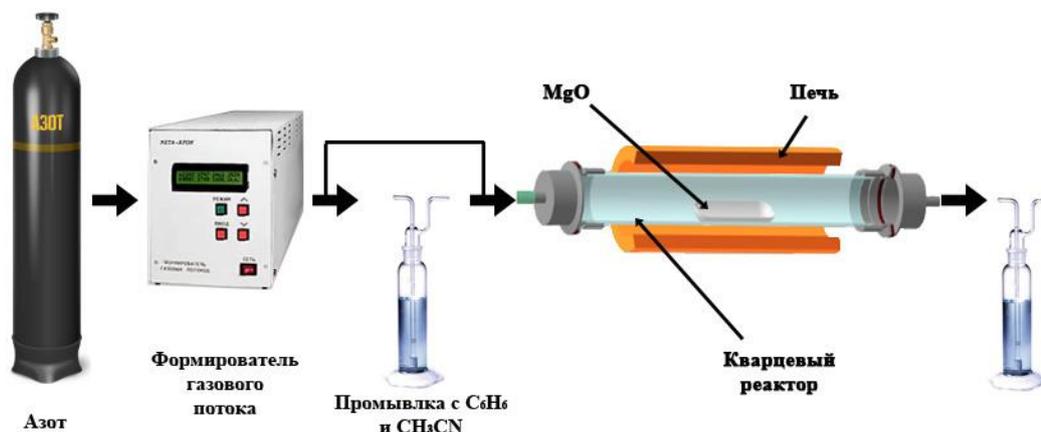


Рисунок 2.1 – Схема установки для синтеза МГФ и N-МГФ методом темплатного пиролиза

Кремний-замещенные МГФ получали по методике, аналогичной МГФ, однако применяли два различных метода допирования. В первом варианте кремниевые МГФ осаждали в течение 30 минут при 800 °С путем пропускания N₂ через смесь н-гексана и тетраметилсилана в объемном соотношении 2:1. Полученный материал был назван «Si-МГФ». Во втором варианте синтеза применяли двухстадийный пиролиз, методика которого была опробована в работе [219]. На первом этапе N₂ барботировали через н-гексан в течении 30 минут и пропускали через темплат нагретый до 900 °С. После чего не останавливая пропускания N₂ через реактор, снижали температуру реактора до 700 °С и на 15 мин переводили поток N₂ на смесь прекурсоров из первого варианта синтеза (н-гексан + тетраметилсилан). Синтезированный материал получил название «PD-Si-МГФ».

Очистку полученных образцов (МГФ, N-МГФ, Si-МГФ, PD-Si-МГФ) проводили кипячением их в концентрированной HCl в течение 3 часов. Затем фильтровали на тефлоновой воронке с мембранным фильтром и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод.

Сушили в сушильном шкафу при 70 °С. МГФ и N-МГФ также отжигали на воздухе при 200 °С в течение 1 часа.

2.2.2 Функционализация МГФ и N-МГФ

Образцы МГФ и N-МГФ подвергали обработке раствором концентрированной HNO_3 при кипячении в колбе с обратным холодильником и перемешивании на магнитной мешалке. Время обработки 3 и 1 час, соответственно. После этого полученный материал фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при 110 °С на воздухе. Таким образом получали образцы «O-МГФ» и «N-МГФ-Ox».

2.2.3 Пост-допирование аммиаком O-МГФ

Пост-допирование аммиаком проводили по методике [220]. Для этого 5 г образца O-МГФ помещали в вертикальный трубчатый кварцевый реактор диаметром 20 мм (рисунок 2.2). Сухой газообразный аммиак получали из водного раствора NH_4OH путем пропускания через осушительные колонки, наполненные твердым NaOH . Через образец продували поток подготовленного аммиака со скоростью 50 мл/мин в течение 3 часов при температуре синтеза 400 °С. Таким образом был получен образец «NO-МГФ».

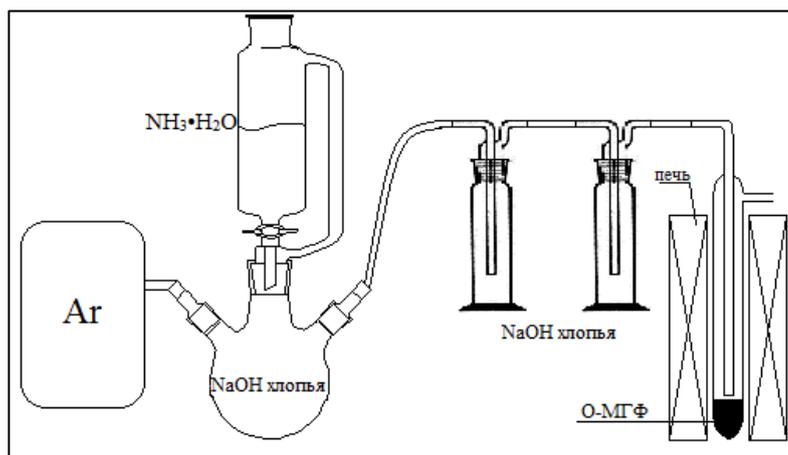


Рисунок 2.2 – Схема установки пост-допирования аммиаком

2.2.4 Синтез и функционализация УНТ

Для генерализации данных по влиянию гетерозамещения атомами азота и окислительной функционализацией, дополнительно к МГФ была проведена функционализация широко распространенных многостенных углеродных нанотрубок.

Многостенные УНТ и N-УНТ были синтезированы пиролизом гексана или ацетонитрила на катализаторе Co-Mo/MgO в кварцевом трубчатом реакторе при 750 °С. Для этого азот барботировали через склянку Дрекселя, содержащую н-гексан или ацетонитрил в течение 5 часов. После охлаждали реактор в инертной атмосфере и отмывали полученный образец от катализатора и аморфных примесей в концентрированном растворе HCl в течение 4 часов с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и сушкой при 130 °С, отжигом на воздухе при 350 °С в течение 1 часа.

УНТ окисляли кипячением с обратным холодильником в растворе концентрированном растворе HNO₃ в течение 6 часов для получения максимального содержания кислорода, после промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и сушили при 110 °С [221]. Таким образом полученные наноматериалы были названы «УНТ», «УНТок» и «N-УНТ».

2.2.5 Получение каталитических систем

Кобальтовые катализаторы для процесса ФТ с 10 % содержанием кобальта готовили методом пропитки. В качестве носителей использовали образцы МГФ, N-МГФ, O-МГФ, N-МГФ-Ох, NO-МГФ и промышленно используемую алюмомагниевою шпинель. Носители пропитывали раствором Co(NO₃)₂·6H₂O в C₂H₅OH при постоянном перемешивании. После этого образец помещали в нагретую до 130 °С печь и выдерживали 12 часов. Просвечивающей электронной микроскопией было определено, что данный метод пропитки для гидрофобных носителей МГФ и N-МГФ приводил к

образованию малоактивных частиц кобальта, размером более 100 нм (рисунок 2.3). Поэтому данные образцы пропитывали раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и помещали в ультразвуковую ванну на 4 часа, после чего раствор быстро упаривали на роторном испарителе. Полученные образцы содержали менее крупные частицы. Все катализаторы обозначали как «10Co/X», где X – обозначение носителя.

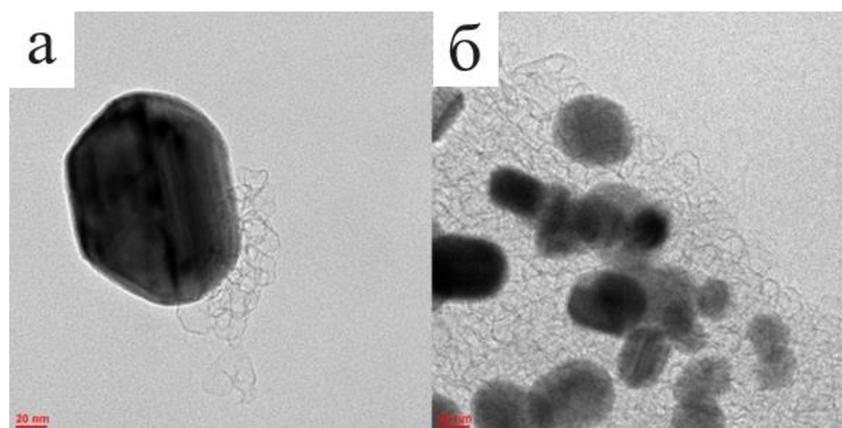


Рисунок 2.3 – Микрофотографии кобальтовых катализаторов на МГФ, полученных без роторного испарителя (а) и с роторным испарителем (б)

Железные и кобальтовые катализаторы для метода ФТ, полученные методом искрового плазменного спекания (ИПС), готовили пропиткой окисленных МГФ этанольным раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при расчетной загрузке 10 мас. %. После обработки ультразвуком и испарения растворителя при 70 °С, образцы сушили при 130 °С в течение 12 часов. Для разложения солей пропитанные образцы нагревали в инертной атмосфере до 150 °С со скоростью 10 °С/мин, затем до 250 °С со скоростью 1 °С/мин и отжигали при этой температуре в течение 4 ч. Синтезированные катализаторы получили названия «CoGNF» и «FeGNF».

Для искрового плазменного спекания катализаторов использовали установку Labox-625 (Sinterland, Япония). Порошки CoGNF и FeGNF помещали в графитовую форму и спекали в течение 5 мин при давлении 30 МПа при температуре 600 или 800 °С в вакууме 10^{-2} Торр. Во время спекания одновременно с давлением подавался импульсный постоянный ток. Линейное

изменение тока было запрограммировано для достижения скорости нагрева 100 °С/мин. Спеченные катализаторы были обозначены как «MeGNFT», где Me представляет собой Co или Fe, а T обозначает температуру спекания.

Катализаторы на основе хрома для процесса ОДП с содержанием металла 5 мас. % были синтезированы пропиткой носителей УНТок, N-УНТ, МГФ, N-МГФ, О-МГФ нитратом хрома. В качестве эталонного носителя использовали коммерческий активированный уголь DARCO (обозначен как «С»). Для МГФ и N-МГФ катализаторы были приготовлены методом пропитки с использованием роторного испарителя. После пропитки образцы сушили в сушильном шкафу при 130 °С в течение 24 часов и прокаливали в вертикальном кварцевом трубчатом реакторе при 350 °С в потоке азота 30 мл/мин. Для каталитических испытаний использовали просеянную фракцию (0,25–0,5 мм) каждого хромового катализатора. Синтезированные хромовые катализаторы были обозначены как «CrCNTox», «CrNCNT», «CrGNFp», «CrNGNF», «CrGNFох», «CrC». Таким образом было получено 16 каталитических систем трех видов.

2.3 Испытание полученных новых материалов в процессах, протекающих на межфазных границах

2.3.1 Каталитические испытания

Реакция Фишера-Тропша (ФТ)

Каталитические испытания кобальтовых катализаторов процесса ФТ проводили в вертикальном реакторе из нержавеющей стали и диаметром 16 мм с неподвижным слоем катализатора (рисунок 2.4).

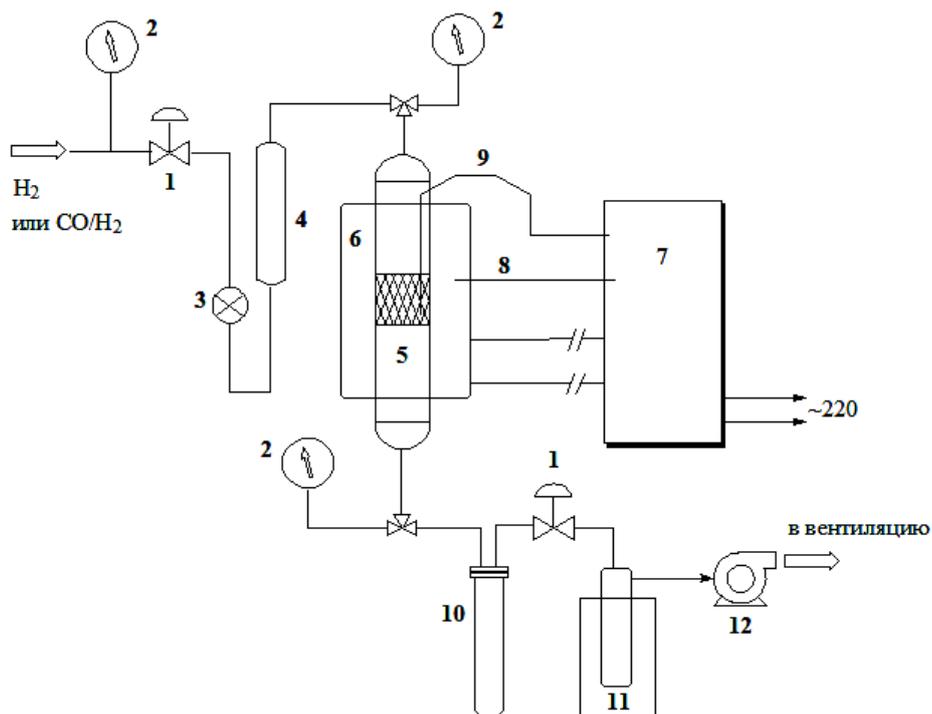


Рисунок 2.4 – Схема каталитической установки: 1-Регулятор давления; 2-Манометр; 3-Регулировочный винт; 4-Поплавковый расходомер; 5-Реактор; 6-Печь; 7-Блок контроля температурой; 8,9-Термопары; 10-Приемник; 11-Холодная ловушка; 12-Счетчик газового потока

В реактор помещали 0,5 г катализатора, разбавленного 2 мл кварцевого песка. Активацию катализатора проводили *in situ* в токе водорода со скоростью 3 нл/час при 400 °С в течение 4 часов. Испытания образцов проводили в смеси $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:1.9$ (с 5 % Ar в качестве внутреннего стандарта), с расходом 6 нл/ч/г при давлении 20 атм. Температуру повышали от 180 до 240 °С и затем сохраняли постоянной (240 °С) до достижения псевдостационарного режима в течение 20–30 ч. Газовые продукты реакции: $\text{C}_1 - \text{C}_4$ углеводороды и CO_2 исследовали с помощью газового хроматографа “ЛКМ-80”.

Конверсия CO рассчитывалась по формуле:

$$\text{CO конверсия} = \frac{\text{превращенный CO, моль}}{\text{входящий CO, моль}} \times 100\% \quad (1)$$

Селективность для каждого продукта реакции рассчитывалась по формуле (2):

$$\text{Селективность} = \frac{\text{количество CO, превращенного в продукт}}{\text{общее количество превращенного CO}} \times 100 \% \quad (2)$$

Селективность по C_{5+} углеводородов рассчитывалась по разности из общего баланса массы и количества образовавшихся $C_1 - C_4$ углеводородов и CO_2 газов. Активность катализатора нами рассчитывалась как количество превращённого CO , приведённого на количество кобальта, в секунду.

Для испытания спеченных катализаторов (MeGNFT) в процессе ФТ катализатор (400 мг) измельчали и разбавляли 2 см³ кварца и помещали в вертикальный трубчатый стальной реактор с внутренним диаметром 16 мм. Реактор нагревали до 240 °С для кобальтовых катализаторов, или до 300 °С – для железных. Для кобальтовых катализаторов расход смеси составил 6 нл/ч/г и соотношение $CO : H_2$ равно 1:2, а для железных – 5 нл/ч/г и 1:1, соответственно. Все катализаторы были испытаны при давлении 20 атм.

$C_1 - C_4$ углеводороды и CO_2 анализировали на газовом хроматографе «LKM-80». Конверсия CO и селективность по каждому продукту рассчитывались по формулам (1) и (2), соответственно. Для сравнения не спеченный образец FeGNF перед испытанием был активирован *in situ* в потоке синтез-газа (соотношение $CO : H_2$ равно 1:1, объемная скорость 5 нл/ч/г) при 400 °С в течение 4 часов. Этот образец был обозначен как «FeGNFact».

Реакция окислительного дегидрирования пропана

Для испытания хромовых катализаторов в окислительном дегидрировании пропана их помещали в стальной реактор с внутренним диаметром 4 мм при атмосферном давлении в интервале температур 500–750 °С. Смесь C_3H_8 и CO_2 в объемном соотношении 1:2 подавали в реактор со скоростью 30 мл/мин. Загрузка катализатора составляла 0,5 г. Продукты реакции анализировали в режиме реального времени с использованием газового хроматографа Chromatec-Crystal 5000, оснащенного детектором по

теплопроводности, колонкой М ss316 3м×2мм, сеткой Hayesep Q 80/100 и молекулярными ситами СаА.

Конверсия бутанола-2

Каталитические испытания безметалльных катализаторов из кремний-замещенных МГФ в реакции превращения бутанола-2 проводили в кварцевом трубчатом реакторе (диаметром 0,5 см) с использованием импульсного микрокаталитического метода. 50 мг образца помещали в изотермическую зону реактора. Температура в реакторе стабилизировалась в пределах ± 1 °С. Шприцем вводили 5 мкмоль паров бутанола-2 в поток N₂ со скоростью 50 мл/мин, подаваемого в реактор. Продукты превращения анализировали на хроматографе Хром-5.

2.3.2 Электрохимические испытания

Для электрохимических испытаний кремний-замещенных МГФ были изготовлены электроды, состоящие из 80 мас. % синтезированных материалов (Si-МГФ/PD-Si-МГФ), 10 мас. % проводящей сажи Super-P и 10 мас. % полиакриловой кислоты в качестве связующего. Эти компоненты смешивали с N-метилпирролидоном с образованием однородной суспензии. С целью получения электрода суспензию наносили на медную фольгу и сушили в вакуумном шкафу при 100 °С в течение 16 часов и затем вырезали диски диаметром 12 мм. Массовая нагрузка каждого электрода составляла $\sim 0,8$ мг/см². Ячейки типа R2025 собирали в перчаточном боксе, заполненном аргоном, с использованием подготовленных электродов и противоэлектрода – металлического лития, сепаратора Celgard 2400 и 1М раствора электролита LiPF₆ в этиленкарбонате/диэтилкарбонате. Измерения гальваностатического заряда/разряда проводились в диапазоне потенциалов 0,01–3,0В с использованием тестера аккумуляторов марки LAND CT2001A.

2.3.3 Трибохимические испытания

Для определения коэффициента трения исследуемые образцы с промышленно выпускаемыми ПСМ готовили механическим смешением базовой смазки с добавкой УНМ (МГФ и N-МГФ). Дисперсии с модельной смазкой готовили предварительно переведя вазелин в изотропное состояние, с последующим механическим перемешиванием и гомогенизацией с помощью ультразвука (УЗДН-2Т). Компоненты предварительно взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Массовая доля УНМ в дисперсии ПСМ варьировалась от 0,1 до 1,5 мас. %. Показатели коэффициента трения при контактных давлениях от 0 до 250 Н исследовали на универсальной машине трения МТУ-01. Условия трения: частота вращения шпинделя – 200 об/мин, скорость скольжения – 0,19 м/с, однократное смазывание.

Для определения реологических свойств использовали два типа тестов.

Сдвиговый (разрушающий) тест. Исследование проводили по методике, представленной в ГОСТ Р ИСО 6388-93, использовался реометр «StressTech» производства фирмы «REOLOGICA Instruments AB». Применялась система «плоскость – плоскость» следующей геометрии: $2r = 10$ и 20 мм, зазор между плоскостями – $0,4$ мм. Такие параметры позволяют утверждать, что изучение реологических свойств происходит в гидродинамическом режиме. Вращение вала осуществлялось с помощью турбины низкого трения, питаемой сжатым воздухом. Установка зазора между воспринимающими элементами проводилась с помощью высокоточного автоматического микрометра. Для поддержания постоянной температуры использовалось термостатирование с точностью $\pm 0,1$ °С. Испытание на сдвиговый тест выполнялось при постоянной температуре 20 °С. В нем определялась зависимость «напряжение сдвига – скорость сдвига» в заданном диапазоне скоростей сдвига. С целью определения кривой гистерезиса исследованных систем измерения проводили в диапазоне контактных давлений от 0 Па до $3,5$ Па и наоборот. Для обработки

экспериментальных данных был использован метод Кэссона, где кривые течения подчиняются обобщенному уравнению (3):

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (3)$$

где χ – параметр реологического уравнения, отвечающий за пластическое поведение ($\chi=0$ – пластическое течение, $\chi>0$ псевдопластическое течение), τ_c – предельное напряжение по Кэссону, η_c – пластическая вязкость по Кэссону. Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении агрегатов, второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц. Коэффициент χ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц и связан с рыхлостью или компактностью отдельного агрегата частиц.

Осцилляционный (неразрушающий) тест выполняли при постоянной температуре 22 °С. Вязкоупругие свойства в эксперименте определяли при варьировании частоты сдвига в пределах от 0,1 до 12 Гц. Поведение систем, обладающих вязкоупругими свойствами, а именно характеризующихся в широком частотном диапазоне внешнего воздействия не только вязкостными, но и упругими свойствами, можно описать с помощью модели Максвелла для вязкоупругих тел. Принцип работы модели заключается в получении отклика системы на внешнее воздействие. Время релаксации системы определяется уравнением (4) :

$$\tau_p = \frac{\eta}{G_0} \quad (4)$$

где η — вязкость; G_0 — модуль накопления на плато.

Осцилляционная реология позволяет количественно оценить как вязкие, так и упругие свойства системы. Модули накопления G' (упругости) и потерь G'' (вязкости) подчиняются следующим соотношениям (5, 6):

$$G' = \frac{G_0(\omega \cdot \tau_p)^2}{1 + (\omega \cdot \tau_p)^2} \quad (5)$$

$$G'' = \frac{G_0 \cdot \omega \cdot \tau_p}{1 + (\omega \cdot \tau_p)^2} \quad (6)$$

где ω — частота осцилляций.

Модуль накопления G' и модуль потерь G'' являются составляющими комплексного модуля сдвига G^* представляющего собой их сумму (7):

$$G^* = G' + iG'' \quad (7)$$

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Анализ структурно-морфологических характеристик малослойных графитовых фрагментов при окислительной функционализации и допировании атомами азота

3.1.1 Нефункционализованные МГФ и УНТ

Для оценки структурных перестроек, происходящих в МГФ при окислительной функционализации и допировании атомами азота, мы сочли необходимым провести сравнение результатов этих влияний у хорошо изученных объектов – многослойных УНТ.

Исходные МГФ представляют собой 2D материал и состоят из нескольких плоских, загнутых по краям графеновых листов, размером не более 50 нм. Часто в литературе подобные структуры называют хлопьями или чешуйками. В УНТ, представляющих собой 1D-материал, листы скручены в трубки и вложены друг в друга. На изображениях ПЭМ видно, что стенки УНТ имеют более совершенную слоистую структуру и более равномерное расстояние между слоями по сравнению с МГФ (рисунок 3.1). Графитовая структура хорошо сохраняется даже в изгибах трубки, в то время как в МГФ наблюдается изменение межслоевого расстояния из-за искажения слоев.

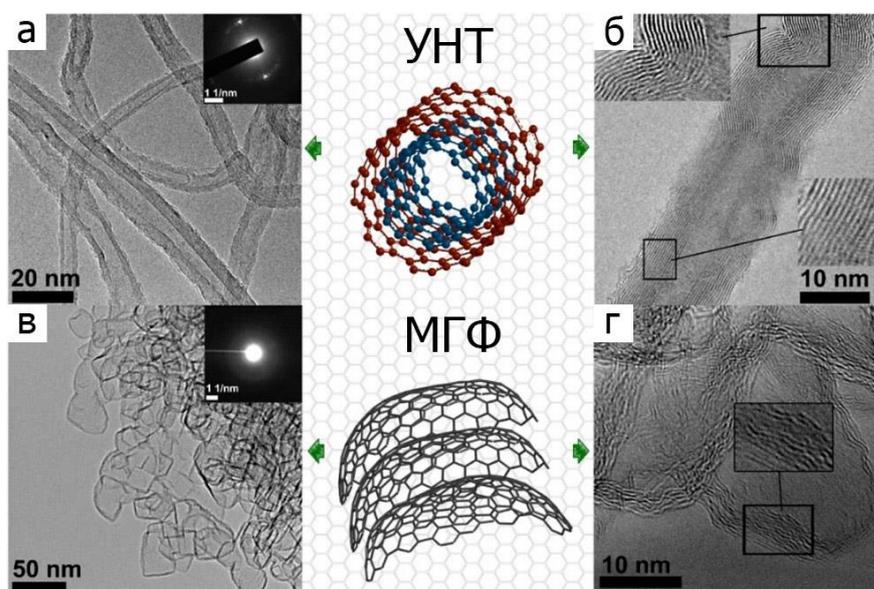


Рисунок 3.1 – ПЭМ изображение УНТ (а, б) и МГФ (в, з) [222]

3.1.2 Влияние окислительной функционализации и введения атомов азота в структуру УНТ

Функциональное окисление УНТ концентрированной азотной кислотой подробно изложено в работе [223]. На ПЭМ изображениях, представленных на рисунке 3.2 видно, что в результате обработки происходит разрушение поверхностных слоев, а также наблюдается открытие каналов УНТ и разделение трубки на несколько частей в наиболее дефектных областях. Допирование атомами азота УНТ в свою очередь приводит к изменению цилиндрической структуры в бамбукоподобную. В результате в канале N-УНТ образуются изогнутые перемычки, которые создают дополнительные дефекты в местах примыкания друг к другу.

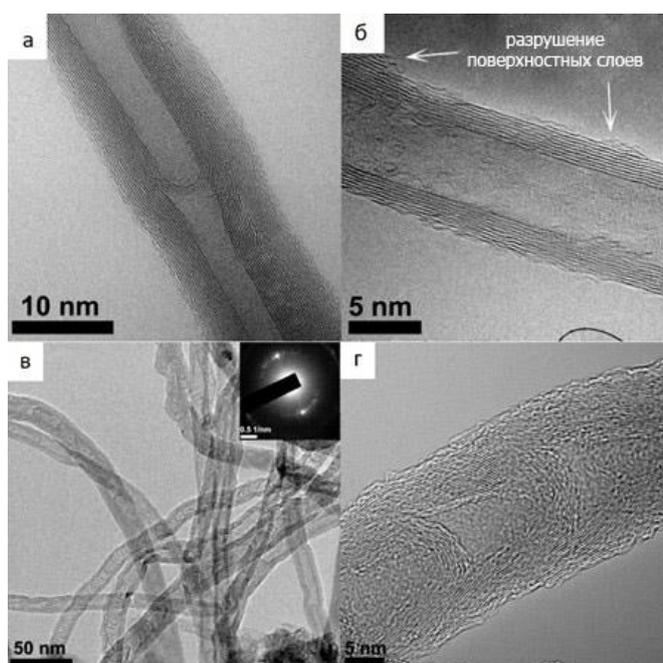


Рисунок 3.2 – ПЭМ изображения O-УНТ(а, б) и N-УНТ(в, г) [222]

Данные об удельной площади поверхности и атомном содержании атомов азота и кислорода в УНТ представлены в таблице 3.1. Удельная площадь поверхности УНТ в результате различной обработки незначительно увеличивается. Это можно объяснить тем, что в процессе окисления открываются каналы трубок, увеличивая доступную площадь для адсорбции.

Изменение структуры с цилиндрической на бамбуковидную также приводит к увеличению площади, по-видимому, за счет дефектов в структуре.

Максимальное содержание кислорода для О-УНТ составляет 8 ат. %, а азота порядка 0,8 ат. %. В N-УНТ имеется 1,5% атомов кислорода, что может говорить о большей дефектности поверхности в местах встраивания атомов азота, в результате чего происходит окисление на воздухе поверхностных атомов.

Таблица 3.1 – Удельная площадь поверхности по БЭТ и содержание азота и кислорода в образцах УНТ, N-УНТ и О-УНТ

Образец	$S_{уд}$ (м ² /г)	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

3.1.3 Влияние окислительной функционализации и введения атомов азота в структуру МГФ

Внедрение атомов азота в графеновые слои МГФ не приводит к значимым видимым изменением структуры, что связано со схожими размерами атомов. Окисление как исходных МГФ, так и N-МГФ приводит к одинаковым изменения в строении, происходит разрушение частиц по их краям (рисунок 3.3). Причем, так как края исходных МГФ и N-МГФ сильно изогнуты и дефектны, их деструкция должна сопровождаться снижением количества дефектов укладки и дефектных слоев на поверхности.

Так как края частиц МГФ и N-МГФ хаотично ориентированы друг относительно друга, это приводит к их низкой насыпной плотности (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Насыпная плотность малослойных графитовых фрагментов

Образец	МГФ	N-МГФ	O-МГФ	NO-МГФ	N-МГФ-Ох
Насыпная плотность, г/мл	0,1	0,3	0,9	0,7	0,5

В процессе окисления происходит удаление аморфных и недосформированных частиц с образованием плотных макрочастиц, в которых происходит уплотнение из-за сродства функциональных групп на поверхности. При этом общее число краевых атомов не изменяется.

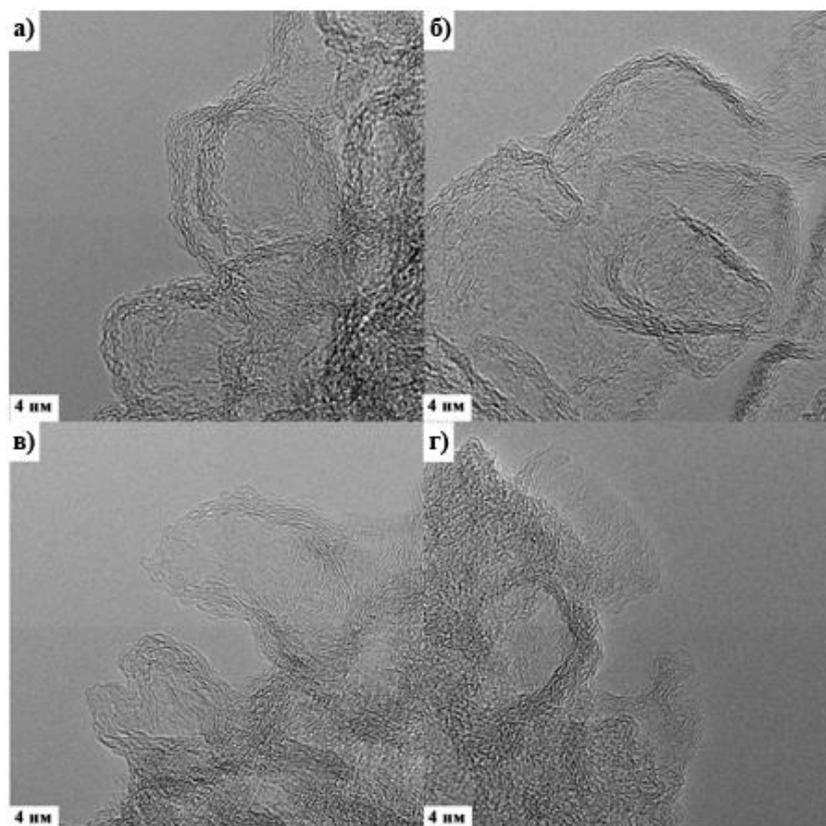


Рисунок 3.3 – Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения для: а) МГФ; б) N-МГФ; в) O-МГФ; г) N-МГФ-Ox [224]

Наблюдаемые закономерности в УНТ значительно отличаются от образцов МГФ, допированных азотом и кислородом. На рисунке 3.4 представлены обзорные спектры РФЭС для МГФ. В диапазоне 280–297 эВ наблюдается пик C1s, при 395–414 эВ – N1s и при 525–543 эВ – O1s. После окисления углеродных наночастиц интенсивность пика O1s многократно увеличивается, что соответствует увеличению содержания поверхностных кислород-содержащих групп.

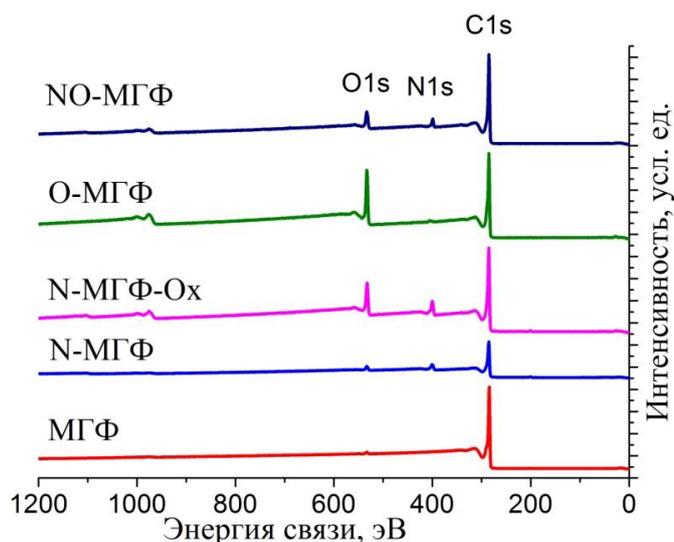


Рисунок 3.4 – Обзорный спектр РФЭС МГФ и их производных

С помощью математической обработки спектра N1s можно определить процентное содержания различных типов азота, представленных на рисунке 3.5.

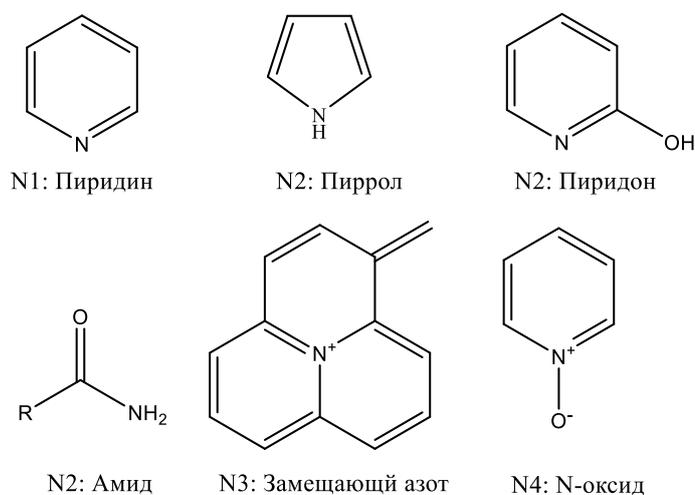


Рисунок 3.5 – Различные типы азота

По литературным данным энергия связи $398,3 \pm 0,3$ эВ соответствует пиридиновому типу азота (N1) [225]. Значения $400,1 \pm 0,3$ эВ могут быть характерны как для пиррольного (N2), пиридонового (N2), так и для амидного азота (N2). Энергия связи $401,1 \pm 0,1$ эВ в азот-допированных графитоподобных материалах, как правило, приписывается замещающему типу азота (N3) [226]. Энергия $402,5$ эВ и выше соответствует различным оксидным формам азота (N4), таким как пиридин-N-оксид, C-NO₂, C-ONO, NO₂⁻, C-ONO₂, NO₃⁻. Данные о

поверхностном содержании элементов и различных типов азота в образцах, полученные методом РФЭС, представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Элементное содержание поверхности МГФ и их производных

Образец	Элемент, ат. %						N/C× 100%
	O	N	Тип азота				
			N1	N2	N3	N4	
N-МГФ	3,3	8,7	2,7	1,8	2,6	1,6	9,8
N-МГФ-Ох	10,0	8,5	2,3	2,6	1,8	1,8	10,4
O-МГФ	17,1	0,9	0,0	0,1	0,1	0,7	1,1
NO-МГФ	5,8	4,9	1,3	2,0	0,8	0,8	5,5
N1 – пиридиновый, N2 – пиррольный/пиридоновый/амидный, N3 – замещающий, N4 – NO _x							

Отношение атомов азота к углероду для N-МГФ не изменяется после его окисления концентрированной азотной кислотой (образец N-МГФ-Ох). Это, по-видимому, связано с равномерным распределением атомов азота по объёму образца. И хотя окисление частиц приводит к деструкции поверхности, но не изменяет соотношение атомов азота к углероду в объеме образца. В образце N-МГФ преобладают пиридиновый и замещающий типы азота. При окислении образца наблюдается увеличение доли компонент N2 и N4 и уменьшение содержания пиридиновой N1 и замещающей N3 компонент, что говорит об их окислении с образованием пиридоновой и окисленных форм, как это было показано в работе [227]. Внедрение азота в образце NO-МГФ осуществляется пост-допированием O-МГФ за счёт взаимодействия поверхностных кислородных групп с газообразным аммиаком и сопровождается снижением содержания поверхностного кислорода. В результате реакции карбоксильных групп с аммиаком образуются амидные формы азота, что отражается в преобладании доли компоненты N2. Схема реакции поверхностных функциональных групп при пост-допировании представлена на рисунке 3.6. Атомы азота при этом должны быть локализованы на поверхности образца.

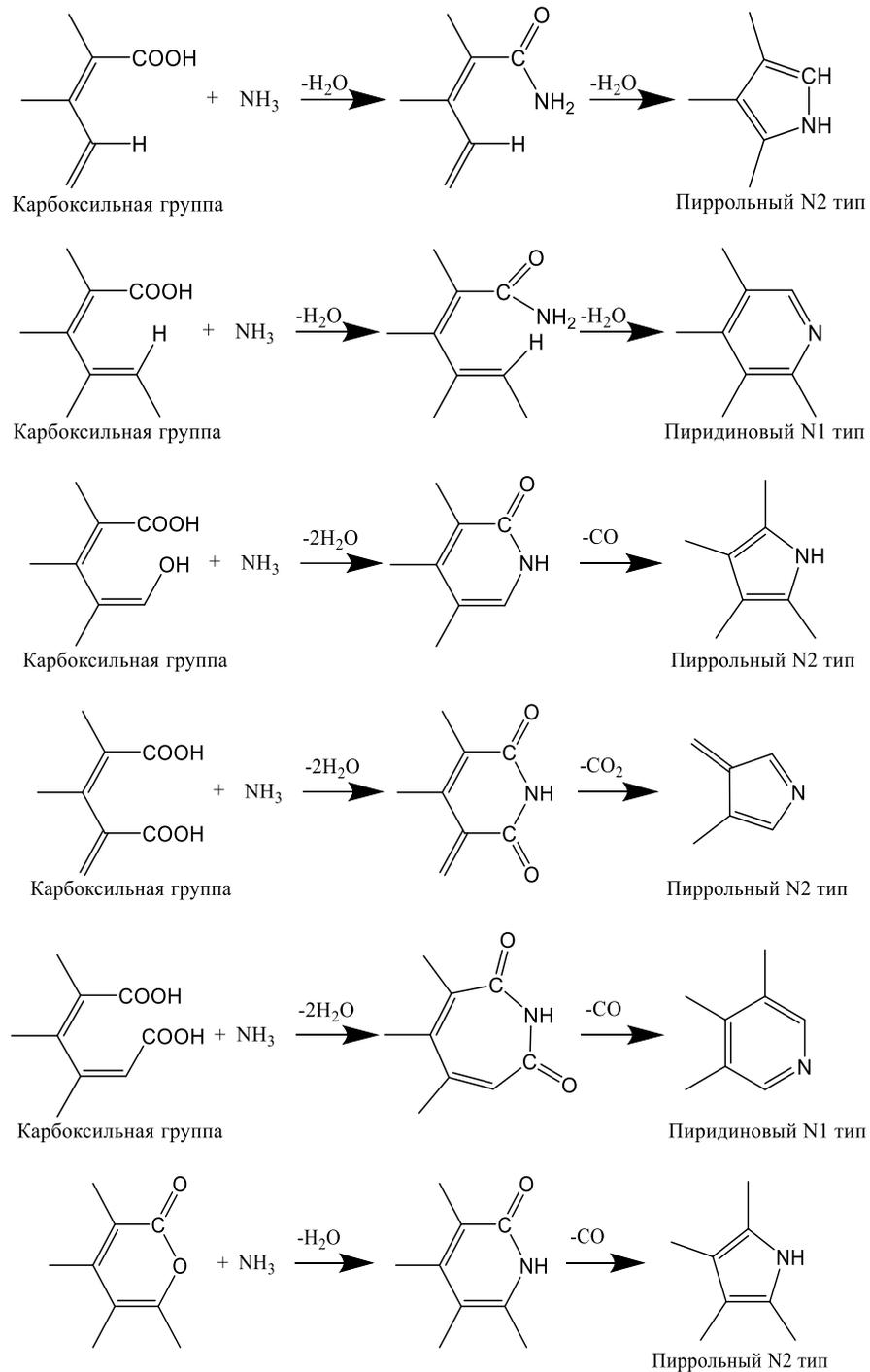


Рисунок 3.6 – Схема образования азотных групп, полученных пост-допированием

[228]

Можно заключить, что появление компоненты N2 в образце N-МГФ вызвано преимущественно пиррольными группами, N-МГФ-Ох – пиридоновыми, а в NO-МГФ – амидными.

Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) МГФ (таблица 3.4) варьируется в широком интервале от 25 до 1500 м²/г. В результате окислительной

функционализации поверхности МГФ и N-МГФ наблюдается уменьшение $S_{уд}$ с 1495 и 1036 до 54 и 120 m^2/g , соответственно. Это отличает их от УНТ, окисление которых сопровождается ростом удельной площади поверхности. Для МГФ такое поведение связано с сильным взаимодействием между функциональными группами углеродных наночастиц и с блокировкой большей части пор, что подтверждается ростом насыпной плотности материала и резким снижением $V_{пор}$. В связи со специфической формой изотерм адсорбции корректное определение радиусов пор по методу ВЖ было затруднено. Такой тип кривых соответствует сложной конфигурации пор, представляющей собой форму «бутылки», когда основной объём пор отделён от окружающей среды «бутылочными горлышками». Стоит отметить, что наименьшей $S_{уд}$ обладает пост-допированный образец. Возможно, образование пиридиновых, пиррольных и четвертичных азотных групп из амидов, как это показано на рисунке 3.6 приводит к сшивке частиц МГФ между собой, так как в этом образце азотные группы сконцентрированы преимущественно по краям МГФ.

Таблица 3.4 – Результаты низкотемпературной адсорбции МГФ и их производных

Образец	$S_{уд}, m^2/g$	$V_{пор}, cm^3/g$
МГФ	1500±150	3,71
N-МГФ	1040±110	1,01
O-МГФ	54±6	0,08
NO-МГФ	24±3	0,04
N-МГФ-Ox	120±12	0,09

Данные, полученные методом РФА, позволяют подтвердить разницу в степени графитизации между УНТ и МГФ и их функционализированными производными (рисунок 3.7). Для УНТ графитовый пик (002) четко прослеживается при $25,7^\circ$, в то время как МГФ имеют широкое аморфное гало. Небольшие пики на рентгенограммах образцов МГФ при $21,9^\circ$ и $31,4^\circ$ можно отнести к остаточному содержанию SiO_2 из кварцевого реактора, использованного для синтеза. Межплоскостное расстояние значительно изменяется для МГФ в результате их функционализации, приближаясь к значению для чистого графита, что говорит о том, что введение гетероатомов приводит к «графитизации» структуры. Таким образом, на основании результатов ПЭМ и РФА можно сделать вывод, что структура УНТ более совершенна по сравнению со структурой МГФ.

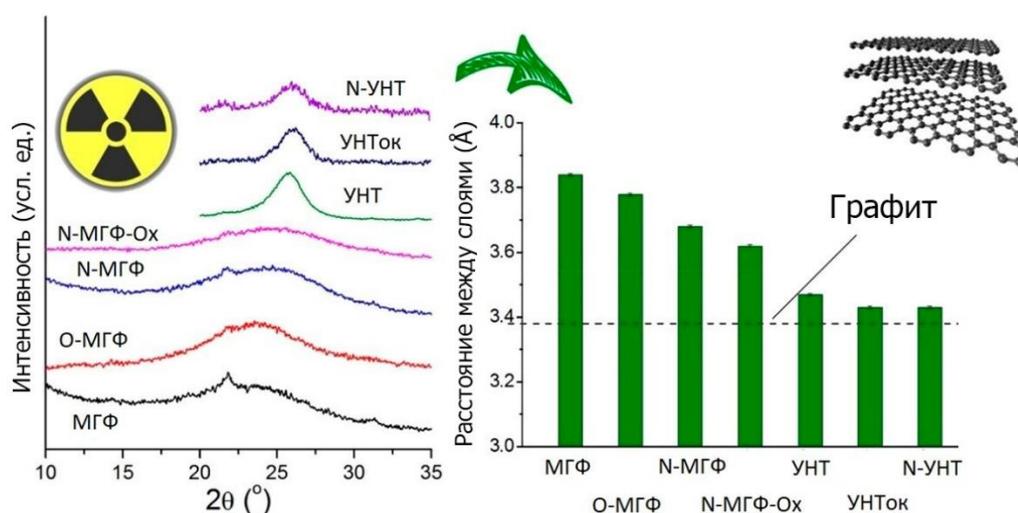


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы, полученные методом РФА, и рассчитанные межплоскостные расстояния в исследованных образцах [222]

Структурные различия между МГФ и графитом обусловлены малым размером МГФ и большим количеством краевых атомов углерода, что приводит к беспорядку в расположении графеновых слоев, или к так называемой турбостратной структуре частиц. Структурные различия МГФ и УНТ отражаются в КР спектрах, представленных на рисунке 3.8. Уширение D линии при 1350 см^{-1} в спектре МГФ делает его похожим на сажу и уголь, а спектр УНТ близок к поликристаллическому графиту.

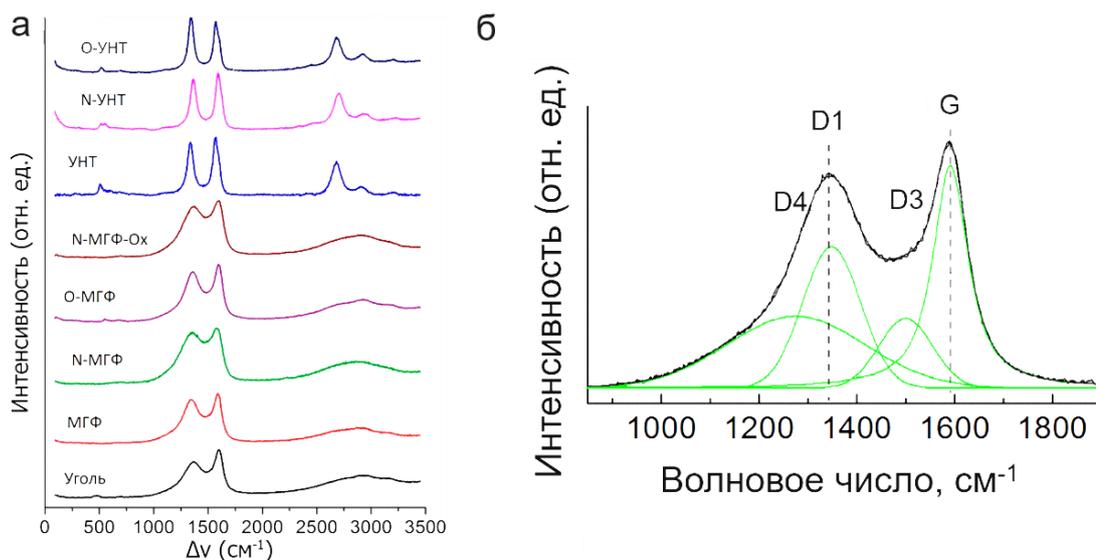


Рисунок 3.8 – Спектры комбинационного рассеяния МГФ, УНТ и их окисленных и замещенных азотом производных (а) и пример разложения области 800-2000 см⁻¹ КР-спектра для МГФ (б) [222]

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. Несмотря на то, что КР-спектры графитовых материалов, как правило, описывают линиями Лоренца, в случае МГФ, ввиду их малого размера и разного числа графеновых листов, для описания «дефектных» компонент использовали функции Гаусса. Данная методика анализа согласуется с описанной в работе [229] и предполагает уширение полос D и G после введения в МГФ атомов азота. В то же время, относительная площадь полосы G пределах погрешности не изменяется. Замещение азотом приводит к искажению углов и длин связей С—С в ароматическом кольце, но при этом не влияет на общую графитовую структуру и морфологию частиц, что подтверждают данные РФА и отношение интенсивностей полос G' и G (рисунок 3.9). 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, что сопровождается уменьшением межслоевого расстояния. Однако,

концентрация дефектов в N-МГФ выше по сравнению с исходными МГФ. Отношение S_{D4}/S_G изменяется в пределах погрешности, а отношение S_{D3}/S_G и S_{D1}/S_G увеличивается из-за нарушения симметрии графитовой решетки. 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.

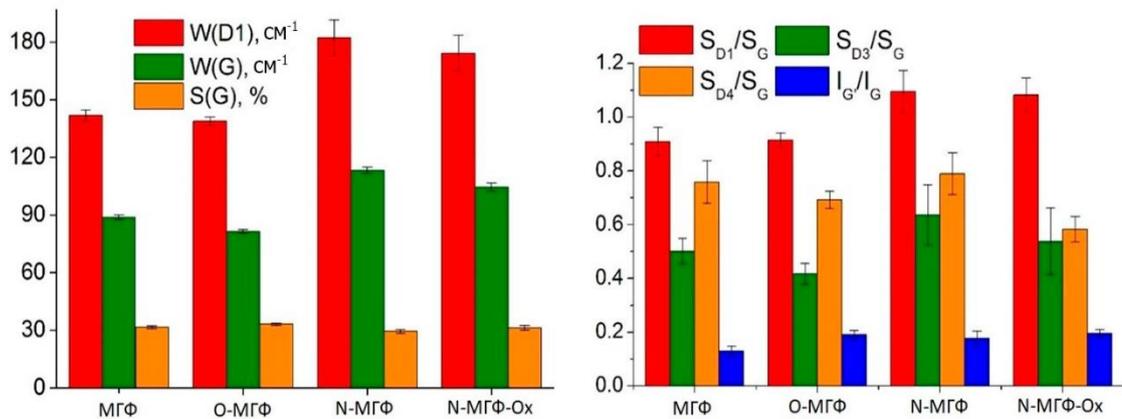


Рисунок 3.9 – Результат обработки спектров КР для МГФ., где $W(D1)$ – степень структурированности аморфной части, $W(G)$ – степень структурированности графитовой части, $S(G)$ – доля неповрежденных графитовых кластеров, S_{D1}/S_G – атомы углерода с нарушенной симметрией графитовой ячейки, S_{D3}/S_G – дефекты упаковки и аморфный углерод, S_{D4}/S_G – аморфный углерод, I_G/I_G – межслоевые дефекты [222]

На основе представленных данных можно сделать вывод, что при введении азота в УНТ и МГФ не изменяется слоистая структура материала, но возникает уменьшение межслоевого расстояния, особенно выраженное для МГФ. Внутри слоев формируется множество дефектов, которые изменяют углы и длины связи, образуя отверстия. Наиболее существенное отличие УНТ и МГФ заключается в том, что гетерозамещение изменяет структуру УНТ на стадии роста и вносит дополнительные искривления в нанотрубки, формируя их как бамбукоподобные. В случае получения N-МГФ сохраняется форма

«чешуйки», подобной МГФ. Большая доступная площадь поверхности МГФ, обусловленная их структурой и небольшим размером частиц, а также высокая концентрация функциональных групп и гетероатомов по отношению к атомам углерода, делает МГФ и их модифицированные структуры более перспективным и интересным материалом для исследования по теме данной диссертации.

3.2 Влияния МГФ и их аналогов как носителей на активность металлсодержащих каталитических систем

3.2.1 Кобальтовые катализаторы, нанесенные на различные графеноподобные структуры в процессе Фишера-Тропша

Различная функционализация МГФ оказывает влияния на структуру каталитической системы, содержащей кобальт, что может отразиться на процессы конверсии. Методом РФА исследовали фазовый состав и размер получаемых кристаллитов кобальта для синтезированных катализаторов после отжига нитрата кобальта(II). На рисунке 3.10 представлены полученные дифрактограммы.

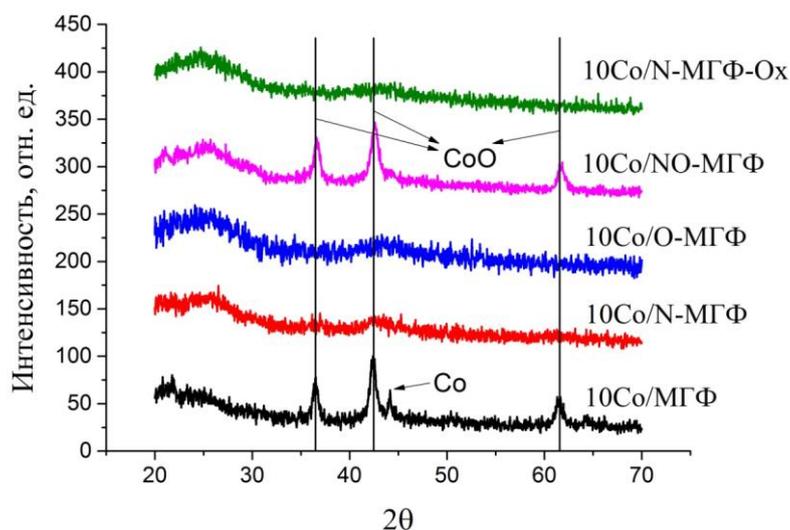


Рисунок 3.10 – Рентгеновская дифрактограмма синтезированных катализаторов

Для всех образцов на дифрактограмме при углах 2θ , равных 20° – 30° , наблюдается широкое гало, соответствующее графитоподобной, но

аморфизированной структуре, которое относится к углеродным носителям, что подтверждают данные КР-спектроскопии. Во всех отожжённых катализаторах присутствует фаза оксида кобальта CoO с максимумами при $36,5^\circ$, $42,4^\circ$ и $61,4^\circ$. Средний размер кристаллитов кобальта определяли по максимуму при $42,4^\circ$ с применением формулы Шеррера. Полученные результаты приведены в таблице 3.5. Низкая интенсивность и большая ширина максимумов CoO в образцах $10\text{Co}/\text{N}$ -МГФ, $10\text{Co}/\text{O}$ -МГФ и $10\text{Co}/\text{N}$ -МГФ-Ох связаны, по-видимому, с малым средним размером кристаллитов (менее 4 нм). На дифрактограмме образца $10\text{Co}/\text{МГФ}$ присутствует также максимум при $44,5^\circ$, соответствующий фазе металлического кобальта в кубической упаковке. Учитывая то, что как правило, нитрат кобальта в нанесённых катализаторах разлагается преимущественно до Co_3O_4 [230], а также наличие металлического кобальта, можно предположить, что при отжиге образцов на основе МГФ происходит частичное восстановление оксидов кобальта. В качестве восстановителя, по-видимому, выступают сами частицы углеродного носителя и их дефекты.

Таблица 3.5 – Размер частиц кобальта в составе различных катализаторов

Катализатор	$D(\text{Co})$ по РФА, нм	$D_{\text{cp}}(\text{Co})$ по ПЭМ, нм
$10\text{Co}/\text{МГФ}$	10,4	$36,2 \pm 1,0$
$10\text{Co}/\text{N}$ -МГФ	<4	$11,2 \pm 0,1$
$10\text{Co}/\text{O}$ -МГФ	<4	$5,3 \pm 0,2$
$10\text{Co}/\text{NO}$ -МГФ	8,8	$7,2 \pm 0,1$
$10\text{Co}/\text{N}$ -МГФ-Ох	<4	$11,5 \pm 0,2$

Микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения частиц по размерам для катализаторов, подвергнутых восстановлению и последующему пассивированию, представлены на рисунке 3.11. Все образцы демонстрируют мономодальное распределение частиц по размерам. Образец $10\text{Co}/\text{МГФ}$ имеет широкий диапазон распределения от 20 до 80 нм. Внедрение гетероатома в структуру углеродного носителя позволяет уменьшить размер частиц до 6–20

нм с максимумом в области 10 нм, за счет увеличения гидрофильности поверхности, и координации кобальта атомами азота. Для катализатора на окисленном азот-замещённом носителе (N-МГФ-Ох) заметного изменения распределения не наблюдается. Для образца с окисленным носителем 10Co/O-МГФ (по сравнению с не окисленным) максимум распределения смещается к 2–4 нм. Это связано с увеличением дефектности образца и ростом количества поверхностных функциональных групп. Замещение части этих групп на азот-содержащие методом пост-допирования смещает максимум распределения получаемых частиц кобальта в область 8 нм. По-видимому, это происходит как за счёт замены кислых карбоксильных групп на амидные.

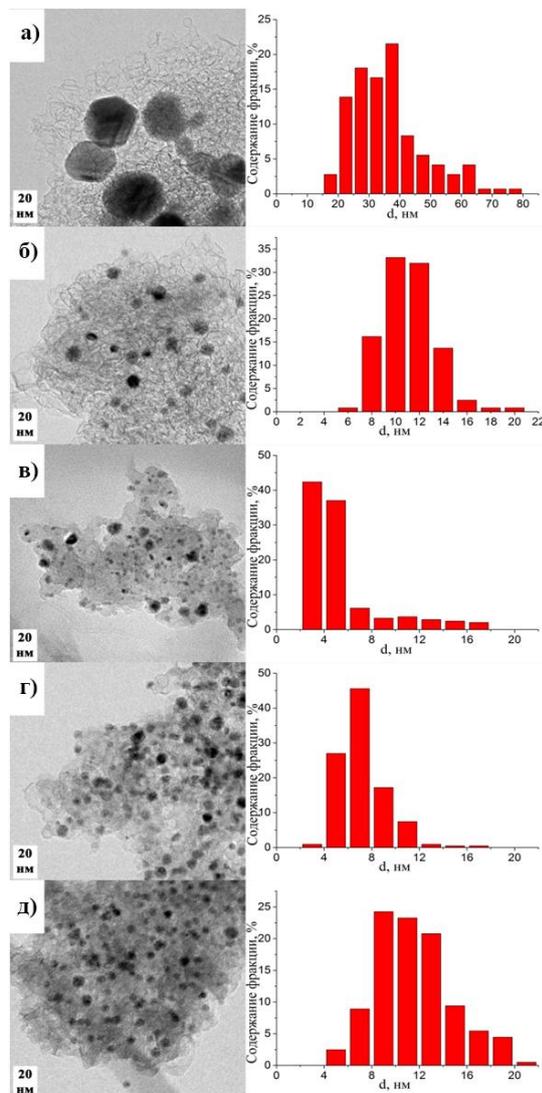


Рисунок 3.11 – Микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения размеров частиц для: а) 10Co/МГФ, б) 10Co/N-МГФ, в) 10Co/O-МГФ, г) 10Co/NO-МГФ, д) 10Co/N-МГФ-Ох

Форма изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота приготовленных катализаторов сопоставима с формой для исходных углеродных наночастиц. Таким образом можно предположить, что текстурные характеристики полученных катализаторов сопоставимы с текстурой их носителей (рисунок 3.12).

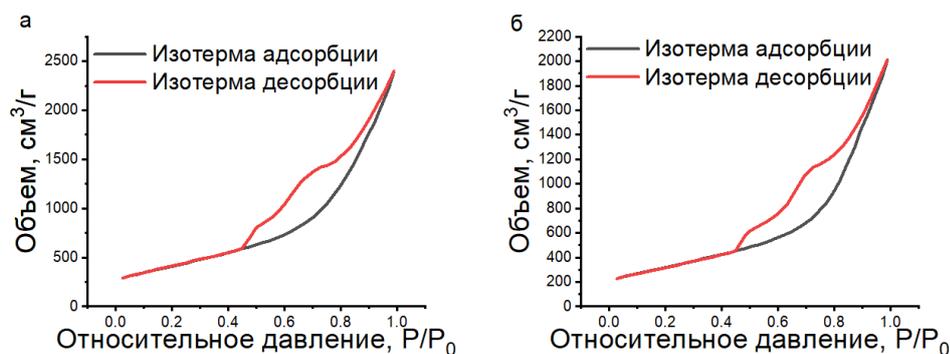


Рисунок 3.12 – Изотермы адсорбции/десорбции для: а) МГФ, б) 10Co/МГФ

Интересно, что для образцов 10Co/N-МГФ, 10Co/МГФ и 10Co/N-МГФ-Ох наблюдается значительное различие в данных РФА и ПЭМ относительно размеров частиц. Так как методом РФА исследовали отожжённые образцы, а методом ПЭМ – восстановленные, то отмеченную разницу можно объяснить агломерацией частиц кобальта в образцах. Для подтверждения этого предположения регистрировали микрофотографии ПЭМ отожжённых катализаторов 10Co/N-МГФ и 10Co/N-МГФ-Ох (Рис. 3.13). Обнаружено, что в этих образцах частицы кобальта действительно значительно меньше, чем в восстановленных. По-видимому, количество азот-содержащих групп на поверхности достаточно для того, чтобы равномерно распределить кобальт в процессе пропитки, но их способность удерживать частицы металла при нагревании ниже, чем в случае кислород-содержащих групп. В случае пост-допированного образца подавляющая часть азот-содержащих групп сконцентрирована на поверхности частиц и обладает большей стабилизирующей способностью.

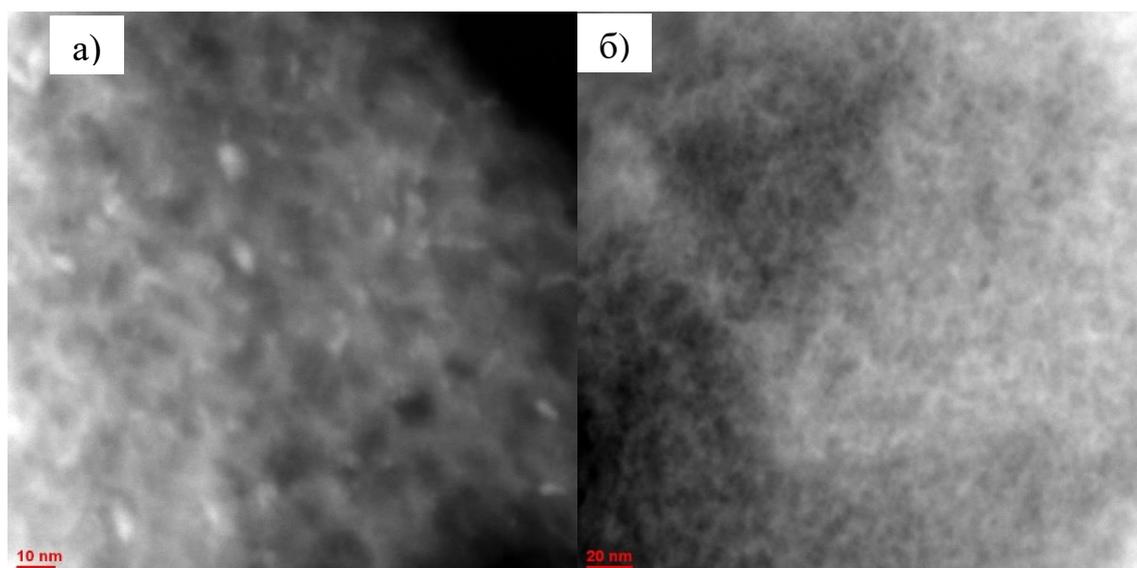


Рисунок 3.13 – ПЭМ микрофотографии отожженных катализаторов:
а) 10Co/N-MGF, б) 10Co/N-MGF-Ox

Для исследования процессов восстановления полученных катализаторов использовали метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ). Кривые восстановления отожжённых катализаторов представлены на рисунке 3.14.

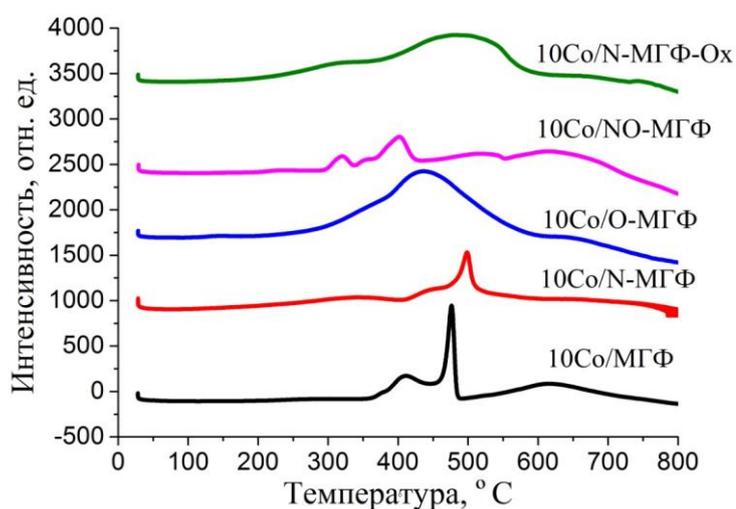


Рисунок 3.14 – Кривые температурно-программируемого восстановления полученных катализаторов

Первым этапом восстановления оксида кобальта является переход Co_3O_4 в CoO в диапазоне температур 200–300 °C [230]. По данным РФА установлено, что кобальт во всех образцах находится преимущественно в фазе CoO ,

вследствие чего на кривых ТПВ пики, соответствующие этой стадии, имеют малую интенсивность, или вообще не появляются. Второй процесс восстановления CoO до металлического кобальта происходит в диапазоне температур 350–500 °С. Температуры восстановления катализаторов на азот-замещенном носителе (N-МГФ), в сравнении с обычными МГФ, сдвинуты в более высокотемпературную область, что, по-видимому, связано с более сильным взаимодействием металл — носитель. В случае окисленных и пост-допированных образцов переход CoO в Co происходит при более низкой температуре, чем для необработанных образцов. По-видимому, это связано с меньшим размером частиц катализатора и большей их доступностью для восстановления. Параллельно с этим, для всех образцов наблюдается процесс метанирования носителей, который, по литературным данным, начинается около 400–500°С. Ввиду того, что окисленные носители содержат довольно значительное количество функциональных кислород-содержащих групп, возможно также протекание вторичных процессов: выделяющиеся при разложении групп газы CO , CO_2 и оксиды азота могут восстанавливаться водородом на кобальтовых частицах.

Известно, что при отжиге и восстановлении кобальтовых катализаторов, нанесённых на углеродные носители, могут происходить процессы удаления функциональных групп и травления поверхности частицами металла [223]. Поэтому для изучения устойчивости функциональных поверхностных групп при отжиге и восстановлении катализаторов использовали метод РФЭС. Для этого следили за изменением соотношения числа атомов азота к углеродным. Полученные данные представлены в таблице 3.6. Видно, что этот параметр неизменен в случае N-МГФ по причине равномерного распределения азота по объёму образца. В катализаторе на основе окисленных N-МГФ (10/N-МГФ-Ох) соотношение N/C не меняется при отжиге и слегка снижается при восстановлении. В данном носителе азот также равномерно распределён по объёму материала, но на поверхности, скорее всего, присутствуют в основном пиридоновые и окисленные формы азота, тогда как пиридиновые и

замещающие — сконцентрированы во внутренних слоях. Пиридоновая компонента менее термически устойчива и может разлагаться при нагревании, особенно в присутствии частиц кобальта, имеющих каталитические свойства в процессе разложения функциональных групп, в частности, и углеродного материала в целом. В катализаторе на основе пост-допированного носителя (10Co/NO-МГФ) соотношение N/C значительно снижается как при отжиге, так и при восстановлении. Это может быть объяснено как меньшей термоустойчивостью амидных групп, так и их локализацией на поверхности носителя.

Таблица 3.6 – Отношение числа атомов азота к углеродным, определённое методом РФЭС, в исходных носителях, отожжённых и восстановленных катализаторах

Образец	N, ат %.	N/C×100, %
N-МГФ	8,6	9,8
10Co/N-МГФ	8,4	9,5
10Co/N-МГФ-H2	8,3	9,5
NO-МГФ	4,9	5,5
10Co/NO-МГФ	2,3	3,9
10Co/NO-МГФ-H2	2,2	2,7
N-МГФ-Ох	8,4	10,4
10Co/N-МГФ-Ох	8,4	10,2
10Co/N-МГФ-Ох-H2	8,1	9,3

Для подробного исследования эволюции азотных групп проводили анализ изменения содержания компонент в N1s спектрах для катализаторов, носитель которых содержал азот. Результаты представлены на рисунке 3.15.

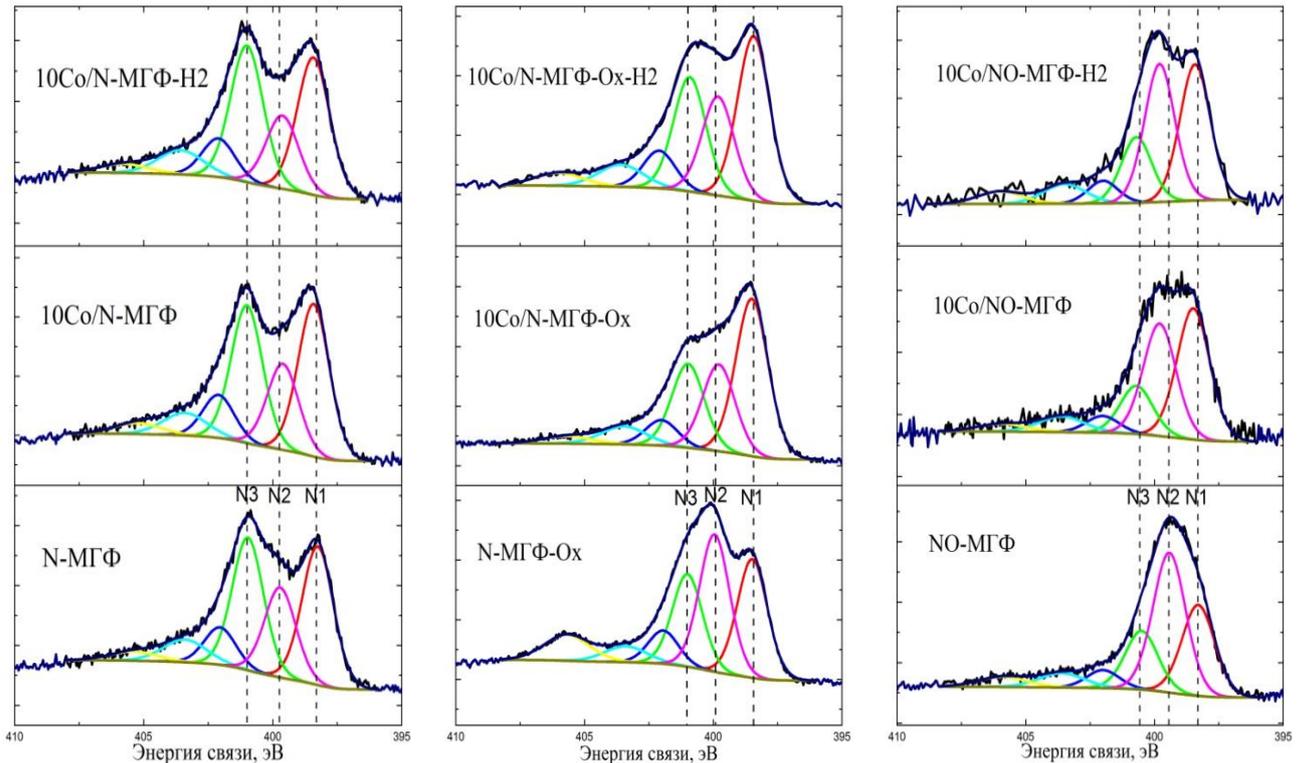


Рисунок 3.15 – Разложение $N1s$ спектров для носителей, окисленных и восстановленных катализаторов

В образцах на основе носителя N-MGF 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. В образцах на окисленном (N-MGF-Ox) и пост-допированном (NO-MGF) носителях при отжиге происходят заметные изменения: пиридоновые и амидные группы трансформируются в пиридиновую компоненту по схемам, указанным в работе [227] и на рисунке 3.6. Восстановление катализаторов приводит к частичной трансформации пиридиновых групп в замещающие по причине того, что последние являются наиболее термически устойчивыми формами азота в графеновых материалах [231].

В случае образца NO-MGF наблюдается смещение компонент N2 и N3 в сторону больших энергий. Так как в этом образце азотные группы сконцентрированы преимущественно на поверхности носителя, можно предположить, что данный сдвиг вызван координацией атомов кобальта

соответствующими группами. Подобный эффект был ранее зафиксирован в работе [232] при нанесении железа и кобальта на углеродные волокна, замещенные азотом.

В результате каталитических испытаний были определены и представлены в таблице 3.7 следующие характеристики катализаторов: конверсия CO, селективность по фракциям CH₄, C₂–C₄, C₅₊, CO и активность.

Таблица 3.7 – Результаты каталитических испытаний (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	13,0	~	85,0	2,0	0,9
10Co/N-МГФ	13,9	28,0	30,0	33,0	9,0	1,9
10Co/O-МГФ	31,9	48,0	20,0	30,0	2,0	4,5
10Co/NO-МГФ	3,3	~	~	~	~	0,5
10Co/N-МГФ-Ох	19,0	25,0	43,0	25,0	7,0	2,7
10Co/Al _x Mg _y O	3,9	25	~	66,0	9,0	0,6

Конверсия CO и активность для всех катализаторов на МГФ была больше в сравнении с модельным катализатором на алюмомагниевого шпинели, за исключением образца на основе пост-допированных МГФ. Низкая активность катализатора на оксидном носителе связана с химическим взаимодействием между частицами металла и оксидной подложкой, что приводит к образованию трудно восстанавливаемых оксидов и, как следствие, к меньшему количеству активных частиц. Известно, что для предотвращения образования шпинелей

при нанесении кобальта на оксидные подложки, используют промотирование благородными металлами или сложные техники нанесения металла, включающие в себя создание защитного поверхностного слоя и пропитку в несколько стадий. Полученные данные демонстрируют то, что катализаторы на углеродных носителях не требуют вышеперечисленных манипуляций, ввиду инертности подложки.

Низкая активность 10Co/NO-МГФ является неожиданным результатом, так как размер частиц кобальта в данном образце составил 7–8 нм – что по литературным данным соответствует максимальной активности и селективности кобальтовых катализаторов процесса ФТ [233]. Такой результат можно объяснить тем, что в процессе отжига и восстановления этого катализатора происходит трансформация амидных групп в пиррольные, пиридиновые и замещающие, которая сопровождается сильным межчастичным взаимодействием, и возможно даже, химической сшивкой соседних частиц МГФ путем образования ковалентных связей, что косвенно подтверждается совокупностью результатов сорбометрии и РФЭС. Это приводит к блокировке поверхности кобальта частицами МГФ и к затруднению диффузии реагентов к активным центрам.

Согласно литературным данным, увеличение размера частиц повышает селективность катализатора к фракции C_{5+} , однако при этом происходит снижение активности катализатора [233]. Максимальная активность наблюдается для частиц размером 6–8 нм. Это объясняет высокое значение селективности по фракции C_{5+} у катализатора на обычных МГФ при его низкой активности. Внедрение гетероатома в структуру МГФ и функционализация поверхности позволяют увеличить активность катализатора по сравнению с обычными МГФ, что связано с большей дефектностью материала, взаимодействием атома азота с кобальтом и, как следствие, с увеличением дисперсности частиц металла, с препятствием их спеканию и росту их активности.

Высокая активность для катализаторов на окисленных носителях связана с уменьшением размера получаемых частиц, а также с высокой степенью их восстановления. При этом катализатор $10\text{Co}/\text{O-МГФ}$ имеет высокую селективность к образованию метана, что обусловлено наименьшим размером частиц среди всех образцов (4 нм). Высокая селективность катализатора $10\text{Co}/\text{N-МГФ-Ох}$ по отношению к фракции $\text{C}_2\text{--C}_4$ обусловлена, по-видимому, сложной формой пор и взаимодействием частиц МГФ в данном носителе, что препятствует росту длинноцепных углеводородов. Размер частиц металла в этом катализаторе достаточен для образования продуктов тяжелее метана, но стерические ограничения, накладываемые специфическим строением пор и агломерацией носителя, не дают цепи вырасти и она десорбируется с поверхности металла.

3.2.2 Спеченные кобальтовые и железные катализаторы на О-МГФ в процессе ФТ

РФА-анализ свежеприготовленных катализаторов представлен на рисунке 3.16 и демонстрирует, что оба свежих кобальтовых катализатора содержат частицы металлического Co разного размера, о чем свидетельствует разная ширина (с) рефлексов. Большой размер частиц металла свидетельствует об их спекании в катализаторе, синтезированном при более высокой температуре. Интересно, что Co -катализатор, нанесенный на O-МГФ , обладает большей способностью к восстановлению в условиях ИПС по сравнению с железными, что привело к восстановлению всех частиц кобальта уже при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Это говорит о значительной дефектности МГФ, более того, они являются слабопроводящими. Поэтому при ИПС электрический ток проходит через материал менее равномерно, что приводит к локальному перегреву и более интенсивному спеканию частиц. Например, в случае катализатора, нанесенного на УНТ, размер частиц кобальта после ИПС при $800\text{ }^\circ\text{C}$ составлял всего ~ 4 нм и даже при более высокой температуре ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) был менее 25 нм [234].

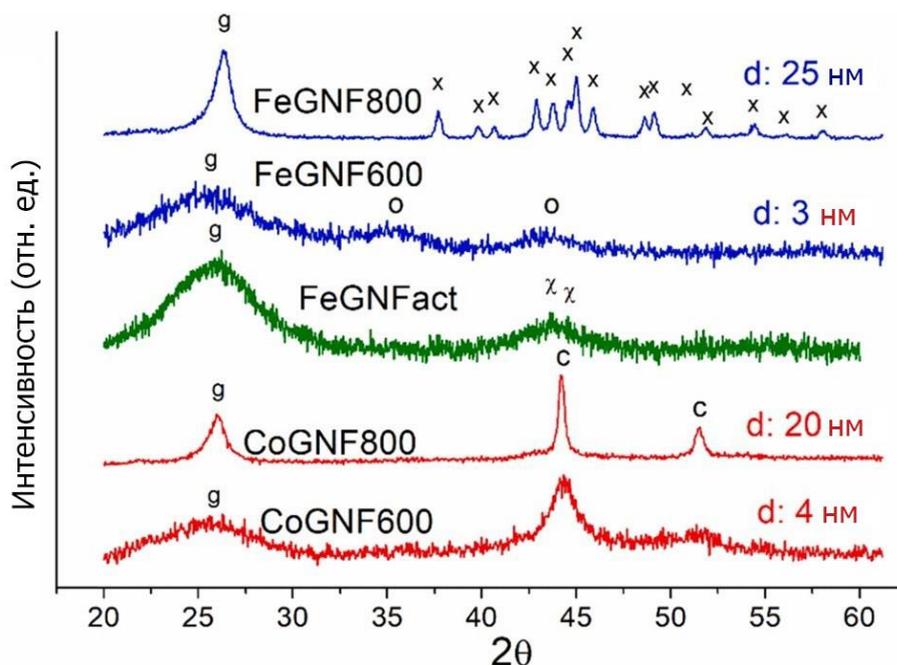


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы свежих катализаторов Co и Fe [235]

Высокая концентрация дефектов и краевых атомов углерода в МГФ также приводит к полному восстановлению и карбидизации железа в условиях ИПС при 800 °С. Интересно, что температуры 600 °С оказалось недостаточно для восстановления оксидов железа, что объясняется меньшей восстановительной способностью железных катализаторов, чем кобальтовых. Также при ИПС наблюдается заметная графитизация углеродного носителя (рефлекс g). Широкие, практически аморфные, углеродные рефлексy катализатора, спеченного при 600 °С, трансформировались в довольно узкие графитовые пик у CoGNF800 и FeGNF800. Это превращение можно объяснить графитизацией МГФ посредством двух одновременных процессов: зарастанием дефектов и растворением-осаждением, при котором дефектные атомы углерода растворяются в металлических частицах, а затем при охлаждении образуют графитовые оболочки.

На ПЭМ изображениях для кобальтовых катализаторов видно, что в образце до спекания диаметр частиц составляет менее 2 нм, а в результате ИПС происходит увеличение размера частиц до 12 нм, что выше, чем по данным, полученным методом РФА (рисунок 3.17). Столь заметная разница между размерами может быть объяснена возможным наличием микронапряжений,

деформаций, дефектов упаковки, границ зерен и субграниц в кристаллической структуре наночастиц кобальта, которые могли образоваться при экстремальных условиях обработки ИПС.

Кристаллиты металлов в спеченных катализаторах покрыты графитовыми оболочками, что препятствует окислению частиц на воздухе. В катализаторе CoGNF600 обнаружено также заметное количество достаточно крупных (более 20 нм) частиц, образование которых является следствием неоднородного тепловыделения по объему образца в процессе ИПС. В катализаторе CoGNF800 имеются более крупные частицы, что согласуется с данными РФА. Кроме того, для него наблюдаются графитовые кластеры, которые образуются за счет растворения большого количества углерода в частицах кобальта при локальном перегреве и дальнейшем осаждении при охлаждении с одновременным отделением от частиц металла. Из-за большого размера частиц, образец CoGNF800 не имеет смысла исследовать в каталитическом процессе.

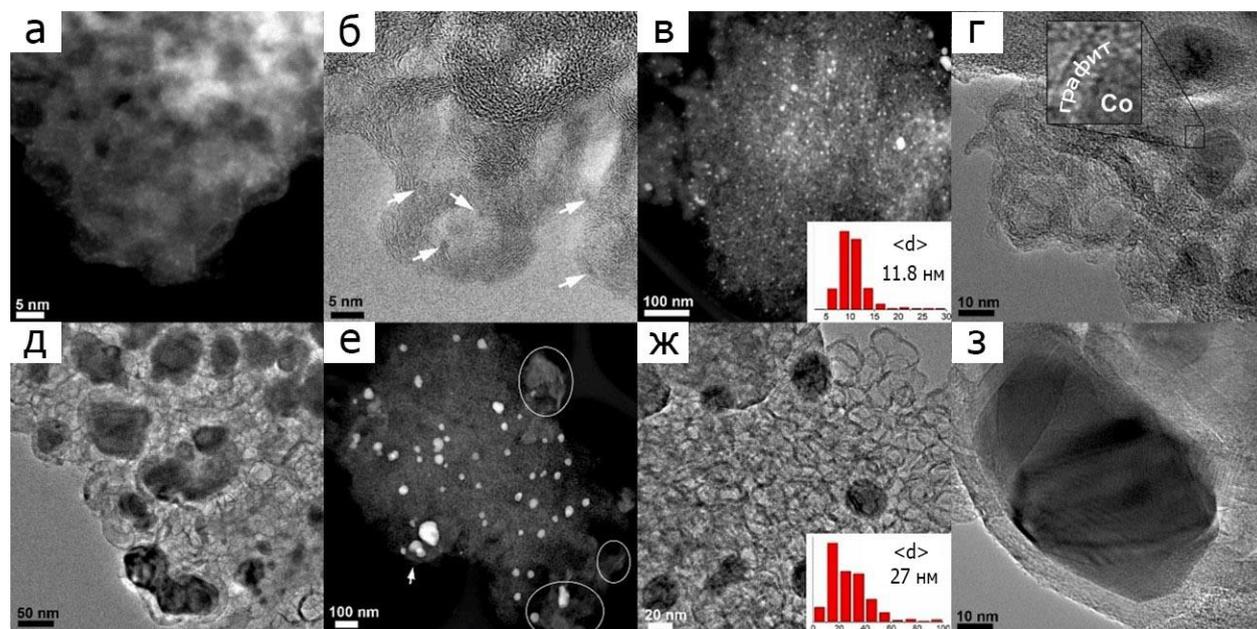


Рисунок 3.17 – ПЭМ изображения CoGNF (а, б), CoGNF600 (в–д) и CoGNF800 (е–з) [235]

На ПЭМ железных катализаторов видно присутствие сверхмалых металлосодержащих частиц для неспеченного FeGNF (рисунок 3.18). После активации в синтез-газе размер частиц существенно не изменился. По данным

РФА, ИПС при 600°C не приводит к образованию металлических или карбидных частиц, что подтверждается и данными ПЭМ. Наночастицы магнетита диаметром от 3 до 20 нм наблюдаются в FeGNF600. В FeGNF800 имеется широкое распределение частиц карбида железа по размерам. В данном образце кристаллиты карбида железа размером до 100 нм покрыты графитовой оболочкой.

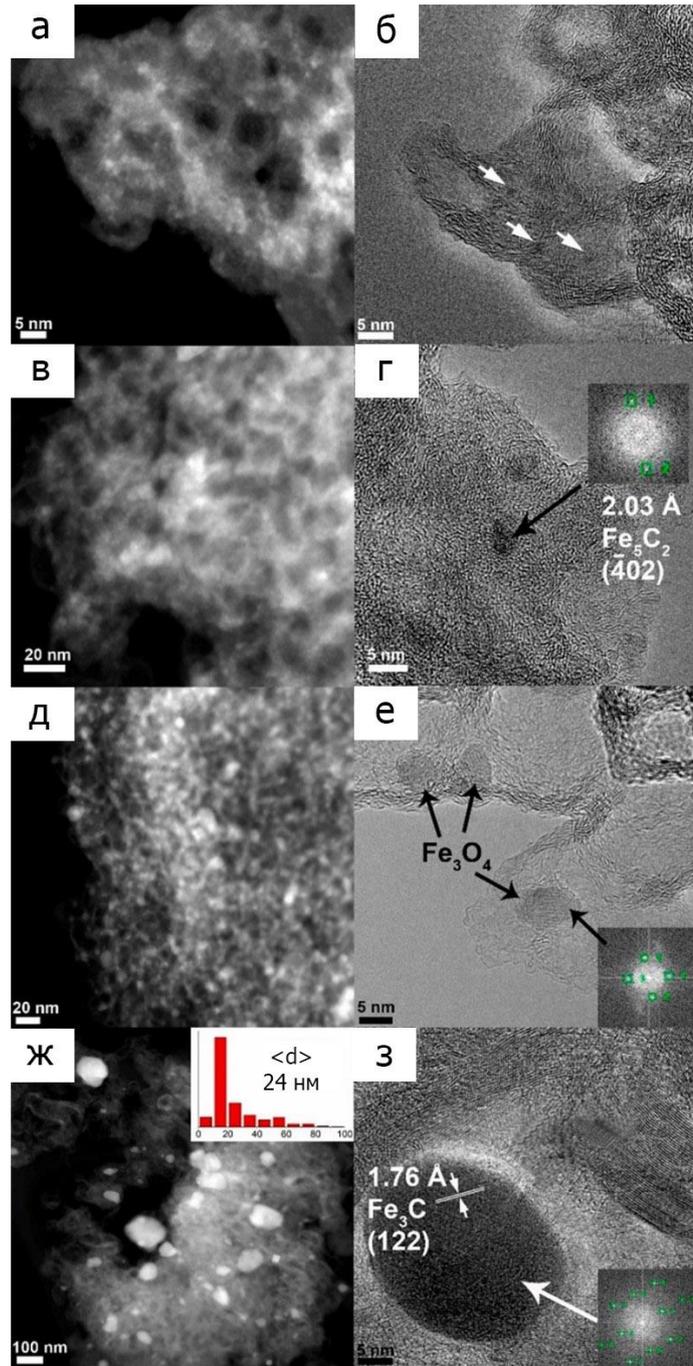


Рисунок 3.18 – ПЭМ-изображения FeGNF (а, б), FeGNFact (в, г), FeGNF600 (д, е) и FeGNF800 (ж, з) [235]

Результаты РФЭС подтверждают данные, что происходит восстановление и инкапсулирование наночастиц железа и кобальта в процессе ИПС. Поверхностные концентрации металла в CoGNF (2,8 ат. %) и FeGNF (2,7 ат. %) уменьшились соответственно до 0,8 и 0,2 ат. % после спекания при 800 °С. На поверхности FeGNF800 железа практически не обнаружено, что связано с большой толщиной графитовых оболочек в этом образце.

На основании полученных данных можно предложить модель структурных превращений в катализаторах при ИПС. Краевые и «дефектные» атомы углерода действуют как восстановители для наночастиц оксидов металлов, постепенно восстанавливая их и растворяясь в этих частицах. Одновременно при более высоких температурах спекания происходит «залечивание» дефектов путем ковалентного связывания атомов углерода, а растворенные атомы углерода оседают на поверхности металлических частиц, образуя графитовые оболочки. Толщина и дефектность этих оболочек зависят от температуры спекания, а при более высоких температурах процесс растворения-осаждения настолько интенсивен, что помимо частиц образуются сверхтолстые оболочки и графитовые кластеры.

В таблице 3.8 представлены результаты каталитических испытаний спеченного и не спеченного кобальтовых катализаторов при 600 °С. Обработка катализатора ИПС значительно повысила его активность. Активность CoGNF600 без предварительного восстановления была заметно выше, чем у неспеченных и восстановленных катализаторов. В то же время CoGNF600 показал огромную селективность по отношению к метану. Эта селективность также была высокой для CoGNF, но ее можно объяснить малым размером частиц кобальта и сложной структурой пор. ИПС катализатора привела к заметному увеличению размера частиц до ~12 нм, что фактически близко к оптимальному значению для достижения наибольшей активности и селективности по отношению к более длинноцепочечным углеводородам. Однако поверхностные атомы углерода препятствуют росту длинноцепочечных

углеводородов, а плотная объемная структура МГФ усиливает этот эффект, образуя дополнительный стерический барьер.

Таблица 3.8 – Каталитические характеристики кобальтовых катализаторов

Катализатор	Конверсия CO (%)	Селективность (моль %)				% олефинов C ₂ –C ₄
		CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅₊	CO ₂	
CoGNF600	54,2	65,5	12,0	19,5	3,0	23,0
CoGNF	31,9	48,0	20,0	30,0	2,0	0

Данные о каталитической активности железных спеченных катализаторов представлены в таблице 3.9. Катализатор FeGNF был неактивен без предварительной активации, однако его активация в синтез-газе привела к самой высокой активности среди катализаторов, нанесенных на МГФ. Это связано с образованием карбида железа Хэгга в данном процессе. Известно что этот карбид является наиболее активной фазой в процессе ФТ [236]. FeGNF600 имеет самую низкую конверсию, что объясняется отсутствием на его поверхности металлической и карбидной фаз железа. FeGNF800 продемонстрировал более высокую конверсию по сравнению с FeGNF600, и более высокую селективность по C₅₊ и большую долю олефинов во фракции C₂–C₄ по сравнению как с FeGNFact, так и с FeGNF600. Такая высокая конверсия объясняется полным восстановлением оксида железа в МГФ в условиях ИПС с образованием карбидной фазы. Высокая селективность по олефинам не может быть объяснена только влиянием размера частиц и, по-видимому, усиливается за счет снижения гидрирующей способности этого катализатора, что также отражается в его самой низкой селективности по метану.

Таблица 3.9 – Каталитические характеристики железных катализаторов

Катализатор	Конверсия CO (%)	Селективность (моль %)				% олефин. в C ₂ -C ₄
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	
FeGNF	< 2,0					
FeGNFact	35,9	11,7	13,3	54,0	21,0	41,0
FeGNF600	9,8	9,8	4,8	54,3	31,1	31,0
FeGNF800	25,3	8,8	13,2	61,2	16,8	70,0

Таким образом, ИПС является мощным инструментом для синтеза предварительно активированных консолидированных катализаторов, нанесенных на МГФ. Изменение температуры спекания позволяет регулировать фазовый состав, состояние поверхности и морфологию как кобальтового, так и железного катализаторов, что влияет на каталитическую активность.

3.2.3 Хромовые катализаторы, нанесенные на различные МГФ и УНТ для окислительного дегидрирования пропана

Пропитка углеродных носителей солью хрома привела к образованию сверхмалых частиц, равномерно распределенных на поверхности носителей, что показано на ПЭМ-изображениях на рисунке 3.19. Получаемые частицы аморфны, что характерно для хром-углеродных катализаторов и полностью согласуется с литературными данными [237]. Кроме того, оксидные частицы имеются внутри каналов N-УНТ носителя, что не предполагалось из-за их бамбукоподобной структуры и закрытых каналов. Таким образом, в процессе пропитки нитрат хрома проник в каналы через дефекты «бамбуковых» перемычек.

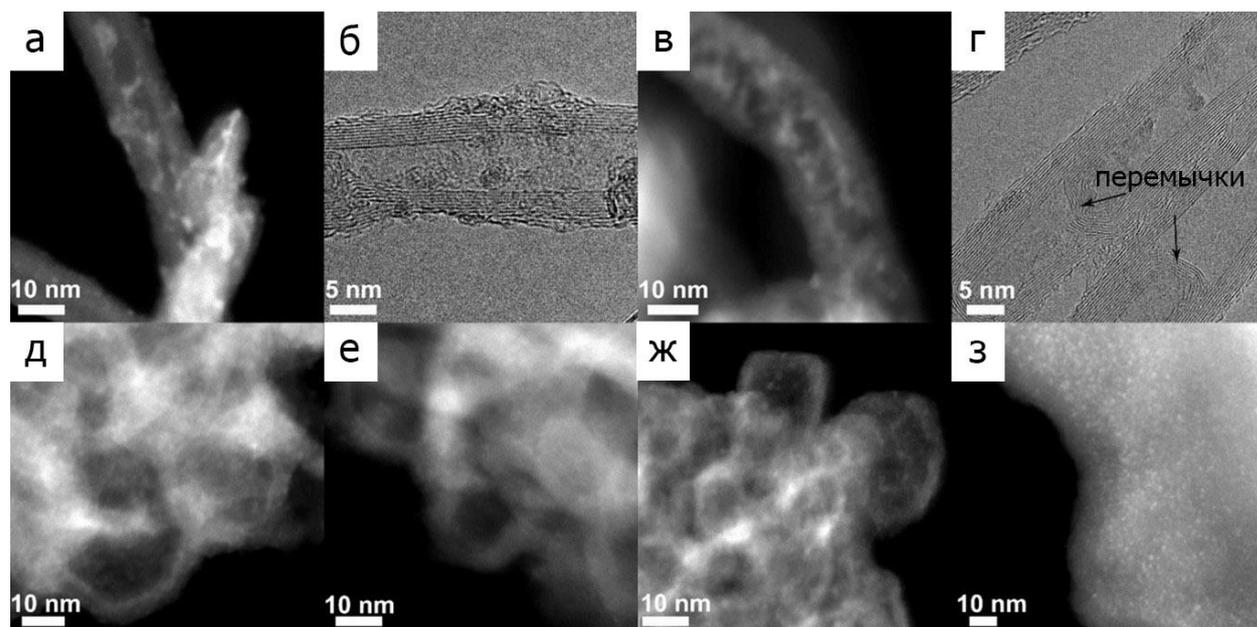


Рисунок 3.19 – ПЭМ изображения свежеприготовленных катализаторов CrCNTox (а, б), CrNCNT (с, д), CrGNFp (е), CrGNFox (ф), CrNGNF (г) и CrC (з) [238]

Результаты анализа катализаторов низкотемпературной адсорбцией азота представлены на рисунке 3.20. Изотерма физической сорбции для CrGNFp свидетельствует о наличии мезо- и макропор и о широком распределении пор по размерам, а вклад микропор в удельную поверхность этого катализатора относительно невелик. Ступени в десорбционной ветви этой изотермы указывают блокирование пор и десорбцию, вызванную кавитацией, что связано с формой пор в виде «бутылочного горлышка». Для катализатора на О-МГФ форма изотермы аналогична, но образец имеет более низкую удельную поверхность и объем пор, что вызвано сильным взаимодействием между частицами из-за высокой концентрации функциональных групп на их поверхности. Для образца на N-МГФ в значение удельной площади поверхности вносят вклад как мезопоры, так и микропоры. Наблюдаемая петля гистерезиса обусловлена кавитационно-индуцированной десорбцией из мезопор, связанных с поверхностью через узкие «горлышки». Более низкая площадь поверхности и высокий вклад микропор по сравнению с катализатором на МГФ связаны со взаимодействием между допированными азотом МГФ из-за заметного количества N-групп, часть которых (пиридины, пирролы) может образовывать «дырки» в графеновых слоях. Для катализатора

на УНТ основной вклад имеют крупные мезопоры с довольно широким распределением по размерам. Хромовый катализатор на азотных МУНТ демонстрирует типичную для макропористых твердых тел изотерму. CrC в первую очередь микропористый, но широкая петля гистерезиса указывает на присутствие труднодоступных мезопор, вероятно, связанных с внешней поверхностью через микропоры.

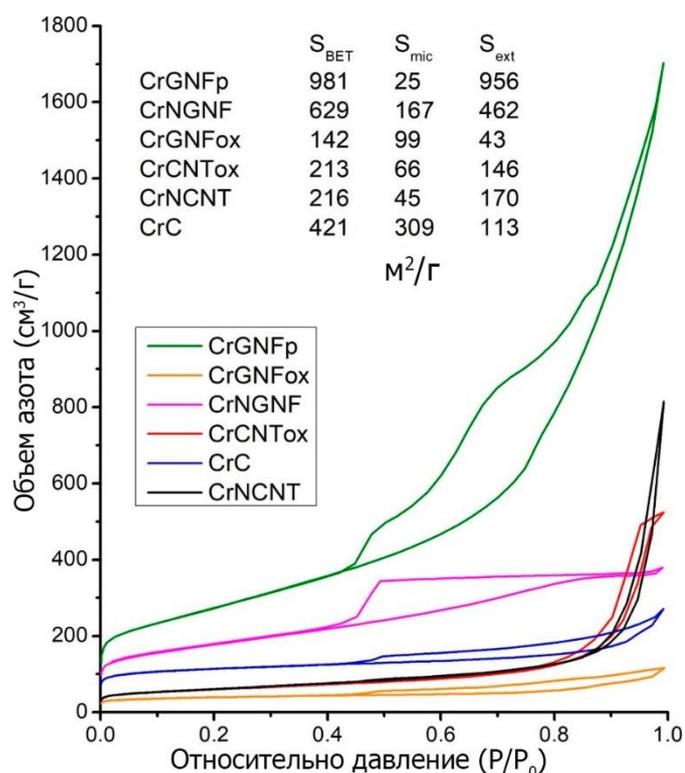


Рисунок 3.20 – Изотермы физической сорбции азота на свежих катализаторах, S_{BET} – удельная площадь поверхности, S_{mic} – площадь микропор, S_{ext} – внешняя удельная площадь [238]

На рисунке 3.21 представлены данные по конверсии пропана и CO_2 . Катализатор на носителе О-МГФ не проявил активности в процессе ОДП, в то же время наибольшую активность проявили катализаторы на МГФ и О-УНТ. При $700\text{ }^\circ\text{C}$ все катализаторы становились активными, но в таких условиях общую конверсию могут вносить вклад неокислительные процессы. Так как размер частиц во всех катализаторах одинаковый, разница в их активности может быть связана с различными текстурными свойствами. Так, наиболее активный катализатор имеет наибольшую удельную площадь поверхности, а

наименее активный – самую маленькую, что ранее наблюдалось в работе [239]. При этом активность для катализатора на N-УНТ не коррелирует с его высокой удельной площадью поверхности, что можно объяснить сложной формой пор катализатора. Узкие поры могут препятствовать диффузии реагентов и продуктов, что приводит к более низкой скорости реакции. Более высокая активность катализатора на окисленных УНТ, чем на азотных, связана с наличием крупных мезопор у окисленных УНТ. Резкий рост активности CrNCNT при температурах выше 625 °C обеспечивается преодолением диффузионного барьера и косвенно подтверждает это утверждение.

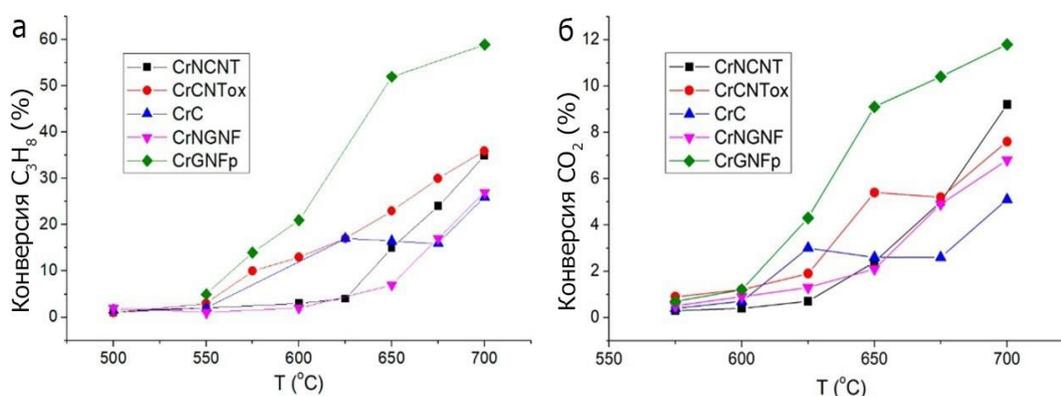


Рисунок 3.21 – Температурные зависимости конверсии пропана (а) и CO₂ (б) на хромовых катализаторах в различные продукты реакции [238]

Данные о селективности катализаторов по отношению к различным углеводородам представлены на рисунке 3.22. CrGNFp и CrCNTox продемонстрировали наилучшую селективность по отношению к пропилену при температурах ниже 650 °C, что, в совокупности с высокой активностью этих катализаторов, обусловило их наибольший выход по пропилену, являющемуся целевым продуктом. CrCNTox показал наибольшую селективность по C₃H₆ во всем диапазоне температур, тогда как CrGNFp проявил снижение этого параметра при температуре более 600 °C в результате резкого роста селективности по этану, что обусловлено активацией побочных реакций. При дегидрировании возможны три основных побочных процесса: гидрогенолиз с участием H₂, безводородный крекинг и изомеризация [240]. Последний процесс характерен при дегидрировании бутана, а гидрогенолиз

менее вероятен в процессе, так как образующийся водород превращается в воду. Поэтому крекинг является более вероятной причиной образования этана.

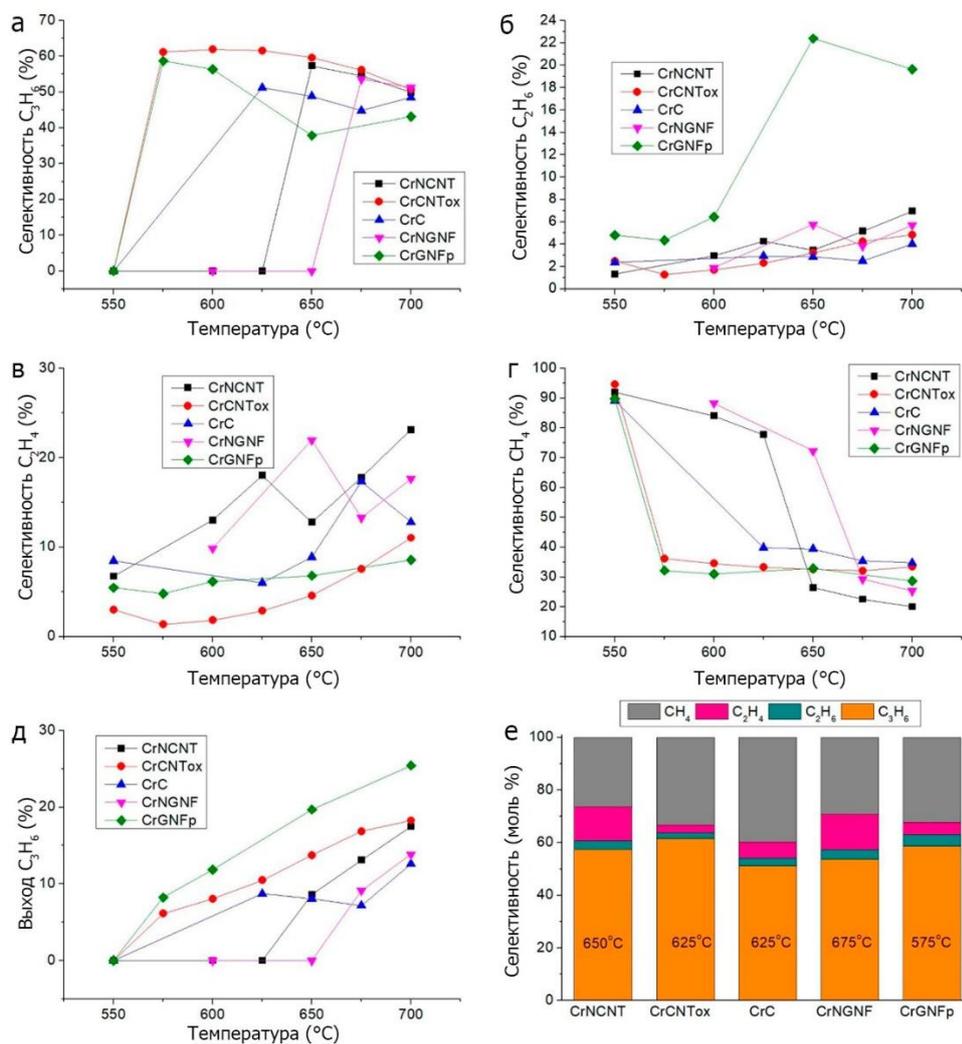


Рисунок 3.22 – Температурные зависимости селективности хромовых катализаторов на углеродном носителе в ОДФ (а-г); молярный выход пропилена (д); селективность катализаторов по разным продуктам при одинаковых конверсиях пропана (е) [238]

На рисунке 3.22 (е) представлены селективности активных катализаторов при одинаковых значениях конверсии пропана, равных 14–17 %. Наилучшая селективность по пропилену наблюдается у CrCNTox. А CrNCNT, CrNGNF и CrC показали повышенную селективность по отношению к этилену, что можно объяснить их микропористостью и сложной формой пор. Катализаторы CrC и CrNGNF продемонстрировали самую низкую селективность по пропилену и самую высокую активность в побочных процессах.

После каталитических испытаний образцы были исследованы с помощью ПЭМ (рисунок 3.23). Отработанные катализаторы содержали небольшие частицы, аналогичные таковым в образцах до катализа, за исключением CrNGNF и CrC, в которых наблюдалось увеличение частиц за счет спекания. Стабильность катализаторов на носителе из УНТ может быть достигнута за счет удержания наночастиц оксида, особенно в случае N-УНТ, в которых большое количество внутренних стенок препятствует миграции частиц оксида. Худшую стойкость к спеканию среди катализаторов на МГФ показал образец CrNGNF, что пока сложно объяснить, так как известно, что включение азота в носитель обычно повышает стабильность катализаторов на основе металлов.

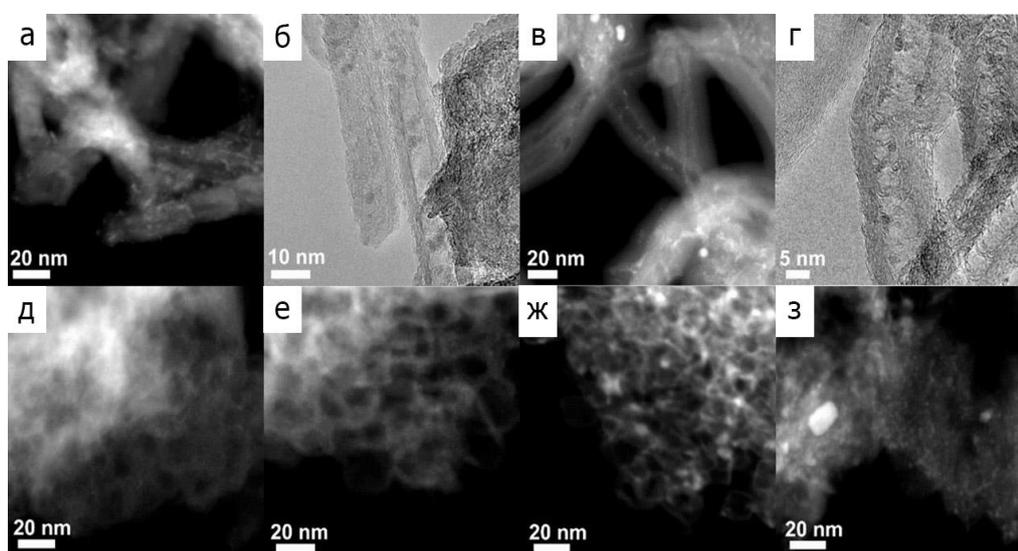


Рисунок 3.23 – ПЭМ изображения использованных катализаторов CrCNTox (a, b), CrNCNT (c, d), CrGNFp (e), CrGNFox (f), CrNGNF (g) и CrC (h) [238]

РФЭС анализ катализаторов до и после катализа показал неожиданный результат (рисунок 3.24). Так, самая низкая поверхностная концентрация хрома была обнаружена в наиболее активном катализаторе CrGNFp, тогда как полностью неактивный CrGNFox показал самое высокое содержание хрома на поверхности. Низкая концентрация Cr на поверхности CrGNFp может быть объяснена высокой удельной поверхностью носителя с одновременно низкой площадью микропор. Низкая удельная поверхность носителя, как в случае CrGNFox, или высокий вклад в удельную поверхность носителя микропор, малодоступных при пропитке, как в случае CrC, увеличивали поверхностную

концентрацию хрома. Таким образом, эффекты удельной поверхности и пористой структуры могут маскировать прямую корреляцию между поверхностной концентрацией Cr и активностью катализатора. Другой причиной низкой концентрации хрома на поверхности носителя может быть инкапсуляция частиц металла в носитель, например, внутри каналов УНТ. Высокая удельная поверхность CrGNFp способствовала диффузии CO_2 и C_3H_8 к поверхности частицы и нейтрализовала низкую поверхностную концентрацию Cr, в то время как большое количество кислородных групп в О-МГФ ингибировало данный процесс. Уменьшение концентрации хрома после испытаний для всех катализаторов может быть связано с частичной карбонизацией поверхности катализатора или с инкапсуляцией частиц оксида в порах носителя.

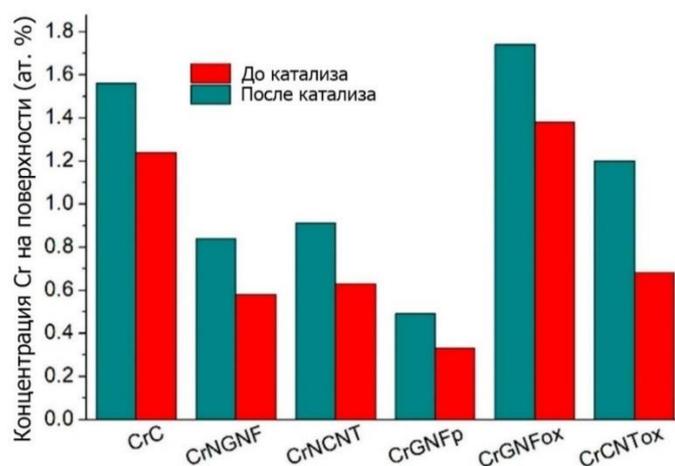


Рисунок 3.24 – Поверхностные концентрации хрома по данным метода РФЭС в катализаторах до и после испытания [238]

Таким образом, в результате исследования 16 каталитических систем можно сказать, что окислительная функционализация поверхности и введение атомов азота в МГФ при приготовлении катализаторов позволяют уменьшить размер получаемых нанесенных частиц катализатора. Наибольшей способностью удерживать нанесенные частицы обладают кислород-содержащие функциональные группы. В тоже время азот-содержащие группы позволяют равномерно распределить нанесенные частицы в процессе пропитки

катализатора. Однако их способность удерживать частицы металла снижается при дальнейшем термическом воздействии на каталитическую систему.

Не менее важную роль в каталитических процессах играет взаимодействие частиц углеродных носителей между собой и трансформация пор носителя в результате различных функционализаций, а также в процессе подготовки катализатора, что может вызвать затруднение в получении целевого продукта, а также блокирование каталитических активных центров.

Важно отметить, что обработка каталитических систем на МГФ искровым плазменным спеканием позволяет получать предварительно активированные консолидированные катализаторы, что позволяет пропустить этап активации катализатора перед самым каталитическим испытанием. Изменение температуры спекания дает возможность регулировать фазовый состав, состояние поверхности и морфологию катализатора, что оказывает влияние на каталитическую активность и позволяет подобрать условия обработки под требуемые задачи.

3.3 Влияние присадок МГФ и N-МГФ на трибохимические и реологические характеристики пластичных смазочных материалов

3.3.1 Трибологические процессы

Физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз «твердое тело – смазочный материал» относят к специальному разделу физической химии – химмотологии, науки, посвященной изучению эксплуатационных свойств, качества и рационального применения в технике топлив, масел, смазок и специальных жидкостей. Как уже было указано в обзоре литературы, использование присадок, в частности различных УНМ, могут значительно повлиять на характер трибологических и реологических свойств смазочных материалов

В качестве базовых пластичных смазочных материалов (ПСМ) использовались три промышленно выпускаемые смазки: импортная – ПСМ I

(Claas AGRIGREASE EP2) и две отечественные: ПСМ II (Газпромнефть LX EP2) и ПСМ III (Литол-24). В качестве основы модельной смазки использовали вазелин медицинский (ВМ), не содержащий никаких добавок и загустителей, в отличие от выпускаемых серийно ПСМ. Данные, полученные с помощью машины трения о коэффициенте трения исследуемых ПСМ как исходных, так и с добавлением различного количества МГФ и N-МГФ, представлены в таблице 3.10. Так, для ПСМ без добавления углеродного наноматериала установлено, что ВМ имеет самый высокий коэффициент трения во всем диапазоне исследований. При этом по мере увеличения прилагаемой нагрузки разрыв значений коэффициента трения со смазками I и II уменьшается.

Таблица 3.10 – Коэффициенты трения базовых ПСМ I – III и модельной смазки ВМ, а также их систем с исследуемыми МГФ и N-МГФ [241]

Пластичная смазка	МГФ	Доля МГФ(вес.%)	Коэффициенты трения при различных нагрузках				
			50 Н	100 Н	150 Н	200 Н	250 Н
I		0	0,034	0,083	0,132	0,150	0,160
	МГФ	0,1	0,034	0,086	0,130	0,154	0,157
		0,25	0,033	0,087	0,141	0,152	0,157
		0,5	0,037	0,089	0,134	0,153	0,157
		1,0	0,034	0,089	0,135	0,145	0,154
		1,5	0,034	0,091	0,136	0,151	0,157
	N-МГФ	0,1	0,032	0,087	0,128	0,156	0,160
		0,25	0,033	0,087	0,135	0,155	0,159
		0,5	0,033	0,088	0,136	0,156	0,159
		1,0	0,033	0,090	0,136	0,153	0,156
1,5		0,032	0,083	0,130	0,147	0,154	
II		0	0,034	0,082	0,125	0,143	0,150
	МГФ	0,1	0,033	0,080	0,119	0,141	0,148
		0,25	0,029	0,074	0,120	0,138	0,143
		0,5	0,030	0,076	0,123	0,140	0,146
		1,0	0,047	0,093	0,130	0,142	0,149
		1,5	0,052	0,097	0,134	0,148	0,150
	N-МГФ	0,1	0,033	0,074	0,113	0,128	0,136
		0,25	0,038	0,084	0,123	0,134	0,144
		0,5	0,035	0,085	0,128	0,140	0,152
		1,0	0,045	0,085	0,125	0,141	0,153
1,5		0,045	0,095	0,133	0,145	0,152	

Продолжение таблицы 3.10

III		0	0,052	0,102	0,141	0,157	0,161
	МГФ	0,1	0,055	0,109	0,136	0,141	0,139
		0,25	0,057	0,110	0,138	0,144	0,142
		0,5	0,053	0,101	0,136	0,145	0,143
		1,0	0,057	0,110	0,141	0,149	0,145
		1,5	0,053	0,103	0,138	0,146	0,143
	N-МГФ	0,1	0,053	0,101	0,134	0,142	0,139
		0,25	0,053	0,100	0,130	0,141	0,141
		0,5	0,053	0,106	0,141	0,146	0,145
		1,0	0,053	0,106	0,139	0,142	0,142
1,5		0,061	0,108	0,136	0,143	0,145	
VM		0	0,062	0,118	0,161	0,168	0,169
	МГФ	0,1	0,071	0,113	0,135	0,142	0,142
		0,25	0,074	0,119	0,143	0,151	0,150
		0,5	0,064	0,110	0,136	0,147	0,148
		1,0	0,055	0,100	0,128	0,134	0,133
		1,5	0,050	0,102	0,136	0,140	0,136
	N-МГФ	0,1	0,065	0,112	0,142	0,155	0,156
		0,25	0,058	0,110	0,142	0,149	0,146
		0,5	0,063	0,105	0,134	0,145	0,146
		1,0	0,051	0,096	0,127	0,141	0,143
1,5		0,058	0,090	0,113	0,125	0,128	

Добавление как МГФ, так и N-МГФ не оказывает существенного влияния на коэффициент трения по сравнению с исходным составом импортной ПСМ I. В случае отечественной ПСМ II присадка МГФ в концентрациях 0,25–0,5 мас. % приводит к снижению коэффициента трения вплоть до 17 % при малых нагрузках 50 и 100 Н, но при увеличении нагрузки эффект от добавления углеродных наноструктур становится незначительным. Введение N-МГФ с азот-содержащими функциональными группами в эту же ПСМ в концентрации 0,1 мас. % снижает коэффициент трения во всем диапазоне нагрузок вплоть до 11 %. Однако, увеличение концентрации углеродных наноструктур в ПСМ приводит к значительному росту коэффициента трения вплоть до 24 %. В дисперсиях с ПСМ III, которая содержит минеральные масла и литиевые соли 12-оксистеариновой кислоты в качестве загустителя, добавление МГФ и N-МГФ приводит к значительному снижению коэффициентов трения при

высоких нагрузках (200–250 Н), однако уменьшение коэффициента трения при нагрузке 200 Н было более выраженным и составило около 16 %. Такое различие значений коэффициентов трения, вплоть до противоположного эффекта, при введении одних и тех же углеродных наноструктур в ПСМ I, II или III, может быть связано с влиянием различных компонентов базовой смазки с углеродными наноструктурами, а также с взаимодействием УНС друг с другом и с другими присадками в составе ПСМ, что и определяет итоговое влияние на коэффициент трения. Обычно для коммерчески производимых ПСМ их составы не указаны, что затрудняет интерпретацию протекающих при трении физико-химических процессов. Чтобы избежать взаимодействия УНС с другими присадками, содержащимися в промышленно выпускаемых ПСМ, исследование модельного вазелина медицинского (ВМ), представляющего собой мягкий парафин, должно было помочь установить вклад непосредственно структурных особенностей МГФ и N-МГФ в характеристики смазочного материала в процессе трения.

Для модельного смазочного материала при добавлении МГФ и N-МГФ в концентрациях 0,1–1,5 мас. % наблюдается снижение коэффициента трения во всем диапазоне нагрузок, вплоть до 250 Н. Наибольшее изменение проявляется при увеличении концентрации присадки и повышении нагрузки. Однако, величина этого эффекта зависит от строения добавки. Так, в дисперсиях ВМ с МГФ наблюдается снижение коэффициента трения максимум на 25–27 % при концентрации 1,0 мас. % и нагрузках 150–250 Н. В дисперсиях ВМ/N-МГФ снижение значения коэффициента трения достигает 42 % по сравнению с базовым ВМ при концентрации 1,5% мас. и нагрузке 150 Н. Дальнейшее увеличение нагрузки до 200–250 Н несколько снижает этот эффект: 34–32 % по сравнению с базовой ВМ. Для наглядности изменения коэффициентов трения в процентах в зависимости от нагрузки и концентрации присадок представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Изменение коэффициентов трения (в %) по отношению к базовым смазкам в диапазоне нагрузок 50–250 Н

ПС	МГФ	Доля МГФ (мас. %)	Коэффициент трения при нагрузке, Н				
			50 Н	100 Н	150 Н	200 Н	250 Н
I		0	0	0	0	0	0
	МГФ	0,1	-1,3	+4,3	-1,3	+2,6	-1,95
		0,25	-2,1	+5,4	+1,7	+1,5	-1,26
		0,5	+8,11	+6,74	+1,49	+1,96	-1,91
		1,0	0,00	+6,74	+2,22	+3,45	-3,90
		1,5	0,00	+8,79	+2,94	+0,66	-1,91
	N-МГФ	0,1	-4,02	+4,75	+2,86	+3,75	-0,35
		0,25	-3,15	+3,26	+2,71	+3,65	-0,86
		0,5	-3,03	+5,68	+2,94	+3,85	-0,63
		1,0	-3,03	+7,78	+2,94	+1,96	-2,56
		1,5	-6,25	0,00	-1,54	-2,04	-3,90
	II		0	0	0	0	0
		МГФ	0,1	-1,78	-2,59	-4,55	-0,97
0,25			-17,24	-10,81	-4,17	-3,62	-4,90
0,5			-13,33	-7,89	-1,63	-2,14	-2,74
1,0			+27,66	+11,83	+3,85	0,70	0,67
1,5			+34,62	+15,46	+6,72	+3,38	0,00
N-МГФ		0,1	-3,03	-10,81	-10,62	-11,72	-10,29
		0,25	+10,53	+2,38	-1,63	-6,72	-4,17
		0,5	+2,86	+3,53	+2,34	-2,14	+1,32
		1,0	+24,44	+3,06	0,00	-1,42	+1,96
		1,5	+24,44	+13,68	+6,02	+1,38	+1,32
III			0	0	0	0	0
		МГФ	0,1	+5,45	+6,42	-3,68	-11,35
	0,25		+8,77	+7,27	-2,17	-9,03	-13,38
	0,5		+1,89	0,99	-3,68	-8,28	-12,59
	1,0		+8,77	+7,27	0,00	-5,37	-11,03
	1,5		+1,89	+0,97	-2,17	-7,53	-12,59
	N-МГФ	0,1	+1,89	0,99	-5,22	-10,56	-15,83
		0,25	+1,89	-2,00	-8,46	-11,35	-14,18
		0,5	+1,89	+3,77	0,00	-7,53	-11,03
		1,0	+1,89	+3,77	-1,44	-10,56	-13,38
		1,5	+14,75	+5,56	-3,68	-9,79	-11,03
	BM		0	0	0	0	0
		МГФ	0,1	+12,68	-4,42	-19,26	-18,31
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
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

Чтобы объяснить такое различие, обратимся к процессам, которые протекают на границе раздела фаз: твердое тело – твердое тело, твердое тело – конденсированная фаза. Нарушение поверхности металла в процессе трения определяется как жесткими компонентами смазки, так и соприкосновением шероховатостей трущихся тел [242]. При этом появляются дополнительные вакансии и дислоцированные атомы железа в поверхностном слое материала пары трения, что повышает физико-химическую активность трущихся поверхностей и сопровождается увеличением энергии активации.

В процессе сдвигового взаимодействия двух металлических деталей, даже при наличии смазочного материала, отдельные шероховатости поверхности трибопары приводят к снятию тонкого слоя в виде царапины с образованием активной поверхности, несущей положительный заряд атома железа. Многочисленные функциональные группы на периферии частиц МГФ и N-МГФ (карбоксильные и гидроксильные, азот-содержащие), которые как присадки входят в ПСМ, взаимодействуют с положительно заряженными атомами железа, создавая пленку, способствующую снижению коэффициента трения. Такой процесс является общим механизмом снижения значения коэффициентов трения для МГФ и N-МГФ в составе ПСМ. Однако N-МГФ обладают большим потенциалом не только к взаимодействию с поверхностью трибопары, но и к межчастичным взаимодействиям, на что указывает уменьшение удельной поверхности и рост насыпной плотности по сравнению с МГФ. Поэтому N-МГФ образуют более стабильные пленки на поверхности трибопары, что дополнительно снижает коэффициент трения. Наряду с этим на поверхности металла протекают процессы окисления. Ювенильные поверхности железа окисляются с образованием пленок ряда окислов: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ которые снижают коэффициент трения.

Эти оксиды железа являются точками взаимодействия с положительно заряженными атомами азота в структуре N-МГФ, количество которых в разных формах в составе N-МГФ составляет почти 10 % (таблица 3.3). Данный процесс

также создает углеродный нанослой, способствующий дополнительной оптимизации процесса трения.

Мы сравнили полученные данные по значениям коэффициентов трения дисперсий УНС/ПСМ в модельной ПСМ с результатами для ряда других углеродных наноструктур [243]. Получен следующий ряд изменения коэффициентов трения для 0D, 1D и 2D наноматериалов: Gr < N-МГФ < МГФ < УНТ ≤ МУНТ < ВМ ≈ Sh < C60 < Таунит-М

3.3.2 Реологические процессы

Изучение реологических характеристик ПСМ очень важно при комплексной оценке физико-химических свойств и решения вопроса о практическом применении конкретных смазочных композиций. Оно необходимо для направленного дизайна новых эффективных смазочных материалов с заданными свойствами [244, 245]. Кривые течения, получаемые методом сдвиговых деформаций (разрушающий тест), используются для выявления изменений внутренней структуры смазочных композиций.

Применение осцилляционного (неразрушающего) теста дает возможность анализировать и моделировать тонкие динамические процессы, протекающие в условиях трибоконтакта, недоступные для изучения классическими экспериментальными методами, типа рентгеноструктурного анализа.

Сдвиговые деформации

Параметры вязкости зависят от типа смазки и могут быть описаны различными реологическими моделями. Модель Кэссона [246] наиболее часто используется для этих целей. Она позволяет оценить влияние структурных особенностей углеродных наночастиц на основные реологические свойства смазочных материалов. ПСМ представляют собой дисперсии и характеризуются неньютоновским поведением, т. е. имеют нелинейную зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига. Данные, представленные на рисунке 3.25, показывают изменение динамической вязкости от напряжения сдвига при различных концентрациях наноуглеродных

присадок. Неньютоновский характер течения характерен для всех исследованных образцов.

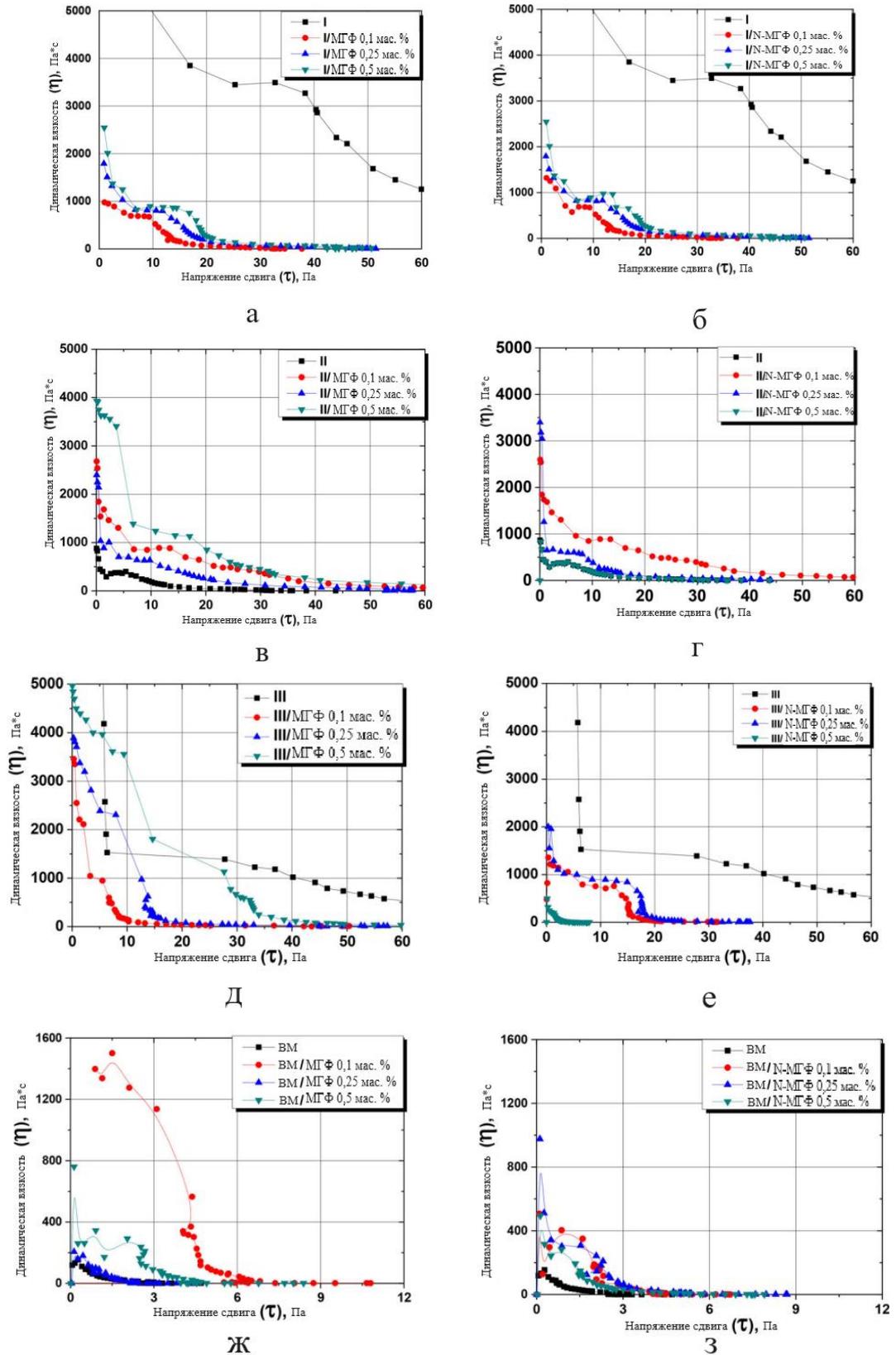


Рисунок 3.25 – Зависимость динамической вязкости от напряжения сдвига ПСМ и их систем с МГФ и N-МГФ [241]

Установлено, что динамическая вязкость исследуемых дисперсий зависит от базовой смазки, а также от состава и концентрации МГФ. При добавлении МГФ и N-МГФ к ПСМ I и III, динамическая вязкость уменьшается в 1,5–2 раза. В то же время, добавление этих присадок к ПСМ II и VM приводит к увеличению динамической вязкости во всем диапазоне используемых напряжений сдвига.

Были подробно изучены предельная величина сдвига промышленных ПСМ и их композиций [247]. Так, зависимость напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) полностью соответствует классической кривой, описываемой моделью Бингама для псевдопластических жидкостей [248]. При превышении величины предельного напряжения сдвига (τ_B) происходит разрушение структуры загустителя ПСМ и смазочный материал ведет себя как ньютоновская жидкость. Наибольшее значение τ_B наблюдали для ПСМ II (204 Па), а минимальное – у ПСМ I (138 Па).

При введении МГФ и N-МГФ наблюдается повышение значений напряжения сдвига по сравнению с базовыми ПСМ. Пространственная организация оказывает существенное влияние на количественные значения сдвиговых напряжений. Для изучения общей тенденции влияния пространственной организации УНС на величину значений напряжения сдвига мы исследовали реологические свойства других аллотропов углерода при аналогичных условиях. Её можно представить следующим рядом: 0D (С60) < 3D (Графит) < 1D (УНТ, МУНТ) < 2D (ГО, МГФ, N-МГФ). Максимальное повышение напряжения сдвига (на 17 %) наблюдается в дисперсии ПСМ II с присадкой N-МГФ [247].

Осцилляционный тест

Для уточнения влияния строения и межчастичных взаимодействий МГФ и N-МГФ в ПСМ был выполнен эксперимент по исследованию реологических свойств данных дисперсий методом осцилляционных деформаций, которые носят неразрушающий характер [245]. В результате были получены значения

модулей накопления G' и потерь G'' , на основании которых рассчитывался тангенс угла потерь ($\text{tg}\delta$). Расчеты проводили в области линейной вязкоупругости, значение которой для всех дисперсий находится в диапазоне частот от 0,1 до 10 Гц. Данные расчета тангенса угла потерь дисперсий при частоте 1 Гц приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Тангенсы угла потерь дисперсий ПСМ с МГФ и N-МГФ при частоте 1 Гц

Тип УНС, мас. %		←Вязкоупругий СМ→				
		Вязкий СМ	←Вязкоупругий СМ→			Упругий СМ
		$G'' \gg G'$ $\text{tg}\delta \gg 1$	$G'' > G'$ $\text{tg}\delta > 1$	$G'' = G'$ $\text{tg}\delta = 1$	$G'' < G'$ $\text{tg}\delta < 1$	$G'' \ll G'$ $\text{tg}\delta \ll 1$
		1	2	3	4	5
ПСМ I						
МГФ	0,0				0,556	↓ в 1,6 раза
	0,1				0,364	
N-МГФ	0,25				0,364	↑ в 6,2 раз
	0,5				0,344	
	1,0	2,145				
	1,5	2,145				
	0,0				0,556	
МГФ	0,1				0,344	↓ в 1,5 раза
	0,25				0,344	
N-МГФ	0,5				0,384	↑ в 6,5 раз
	1,0	1,881				
	1,5	2,475				
	0,0				0,654	
МГФ	0,1				0,466	↓ в 2,0 раза
	0,25				0,344	
N-МГФ	0,5				0,323	↑ в 6,6 раз
	1,0	1,6				
	1,5	2,145				
	0,0				0,654	
	0,1				0,364	
0,25				0,344		
N-МГФ	0,5				0,323	↑ в 6,0 раз
	1,0	1,881				
	1,5	1,963				
	0,0				0,768	
МГФ	0,1				0,306	↓ в 2,5 раза
	0,25				0,288	
N-МГФ	0,5				0,306	↑ в 16,9 раз
	1,0	5,145				
	1,5	3,732				
	0,0				0,768	
	0,1				0,323	
0,25				0,323		
N-МГФ	0,5				0,288	↑ в 16,3 раз
	1,0	3,732				
	1,5	4,705				
	0,0				0,965	
МГФ	0,1				0,965	↓ в 2,2 раза
	0,25				0,965	
N-МГФ	0,5				0,965	↑ в 7,7 раз
	1,0	5,245				
	1,5	7,387				
	0,0				0,927	
	0,1				0,927	
0,25				0,927		
N-МГФ	0,5				0,927	↑ в 8,7 раз
	1,0	6,112				
	1,5	8,101				
	0,0				1,076	

Все базовые ПСМ, кроме медицинского вазелина, имеют значения $\text{tg}\delta < 1$, свидетельствующие об их вязкоупругом состоянии, в то время как ВМ проявляет вязкие свойства (таблица 3.12).

Добавка МГФ и N-МГФ к промышленным ПСМ (I-III) в концентрациях до 0,5 мас.% не нарушает вязкоупругих свойств, хотя в системах при увеличении концентрации наблюдается накопление энергии ($\text{tg}\delta$ снижается). Дальнейшее увеличение концентрации углеродной добавки приводит к переходу системы в вязкое состояние.

Для ВМ добавление как МГФ, так и N-МГФ в концентрациях до 0,5 мас. % переводит дисперсии в вязкоупругое состояние. Минимальное значение $\text{tg}\delta$ наблюдается для системы ВМ/МГФ при массовой концентрации 0,5 %. Дальнейшее увеличение концентрации МГФ до 1,0 и 1,5 мас. % приводит к скачкообразному подъему значений $\text{tg}\delta$ в 5–7 раз, соответственно, возвращая смазочную систему из вязкоупругого состояния в вязкое. Для дисперсии ВМ/N-МГФ эта тенденция сохраняется, однако максимально упругое состояние системы проявляется при массовой концентрации 0,25 %. Значения $\text{tg}\delta$ при концентрациях 1,0 и 1,5 мас. % для дисперсий с N-МГФ выше, чем у соответствующих дисперсий с МГФ, что говорит о том, что добавка N-МГФ при этих концентрациях максимально разрушает структуру базовой основы.

При сравнении наибольшего и наименьшего значений $\text{tg}\delta$ для всех изученных дисперсий можно заметить, что тип базовой основы оказывает наиболее существенное влияние на изменение вязкоупругих свойств дисперсий. На рисунке 3.26 схематично отображено взаимодействие литиевого загустителя с функциональными группами на поверхности МГФ. При этом наибольшее увеличение значений $\text{tg}\delta$ при переходе в область вязкого состояния наблюдается для дисперсий на основе ПСМ III, содержащего в качестве загустителя литиевое мыло 12-оксистеариновой кислоты (\approx в 17 раз), а наименьшее увеличение — для дисперсий на основе ПСМ I и ПСМ II (\approx в 6– 6,5 раз). Для дисперсий на основе ВМ, у парафинов которого

отсутствуют функциональные группы и он не содержит каких-либо присадок, увеличение значений $\text{tg}\delta$ составляет порядка 8–9 раз.

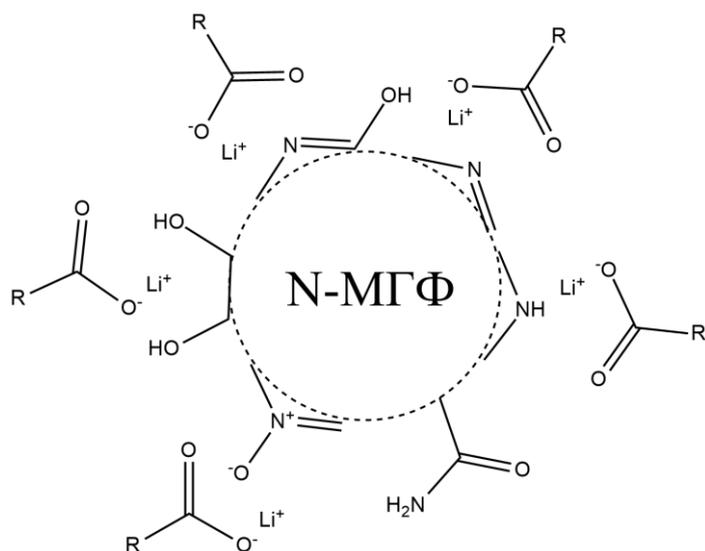


Рисунок 3.26 – Взаимодействие поверхностных функциональных групп N-MGF с литиевым загустителем

На рисунке 3.27 представлена зависимость модуля накоплений от концентрации введенных МGF и N-MGF. Исходные промышленные СМ отличаются примерно в 1,5–2 раза (I – 4000 Па, II – 2730 Па, III – 6200 Па). Введение малослойных графитовых фрагментов в ПСМ I–III приводит к снижению величины G' во всем диапазоне концентраций добавок по сравнению с базовыми основами, за исключением, когда G' увеличивается при введении 0,5 мас. % УНС.

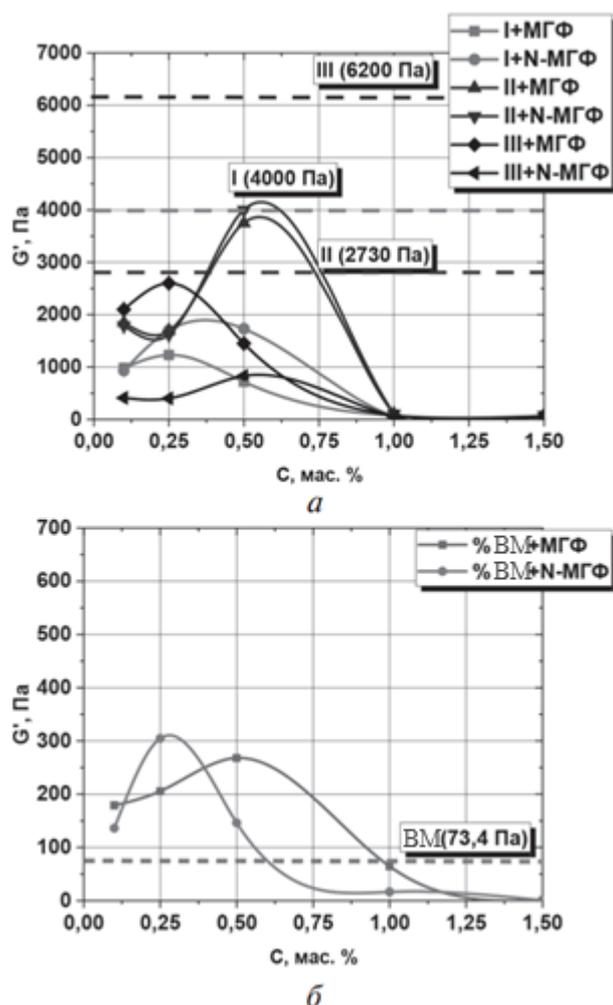


Рисунок 3.27 – Зависимости модуля накопления G' от концентрации присадок УНС. Штриховыми линиями обозначены значения G' для соответствующих исходных ПСМ (а) и ВМ (б)

Зависимости модуля накопления G' от концентрации УНС имеют параболический характер: увеличение G' при концентрациях 0,25–0,5 мас. %, а затем резкое снижение при дальнейшем увеличении концентрации. Такой спад может свидетельствовать о разрушении каркаса загустителя. Особо следует отметить, что с использованием указанных присадок при концентрации 0,5 мас. % удастся приблизить значения G' отечественной смазки ПСМ II к импортной ПСМ I, которая обладает лучшими трибологическими свойствами.

Дисперсии МГФ и N-МГФ в медицинском вазелине, который обладает вязкими свойствами, проявляют значительное увеличение модуля G' по сравнению с базовой основой в диапазоне концентраций добавок от 0,1 до 0,5 мас. %. Преимущественный вклад в изменение вязкоупругих свойств

дисперсий вносит тип базовой основы. Тем не менее, результаты анализа значений G' в модельной смазке позволяют установить влияние особенностей структуры присадок N-МГФ и МГФ в дисперсиях вазелина, парафины которого не содержат функциональных групп, на эти свойства. Модификация структуры МГФ за счет допирования азотом, которая приводит к увеличению гидрофильности углеродной наноструктуры, позволяет достигнуть максимальных значений G' добавкой в 2 раза меньшего количества углеродного материала. Это может оказать положительное влияние как на снижение материальных затрат при производстве ПСМ, так и на экологию окружающей среды при создании новых, или модификации имеющихся ПСМ [249].

Несмотря на кажущееся внешнее различие процессов катализа (раздел 3.2) и трибологии (раздел 3.3), общим для их оптимизации являются физико-химические процессы, протекающих на границе раздела фаз «металл – углеродная наноструктура» при азот-допировании наноматериалов. Согласно [98, 111], функционализация нанослоев при азот-допировании увеличивает количество дефектных sp^3 центров, которые служат местом для фиксации металлических частиц катализатора на поверхности (в случае катализа) и углеродных наночастиц на поверхности металла (в случае трибологии). Происходит хемосорбция в N-центрах углеродных азот-допированных частиц кобальта и хрома (в случае катализа) и N-центров наночастиц на ювенильных поверхностях железа (в случае трибологии). В обоих случаях высокая энергия миграции атомов металла (более 0,5 эВ для Co, Cr и Fe) с расстоянием до углеродной поверхности менее 2 Å свидетельствует о большой удерживающей способности, приводящей к оптимальному диспергированию и удержанию металла на носителе (при катализе) и к формированию углеродных нанопленок на поверхностях трибосопряжений, снижающих коэффициенты трения.

3.4 Допированные кремнием МГФ и их применение в литий-ионных аккумуляторах

3.4.1 Характеризация кремний-замещенных МГФ

Для синтеза МГФ, содержащих атомы кремния, использовались два разных подхода, описанных в экспериментальной части. Анализ фотографий СЭМ показал, что полученные образцы представляют собой агломераты наночастиц (рисунок 3.28). Кроме того, присутствует небольшое количество сферических частиц, что наблюдалось ранее в работе [250]. Данные частицы являются образованием чистого аморфного кремния, получаемого непосредственно из тетраметилсилана в процессе синтеза. ПЭМ изображения показывают, что агломераты состоят из характерных для МГФ частиц размером 10-30 нм с загнутыми краями. Однако образцы, полученные с разными подходами, имеют различную микроструктуру и дефектность. Так, в образце Si-МГФ графеновые слои сильно искажены, в то время как в PD-Si-МГФ наблюдается структура ядро-оболочка, в которой более упорядоченные слои графена перекрываются искаженными. Для доказательства равномерного распределения атомов кремния представлены карты распределения, полученные методом рентгеноспектрального анализа.

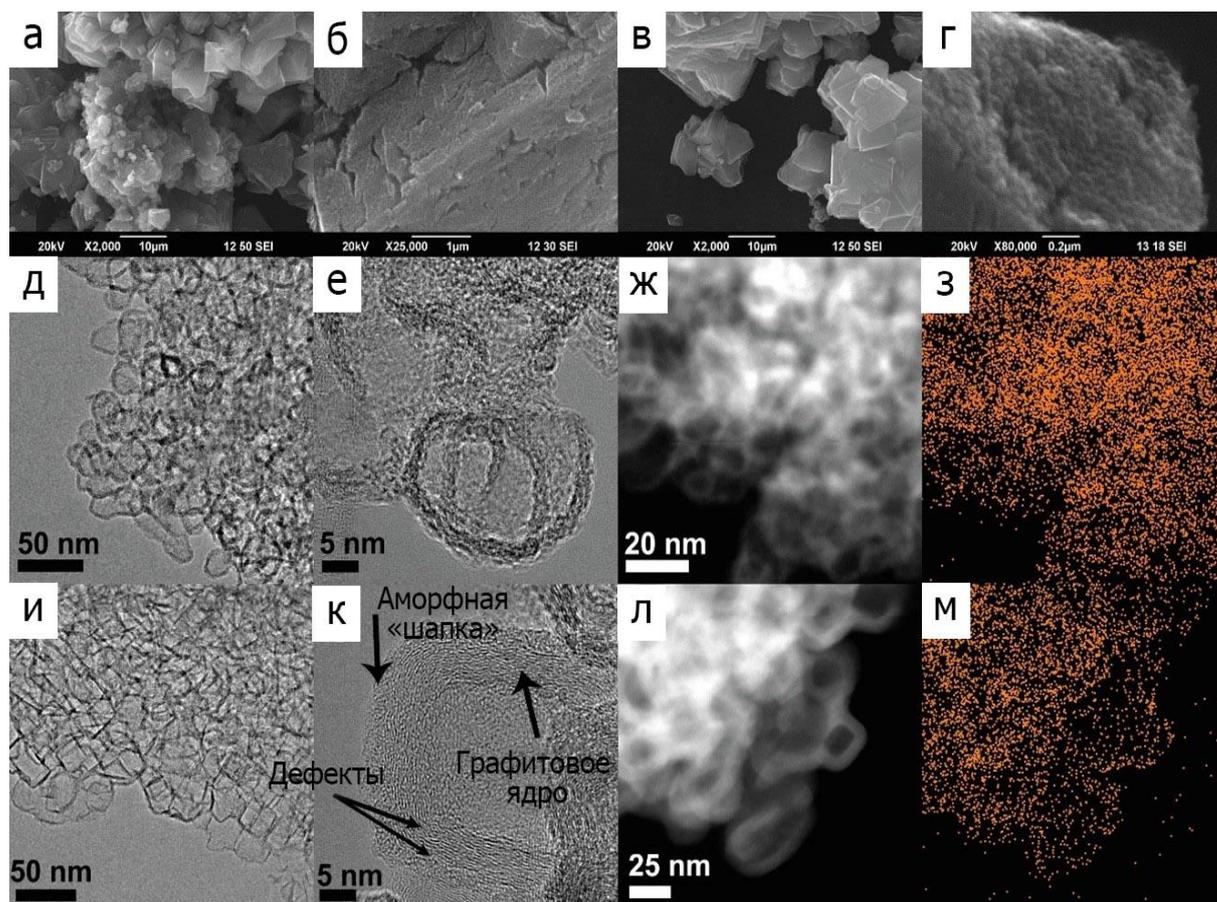


Рисунок 3.28 – СЭМ изображения для Si-МГФ (а, б) и PD-Si-МГФ (в, г); ПЭМ изображения Si-МГФ (д–ж) и PD-Si-МГФ (и–л) и карты кремния в Si-МГФ (з) и PD-Si-МГФ (м) [251]

Для определения содержания кремния и состояния, в котором он находится, использовался метод РФЭС (рисунок 3.29). Более высокая концентрация кремния наблюдалась в образце Si-МГФ, что объясняется как более высокой температурой синтеза, так и более длительным по времени разложением прекурсоров. Спектры Si2p были аппроксимированы тремя компонентами, расположенными при 100.5, 101.4 и 102.8 эВ для Si-C, SiC_xO_y и Si-O, соответственно [252]. Наличие связи Si-O можно объяснить быстрым окислением на воздухе наноразмерных кластеров кремния, образующихся при синтезе. Атомы кремния, внедренные в графеновые слои, частично локализованы вблизи краев углеродных наночастиц и образуют от одной до трех связей Si-C. Воздействие воздуха на материалы после синтеза также может привести к окислению этих атомов из-за высокой дефектности кремний-

содержащих фрагментов и, следовательно, их высокой реакционной способности, что приводит к появлению частиц SiC_xO_y . Схематично процессы, проходящие в ходе синтеза представлены также на рисунке 3.29.

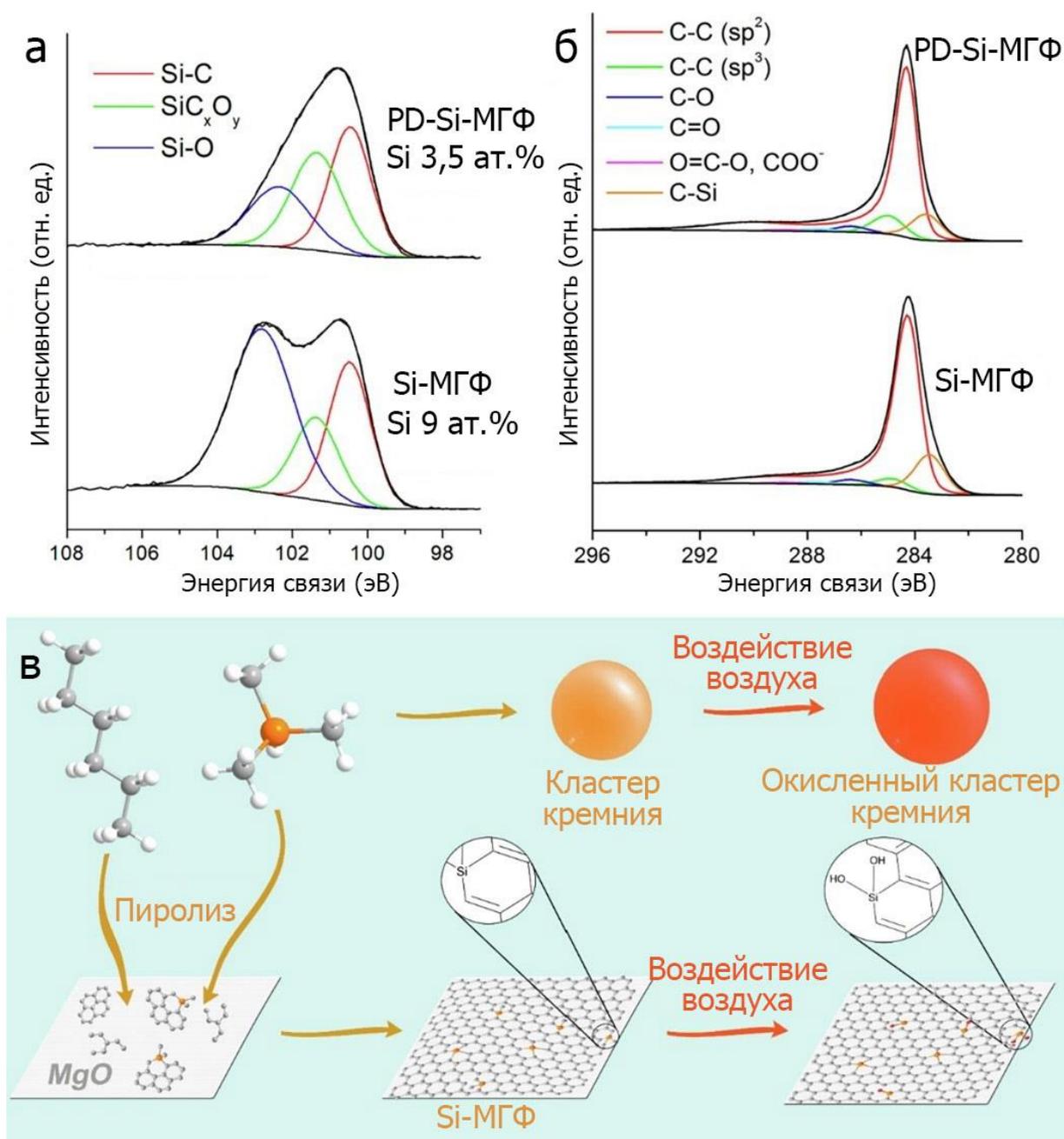


Рисунок 3.29 – Si2p (а) и C1s (б) РФЭС спектры для Si-МГФ и PD-Si-МГФ и схема образования групп SiC_xO_y и частиц SiO_2 (в) [251]

При прямом синтезе кремний-замещенных МГФ происходит образование преимущественно атомов со связями Si-C и SiO_2 . Количество компоненты Si-O для PD-Si-МГФ значительно меньше, чем в Si-МГФ. Увеличение доли SiC_xO_y в PD-Si-МГФ связано с поверхностной локализацией атомов кремния, при этом

небольшое содержание Si-O может быть связано как с более низкой температурой, так и с продолжительностью стадии допирования и, следовательно, с меньшей вероятностью образования кремниевых кластеров. Наличие компоненты C-Si в спектрах C1s при 283,5 эВ подтверждает вхождение гетероатомов кремния непосредственно в структуру МГФ.

На рентгенограммах данных образцов (рисунок 3.30) имеются широкие рефлексы, которые можно отнести к рефлексу (002) и наложению рефлексов (101) и (100) графитоподобной кристаллической структуры. Более широкие рефлексы в Si-МГФ указывают на аморфную структуру этого материала, что коррелирует с данными ПЭМ. Более узкий, но асимметричный рефлекс PD-Si-МГФ с плечом под меньшими углами может косвенно указывать на ядро-оболочечную структуру частиц в этом материале. Структура с графитизированным ядром и аморфной оболочкой была предсказана на основе использованного метода синтеза (пост-допирование) и коррелирует с данными ПЭМ. Средние расстояния между слоями $\sim 3,79$ и $\sim 3,54$ Å в Si-МГФ и PD-Si-МГФ соответственно выше, чем в чистом графите ($\sim 3,4$ Å) из-за искажений, вносимых в графеновые слои внедрением атомов кремния.

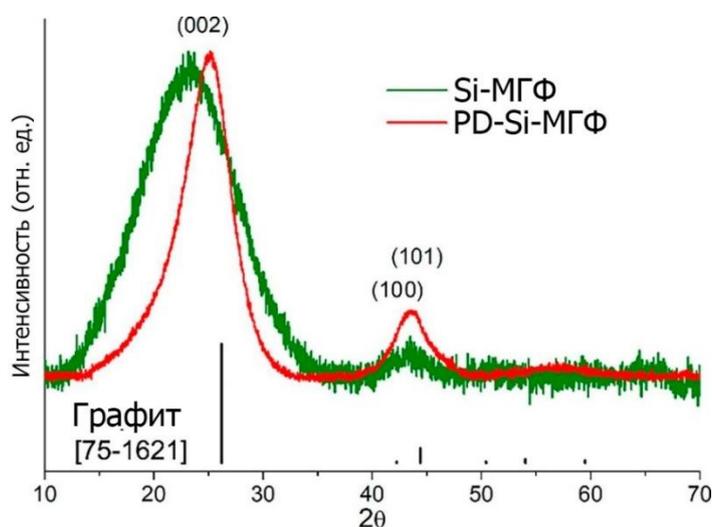


Рисунок 3.30 – Рентгенограммы Si-МГФ и PD-Si-МГФ [251]

Для исследование текстурных характеристик Si-МГФ и PD-Si-МГФ, был проведен анализ низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции для Si-МГФ и PD-Si-МГФ, представленные на рисунке 3.31, являются

комбинацией изотерм типа II (макропористая) и IVa (мезопористая) по классификации IUPAC. При этом анализ изотерм методом Де-Бура выявил значительный вклад микропор в удельную поверхность обоих образцов. Таким образом, оба допированных кремнием материала демонстрируют иерархическую структуру пор с комбинацией микро-, мезо- и макропор. Микропоры возникают из-за высокой дефектности графеновых слоев. Так, более дефектные слои в Si-МГФ привели к более высокому вкладу микропор в удельную площадь поверхности. Изогнутые края наночастиц образуют мезопоры внутри каждой наночешуйки (структура, похожая на «nanosage»). А поверхность их агломератов и их внешняя поверхность способствуют макропористости. Так, размеры мезопор составляют 4–10 нм в Si-МГФ и 7–15 нм в PD-Si-МГФ. Он близок к размерам внутренних пор наночастиц, образованных их загнутыми краями. Удельная площадь поверхности Si-МГФ выше, чем у пост-допированного PD-Si-МГФ, но обе они ниже, чем у исходных МГФ. Меньшая удельная поверхность по БЭТ материалов с введением в структуру кремния может быть объяснена их большей толщиной и замещением атомов углерода более тяжелыми атомами кремния.

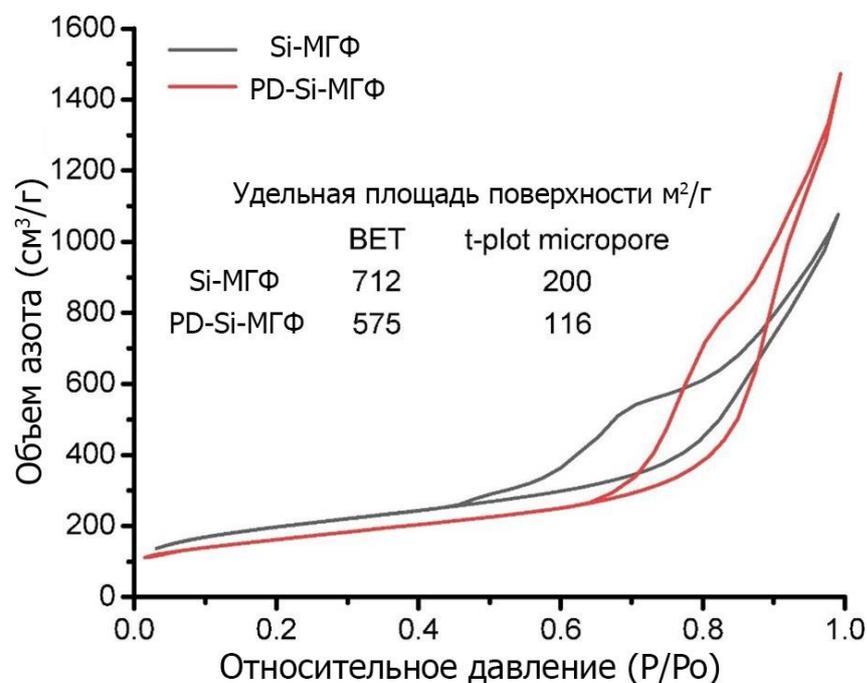


Рисунок 3.31 – Изотермы низкотемпературной физической сорбции азота Si-МГФ и PD-Si-МГФ [251]

3.4.2 Безметалльный катализ кремниевых МГФ

Для изучения природы поверхностных активных центров был проведен безметалльный катализ реакции конверсии алифатических спиртов. Известно, что некоторые углеродные наноматериалы демонстрируют каталитическую активность без использования металлов, но конверсия и селективность сильно зависят от их строения и степени функционализации [130]. В нашей работе [251] показано, что как исходные, так и N-допированные МГФ неактивны в превращении вторичного алифатического спирта. Незначительная активность N-МГФ наблюдается при конверсии первичных спиртов и только при температурах, близких к 300 °С. Si-МГФ, в противоположность данным для МГФ и N-МГФ, демонстрирует конверсию бутанола-2, которая растет с 5,9 % при 220 °С до 61,2 % при 300 °С (рисунок 3.32). Известно, что активированные угли не имеют активности в превращении бутанола-2, в то время как окисление резко увеличивает их активность за счет наличия карбоксильных групп на окисленной поверхности, которые действуют как кислотные центры Льюиса и Бренстеда [253]. В Si-МГФ заметная конверсия наблюдается при очень низком содержании карбоксильных групп: по данным РФЭС к карбоксильным группам в этом образце отнесено только ~0,4 ат. % углерода. Таким образом, природа активных центров в образце иная.

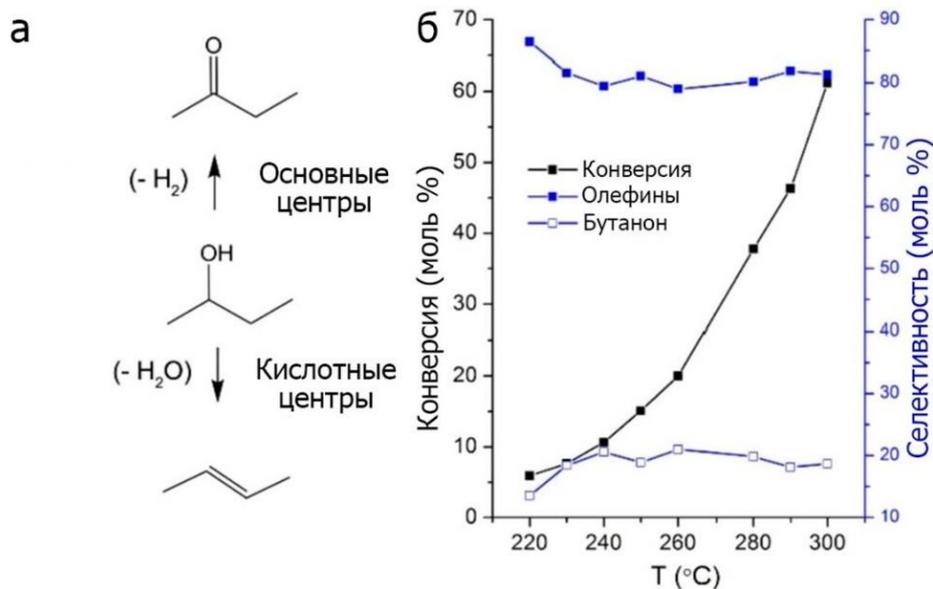


Рисунок 3.32 – Схема превращения бутанола-2 (а); каталитическая эффективность Si-MГФ в конверсии бутанола-2 (б) [251]

Превращение спирта также является проверочной реакцией на природу активных центров: кислотные центры отвечают за дегидратацию, а основные – за дегидрирование. Средняя селективность по олефинам составила 81 %, что свидетельствует о преобладании внутримолекулярной дегидратации и, следовательно, о высокой концентрации кислотных центров Льюиса. Таким образом можно предположить, что изогнутая поверхность МГФ, допированных кремнием, содержит электроно-дефицитные центры, что делает Si-MГФ активными в этом каталитическом процессе. Допирование графена поляризует связи гетероатом–углерод и перераспределяет плотность электронов и зарядов (рисунок 3.33), что приводит к образованию кислотных и основных центров на поверхности вблизи этих связей. Степень поляризации будет зависеть от разницы в электроотрицательности между гетероатомом и углеродом. Кроме того, из-за большой разницы в атомных радиусах С и Si внедрение последнего сильно искажает поверхность, нарушает планарность графеновых слоев и, следовательно, влияет на перераспределение заряда.

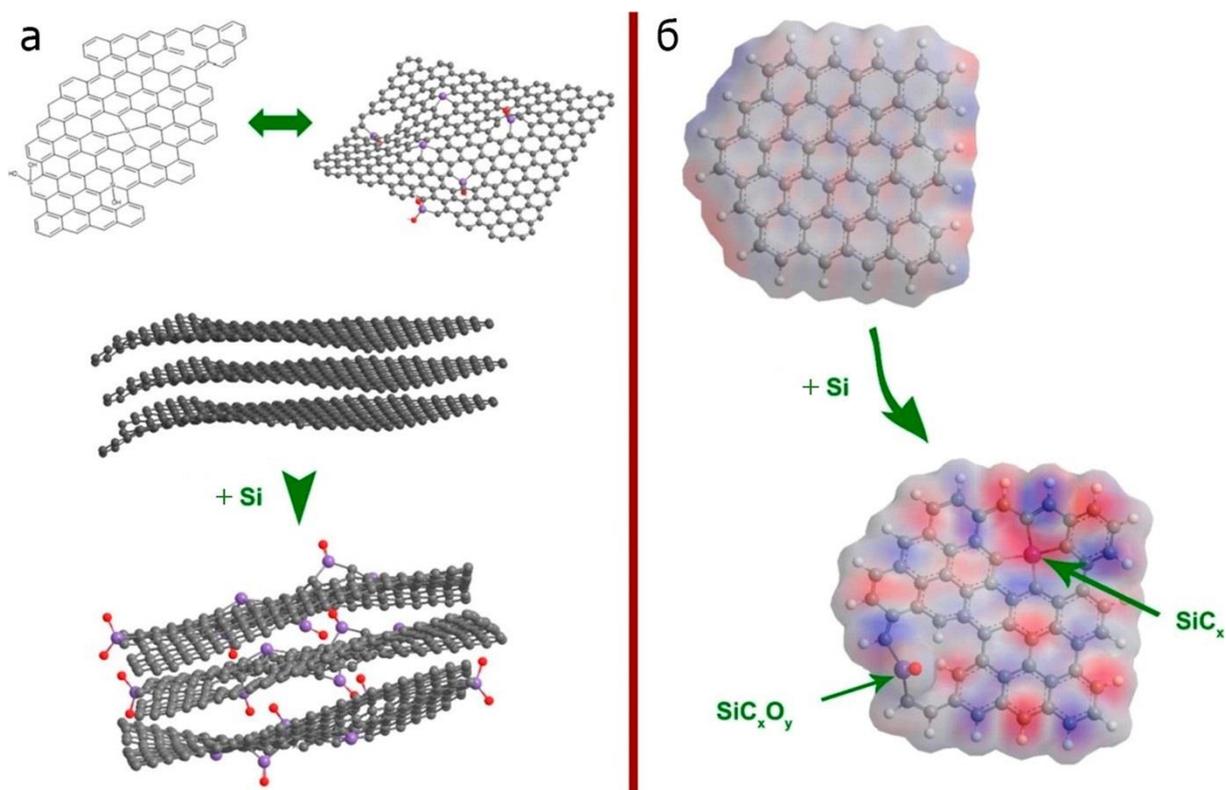


Рисунок 3.33 – а) Визуализация допирования кремнием. Положения атомов C, Si и O обозначены серым, фиолетовым и красным цветом, соответственно, б) перераспределения плотности заряда после внедрения кремния. Области перераспределение подкрашены красным и синим цветом [251]

3.4.3 Емкостные характеристики кремниевых МГФ

Первые профили заряда/разряда электродов, приготовленных на основе Si-МГФ при плотности тока 0,05 А/г, показаны на рисунке 3.34. Во время первого цикла электроды проявили кулоновскую эффективность в 42.2 и 35.5 %, соответственно. Как правило, потеря емкости на первом цикле связана с образованием твердого межфазного слоя электролита (SEI) и химическими реакциями взаимодействия лития с соединениями кремния и кислорода, а также с реакцией разложения электролита. В отличие от Si-МГФ, профиль разрядной кривой для PD-Si-МГФ имеет плато на 0,9 В, а также небольшое плато около 1,6 В, которое может относиться к реакциям окисленных фрагментов кремния и лития [254]. Другой причиной для появления плато может быть процесс предварительного литиирования материала, соответствующего формированию SEI [255].

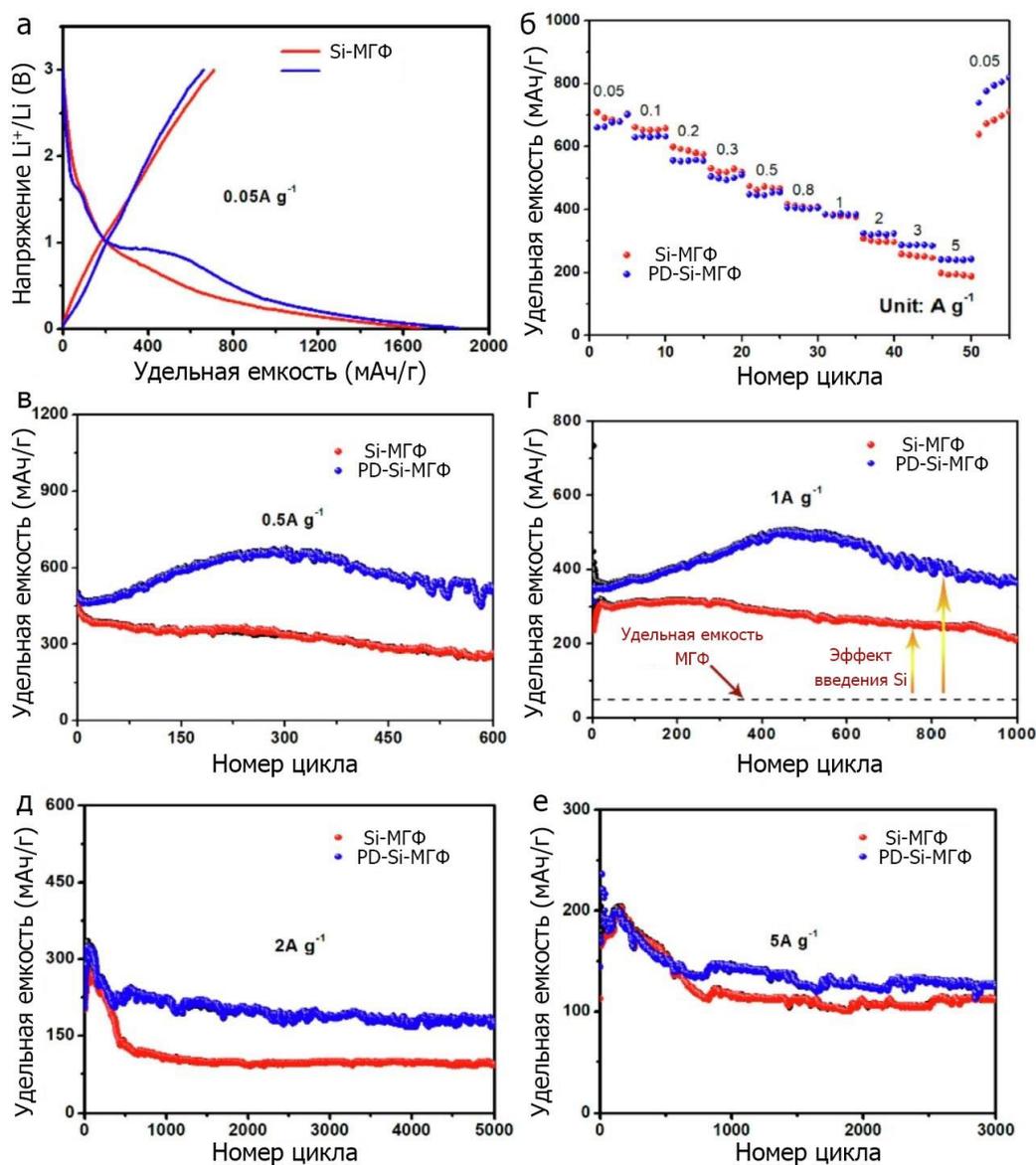


Рисунок 3.34 – Гальваностатические кривые первого заряда/разряда (а); заряд-разряд при токах 0,05–5 А/г (б) и циклирование при различных плотностях тока (в–е) литиевых аккумуляторов на основе электродов Si-МГФ [251]

Форма разрядной кривой для PD-Si-МГФ схожа с типичной для слоистых наноматериалов на основе графена, а кривая без плато относится к неупорядоченным и турбостратным структурам на основе углерода. По данным ПЭМ и вследствие особенностей синтеза, менее графитизированный Si-МГФ можно рассматривать как «soft carbon» материал. Формирование SEI в Si-МГФ характерно для типа «мягких углей» [256]. Более высокая степень аморфизации и большее количество частиц SiO_x в этом образце могут препятствовать протеканию электрохимических процессов образования кремния из

оксикарбидов, вследствие покрытия поверхности фазой SiO₂. Этот факт согласуется с результатами каталитических испытаний, указывающими на силанольные группы как на активные центры образования олефинов.

Анализ скоростных характеристик заряда-разряда с постепенным увеличением плотности тока от 0,05 до 5,0 А/г показывает, что Si-МГФ демонстрирует более высокую разрядную емкость вплоть до плотности тока 0,8 А/г. При увеличении плотности тока PD-Si-МГФ проявляет большую емкость. С точки зрения сохранения емкости при самой высокой плотности тока электрод PD-Si-МГФ демонстрирует наилучшие характеристики. Кроме того, после измерения при высокой плотности тока и возврату к плотности 0,05 А/г емкость электрода из PD-Si-МГФ возвращается даже до более высокого значения, чем у Si-МГФ. Для исследования стабильности электроды были протестированы многократным циклированием при различных плотностях тока. Данные о сохранении емкости представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Сохранение емкости сборок на основе Si-МГФ и PD-Si-МГФ

Электрод	Сохранение емкости			
	0,5 А/г после 600 циклов	1 А/г после 1000 циклов	2 А/г после 5000 циклов	5 А/г после 3000 циклов
Si-МГФ	58.9 %	91.4 %	47.0 %	~100 %
PD-Si-МГФ	106.8 %	115 %	86.7 %	86.6 %

Различия в укладке слоев и дефектности в Si-МГФ и PD-Si-МГФ могут объяснить разные электрохимические характеристики этих материалов. Так, PD-Si-МГФ содержат графитовое ядро и аморфную оболочку, в то время как слои Si-МГФ дефектны «равномерно». Таким образом, ядро PD-Si-МГФ способствует лучшей электропроводности, что позволяет ему сохранять емкость по сравнению с Si-МГФ при высоких скоростях заряда-разряда. Ионы лития легко интеркалируют между турбостратными слоями Si-МГФ, вступая в реакции $Si + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xSi$ и $C + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xC$, но плохая проводимость материала и большее количество частиц SiO_x в этом образце не позволяет реализовать емкостные возможности в полной мере. Удельная

емкость в PD-Si-МГФ плавно увеличивалась при плотностях тока 0,5 и 1 А/г вплоть до 300 и 500 циклов, соответственно. Данный интересный эффект может быть связан с медленным электрохимическим восстановлением литием фрагментов SiC_xO_y или Si-C с дальнейшим образованием системы $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{C}$, которая обладает большей емкостью. Последующее снижение емкости и формирование пилообразной кривой при увлечении числа циклов объясняется нестабильностью SEI в результате изменения объема материала при интеркаляции лития. Максимум удельной емкости присутствует и в сборке с Si-МГФ, однако она менее выражена. Хотя общая концентрация кремния в нем выше, чем в PD-Si-МГФ, количество окисленного кремния также выше, и эти окисленные кластеры препятствуют восстановлению фрагментов Si-C и SiC_xO_y .

Для сравнения исходные МГФ также были исследованы в литий ионных сборках. Они демонстрируют гораздо более низкую емкость (порядка 50 мАч/г при плотности тока 1 А/г), чем Si-МГФ. Увеличение емкости при введении кремния в МГФ объясняется искривлением графеновых слоев наночастиц и различием в электроотрицательности между кремнием и углеродом, что приводит к перераспределению электронной плотности и формированию кислотных и основных центров. Основные центры должны усиливать адсорбцию лития, а сами атомы кремния выступают в роли акцепторов электронов за счет наличия вакантных орбиталей. Восстановление частиц кремния и их взаимодействие с литием увеличивают удельную емкость. Иерархическая пористость частиц также влияет на характеристики, так как микропоры увеличивают емкость хранения лития, в то время как многочисленные мезо- и макропоры обеспечивают более быструю транспортировку и лучшую диффузию ионов лития внутри материала [257].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получены и комплексно охарактеризованы малослойные графитовые фрагменты вариативного состава: МГФ, О-МГФ, N-МГФ, N-МГФ-Ох, NO-МГФ, Si-МГФ, PD-Si-МГФ. 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 наноуглеродных 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.

Список литературы

1. Shi, L. Carbon-based metal-free nanomaterials for the electrosynthesis of small-molecule chemicals: A review / L. Shi, Y. Z. Li, H. J. Yin, S. L. Zhao // *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*. – 2024. – Vol. 39. – № 1. – P. 42–63.
2. Boateng, E. Functionalization of graphene-based nanomaterials for energy and hydrogen storage / E. Boateng, A. R. Thirupathi, C. K. Hung, D. Chow, D. Sridhar, A. Chen // *Electrochimica Acta*. – 2023. – Vol. 452. – P. 142340.
3. Abioye, S. O. Graphene-based nanomaterials for the removal of emerging contaminants of concern from water and their potential adaptation for point-of-use applications / S. O. Abioye, Y. Majooni, M. Moayed, H. Rezvani, M. Kapadia, N. Yousefi // *Chemosphere*. – 2024. – Vol. 355. – P. 141728.
4. Rao, N. Carbon-based nanomaterials: Synthesis and prospective applications / N. Rao, R. Singh, L. Bashambu // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 44. – P. 608–614.
5. Kroto, H. W. C60: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // *Nature*. – 1985. – Vol. 318. – № 6042. – P. 162–163.
6. Liu, M. Carbyne from first principles: chain of C atoms, a nanorod or a nanorope / M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu, B. I. Yakobson // *ACS nano*. – 2013. – Vol. 7. – № 11. – P. 10075–10082.
7. Benzigar, M. R. Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications / M. R. Benzigar, S. N. Talapaneni, S. Joseph, K. Ramadass, G. Singh, J. Scaranto, U. Ravon, K. Al-Bahily, A. Vinu // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47. – № 8. – P. 2680–2721.
8. Saadh, M. J. Emerging pathways in environmentally friendly synthesis of carbon-based quantum dots for exploring antibacterial resistance / M. J. Saadh, F. Al-dolaimy, H. T. A. Alamir, O. Kadhim, S. H. Z. Al-Abdeen, R. Sattar, A. Jabbar, M. Kadhem Abid, R. Jetti, A. Alawadi, A. Alsalamy // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2024. – Vol. 161. – P. 112012.
9. Zhao, M. Facile in situ synthesis of a carbon quantum dot/graphene heterostructure as an efficient metal-free electrocatalyst for overall water splitting / M. Zhao, J. Zhang, H. Xiao, T. Hu, J. Jia, H. Wu // *Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 55. – № 11. – P. 1635–1638.
10. Hirsch, A. The era of carbon allotropes / A. Hirsch // *Nature Materials*. – 2010. – Vol. 9. – № 11. – P. 868–871.
11. Zhu, X. A new cubic superhard large-cell carbon allotrope: c-C200 / X. Zhu, H. Yan, M. Zhang, Q. Wei // *Results in Physics*. – 2020. – Vol. 19. – P. 103457.
12. Kharisov, B. I. General data on carbon allotropes / B. I. Kharisov, O. V. Kharissova // *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*. – Cham : Springer International Publishing, 2019. – P. 1-8.

13. Burchfield, L. A. Novamene: A new class of carbon allotropes / L. A. Burchfield, M. Al Fahim, R. S. Wittman, F. Delodovici, N. Manini // *Heliyon*. – 2017. – Vol. 3. – № 2. – P. e00242–e00242.
14. Krätschmer, W. Solid C60: a new form of carbon / W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman // *Nature*. – 1990. – Vol. 347. – № 6291. – P. 354–358.
15. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.
16. Lu, P. Silica-Mediated Formation of Nickel Sulfide Nanosheets on CNT Films for Versatile Energy Storage / P. Lu, X. Wang, L. Wen, X. Jiang, W. Guo, L. Wang, X. Yan, F. Hou, J. Liang, H. M. Cheng, S. X. Dou // *Small*. – 2019. Vol. 15. – № 15. – P. 1805064.
17. Novoselov, K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – № 5696. – P. 666–669.
18. Casari, C.S. Carbon-atom wires: 1-D systems with tunable properties / C. S. Casari, M. Tommasini, R. R. Tykwinski, A. Milani // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8. – № 8. – P. 4414–4435.
19. Tiwari, J. N. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices / J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, K. S. Kim // *Progress in Materials Science*. – 2012. – Vol. 57. – № 4. – P. 724–803.
20. Dhinakaran, V. Review on exploration of graphene in diverse applications and its future horizon / V. Dhinakaran, M. Lavanya, K. Vigneswari, M. Ravichandran, M. D. Vijayakumar // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 27. – P. 824–828.
21. Zhu, Y. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications / Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff // *Advanced materials*. – 2010. – Vol. 22. – № 35. – P. 3906–3924.
22. Bisoyi, H. K. Soft Materials Driven by Photothermal Effect and Their Applications / H. K. Bisoyi, A. M. Urbas, Q. Li // *Advanced Optical Materials*. – 2018. – Vol. 6. – № 15. – P. 1800458.
23. Ma, R. Multidimensional graphene structures and beyond: Unique properties, syntheses and applications / R. Ma, Y. Zhou, H. Bi, M. Yang, J. Wang, Q. Liu, F. Huang // *Progress in Materials Science*. – 2020. – Vol. 113. – P. 100665.
24. Shen, C. The processing and analysis of graphene and the strength enhancement effect of graphene-based filler materials: A review / C. Shen, S. O. Oyadiji // *Materials Today Physics*. – 2020. – Vol. 15. – P. 100257.
25. Hummers, W. S. Preparation of graphitic oxide / W. S. Hummers, R. E. Offeman // *Journal of the American Chemical Society*. – 1958. – Vol. 80. – № 6. – P. 1339.
26. Wang, C. Flexible Electrodes and Electrolytes for Energy Storage / C. Wang, G. G. Wallace // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 175. – P. 87–95.

27. Sun, H. Recent advances in graphene quantum dots for sensing / H. Sun, L. Wu, W. Wei, X. Qu // *Materials Today*. – 2013. – Vol. 16. – № 11. – P. 433–442.
28. Yang, K. Recent progress on carbon-based composites in multidimensional applications / K. Yang, F. Zhang, Y. Chen, H. Zhang, B. Xiong, H. Chen // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2022. – Vol. 157. – P. 106906.
29. Han, M. Y. Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons / M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 98. – № 20. – P. 206805.
30. Xu, Z. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres / Z. Xu, C. Gao // *Nature Communications*. – 2011. – Vol. 2. – № 1. – P. 571.
31. Xu, Z. Graphene fiber: a new trend in carbon fibers / Z. Xu, C. Gao // *Materials Today*. – 2015. – Vol. 18. – № 9. – P. 480–492.
32. Shi, L. Flexible all-solid-state supercapacitors based on boron and nitrogen-doped carbon network anchored on carbon fiber cloth / L. Shi, J. Ye, H. Lu, G. Wang, J. Ly, G. Ning // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 410. – P. 128365.
33. Pedersen, T. G. Graphene Antidot Lattices: Designed Defects and Spin Qubits / T. G. Pedersen, C. Flindt, J. Pedersen, N. A. Mortensen, A. P. Jauho, K. Pedersen // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 100. – № 13. – P. 136804.
34. Bai, J. Graphene nanomesh / J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5. – № 3. – P. 190–194.
35. Lee, J. Stabilization of graphene nanopore / J. Lee, Z. Yang, W. Zhou, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, M. F. Chisholm // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2014. – Vol. 111. – № 21. – P. 7522–7526.
36. Ullah, S. Synthesis of Doped Porous 3D Graphene Structures by Chemical Vapor Deposition and Its Applications / S. Ullah, M. Hasan, H. Q. Ta, L. Zhao, Q. Shi, L. Fu, J. Choi, R. Yang, Z. Liu, M. H. Rummeli // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Vol. 29. – № 48. – P. 1904457.
37. Kong, X.-K. Doped graphene for metal-free catalysis / X.-K. Kong, C.-L. Chen, Q.-W. Chen // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43. – № 8. – P. 2841–2857.
38. Terrones, H. The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons / H. Terrones, R. Lv, M. Terrones, M. S. Dresselhaus // *Reports on Progress in Physics*. – 2012. – Vol. 75. – № 6. – P. 62501.
39. Xiang, Z. Edge Functionalization of Graphene and Two-Dimensional Covalent Organic Polymers for Energy Conversion and Storage / Z. Xiang, Q. Dai, J.-F. Chen, L. Dai // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28. – № 29. – P. 6253–6261.
40. Plutnar, J. The chemistry of CVD graphene / J. Plutnar, M. Pumera, Z. Sofer // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6. – № 23. – P. 6082–6101.

41. Zhang, Z. Tailoring Electronic Properties of Graphene by π - π Stacking with Aromatic Molecules / Z. Zhang, H. Huang, X. Yang, L. Zang // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2011. – Vol. 2. – № 22. – P. 2897–2905.

42. Wu, Q. Selective surface functionalization at regions of high local curvature in graphene / Q. Wu, Y. Wu, Y. Hao, J. Geng, M. Charlton, S. Chen, Y. Ren, H. Ji, H. Li, D. W. Boukhvalov, R. D. Piner, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. – № 7. – P. 677–679.

43. Han, X. Effect of π - π stacking interfacial interaction on the properties of graphene/poly(Styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) composites / X. Han, H. Kong, T. Chen, J. Gao, Y. Zhao, Y. Sang, G. Hu // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – № 9. – Article 2158.

44. Xiong, H. Shaped Carbons As Supports for the Catalytic Conversion of Syngas to Clean Fuels / H. Xiong, L. L. Jewell, N. J. Coville // *ACS Catalysis*. – 2015. – Vol. 5. – № 4. – P. 2640–2658.

45. Дьячкова, Т. П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев. – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 p.

46. Wepasnick, K. A. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments / K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. R. Diegelmann, D. H. Fairbrother // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49. – № 1. – P. 24–36.

47. Vennerberg, D. C. Oxidation behavior of multiwalled carbon nanotubes fluidized with ozone / D. C. Vennerberg, R. L. Quirino, Y. Jang, M. R. Kessler // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – № 3. – P. 1835–1842.

48. Wang, G. Physics and chemistry of oxidation of two-dimensional nanomaterials by molecular oxygen / G. Wang, R. Pandey, S. P. Karna // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. e1280.

49. Hahn, J. R. Kinetic study of graphite oxidation along two lattice directions / J. R. Hahn // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43. – № 7. – P. 1506–1511.

50. Yamada, Y. Subnanometer vacancy defects introduced on graphene by oxygen gas / Y. Yamada, K. Murota, R. Fujita, J. Kim, A. Watanabe, M. Nakamura, S. Sato, K. Hata, P. Ercius, J. Ciston, C. Y. Song, K. Kim, W. Regan, W. Gannett, A. Zettl // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136. – № 6. – P. 2232–2235.

51. Xu, Z. A facile preparation of edge etching, porous and highly reactive graphene nanosheets via ozone treatment at a moderate temperature / Z. Xu, M. Yue, L. Chen, B. Zhou, M. Shan, J. Niu, B. Li, X. Qian // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 240. – P. 187–194.

52. Surwade, S. P. Water desalination using nanoporous single-layer graphene / S. P. Surwade, S. N. Smirnov, I. V Vlassioug, R. R. Unocic, G. M. Veith, S. Dai, S. M. Mahurin // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 10. – № 5. – P. 459–464.

53. Harpale, A. Plasma-graphene interaction and its effects on nanoscale patterning / A. Harpale, M. Panesi, H. B. Chew // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93. – № 3. – P. 35416.
54. Wang, X. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia / X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai // *Science*. – 2009. – Vol. 324. – № 5928. – P. 768–771.
55. Wang, H. Synthesis of boron-doped graphene monolayers using the sole solid feedstock by chemical vapor deposition / H. Wang, Y. Zhou, D. Wu, L. Liao, S. Zhao, H. Peng, Z. Liu // *Small*. – 2013. – Vol. 9. – № 8. – P. 1316–1320.
56. Li, R. Phosphorus-doped graphene nanosheets as efficient metal-free oxygen reduction electrocatalysts / R. Li, Z. Wei, X. Gou, W. Xu // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – № 25. – P. 9978–9984.
57. Li, P. Growth and electrical properties of n-type monolayer sulfur-doped graphene film in air / P. Li, K. Xu, Y. Zhou, Y. Chen, W. Zhang, Z. Wang, X. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 860. – P. 158462.
58. Guo, H. A. Silicon- and oxygen-codoped graphene from polycarbosilane and its application in graphene/n-type silicon photodetectors / H. A. Guo, S. Jou, T.-Z. Mao, B. R. Huang, Y. T. Huang, H. C. Yu, Y. F. Hsieh, C. C. Chen // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 464. – P. 125–130.
59. Zhu, H. Heteroatom doping of two-dimensional materials: From graphene to chalcogenides / H. Zhu, X. Gan, A. McCreary, R. Lv, Z. Lin, M. Terrones // *Nano Today*. – 2020. – Vol. 30. – P. 100829.
60. Albero, J. Doped graphenes in catalysis / J. Albero, H. Garcia // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – Vol. 408. – P. 296–309.
61. Kou, X. A review: recent advances in preparations and applications of heteroatom-doped carbon quantum dots / X. Kou, S. Jiang, S.-J. Park, L.-Y. Meng // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49. – № 21. – P. 6915–6938.
62. Luo, X. N,S co-doped carbon dots based fluorescent “on-off-on” sensor for determination of ascorbic acid in common fruits / X. Luo, W. Zhang, Y. Han, X. Chen, L. Zhu, W. Tang, J. Wang, T. Yue, Z. Li // *Food Chemistry*. – 2018. – Vol. 258. – P. 214–221.
63. Wei, D. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties / D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu // *Nano Letters*. – 2009. – Vol. 9. – № 5. – P. 1752–1758.
64. Wu, P. Microscopic effects of the bonding configuration of nitrogen-doped graphene on its reactivity toward hydrogen peroxide reduction reaction / P. Wu, P. Du, H. Zhang, C. Cai // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. – № 18. – P. 6920–6928.
65. Lherbier, A. Electronic and transport properties of unbalanced sublattice N-doping in graphene / A. Lherbier, A. R. Botello-Méndez, J.-C. Charlier // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13. – № 4. – P. 1446–1450.
66. Wang, X. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications / X. Wang, G. Sun, P. Routh, D. H. Kim, W. Huang, P. Chen // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43. – № 20. – P. 7067–7098.

67. Schiros, T. Connecting dopant bond type with electronic structure in N-doped graphene / T. Schiros, D. Nordlund, L. Pálová, D. Prezzi, L. Zhao, K. S. Kim, U. Wurstbauer, C. Gutiérrez, D. Delongchamp, C. Jaye, D. Fischer, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson, D. R. Reichman, P. Kim, M. S. Hybertsen, A. N. Pasupathy // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12. – № 8. – P. 4025–4031.

68. Rani, P. Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms / P. Rani, V. K. Jindal // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – № 3. – P. 802–812.

69. Faccio, R. Electronic and structural distortions in graphene induced by carbon vacancies and boron doping / R. Faccio, L. Fernández-Werner, H. Pardo, C. Goyenola, O. N. Ventura, A. W. Mombrú // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – № 44. – P. 18961–18971.

70. Mortazavi, B. Molecular dynamics study on the thermal conductivity and mechanical properties of boron doped graphene / B. Mortazavi, S. Ahzi // *Solid State Communications*. – 2012. – Vol. 152. – № 15. – P. 1503–1507.

71. Kim, Y. A. Raman spectroscopy of boron-doped single-layer graphene / Y. A. Kim, K. Fujisawa, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, T. Fujimori, K. Kaneko, M. Terrones, J. Behrends, A. Eckmann, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, R. Saito, M. S. Dresselhaus // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – № 7. – P. 6293–6300.

72. Agnoli, S. Doping graphene with boron: A review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications / S. Agnoli, M. Favaro // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4. – № 14. – P. 5002–5025.

73. Wang, H. Phosphorus-doped graphene and (8, 0) carbon nanotube: Structural, electronic, magnetic properties, and chemical reactivity / H. Wang, H. Wang, Y. Chen, Y. Liu, J. Zhao, Q. Cai, X. Wang // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 273. – P. 302–309.

74. Some, S. Highly air-stable phosphorus-doped n-type graphene field-effect transistors / S. Some, J. Kim, K. Lee, A. Kulkarni, Y. Yoon, S. Lee, T. Kim, H. Lee // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – № 40. – P. 5481–5486.

75. Yang, Z. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction / Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – № 1. – P. 205–211.

76. Bian, S. Facile synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as fluorescent sensing probes for Ag⁺ ions detection / S. Bian, C. Shen, Y. Qian, J. Liu, F. Xi, X. Dong // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – Vol. 242. – P. 231–237.

77. Liang, J. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance / J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2012. – Vol. 51. – № 46. – P. 11496–11500.

78. Zhang, P. From two-dimension to one-dimension: The curvature effect of silicon-doped graphene and carbon nanotubes for oxygen reduction reaction / P. Zhang, X. Hou, J. Mi, Y. He, L. Lin, Q. Jiang, M. Dong // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16. – № 33. – P. 17479–17486.

79. Campos-Delgado, J. Chemical vapor deposition synthesis of N-, P-, and Si-doped single-walled carbon nanotubes / J. Campos-Delgado, I. O. Maciel, D. A. Cullen, D. J. Smith, A. Jorio, M. A. Pimenta, H. Terrones, M. Terrones // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – № 3. – P. 1696–1702.

80. Lv, R. Large-area si-doped graphene: Controllable synthesis and enhanced molecular sensing / R. Lv, M. C. Dos Santos, C. Antonelli, S. Feng, K. Fujisawa, A. Berkdemir, A. L. Elías, N. Perea-Lopez, M. Terrones, R. Cruz-Silva, F. López-Urías, H. Terrones // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – № 45. – P. 7593–7599.

81. Comparán Padilla, V. E. Studies of hydrogen sulfide and ammonia adsorption on P- and Si-doped graphene: density functional theory calculations / V. E. Comparán Padilla, M. T. Romero de la Cruz, Y. E. Ávila Alvarado, R. García Díaz, C. E. Rodríguez García, G. Hernández Cocoltzi // *Journal of Molecular Modeling*. – 2019. – Vol. 25. – № 4. – Article 94.

82. Su, C. Carbocatalysts: Graphene oxide and its derivatives. / C. Su, K. P. Loh // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – Vol. 46. – № 10. – P. 2275–2285.

83. Wu, S. Recent progress of carbon-based metal-free materials in thermal-driven catalysis / S. Wu, L. Yu, G. Wen, Z. Xie, Y. Lin // *Journal of Energy Chemistry*. – 2020. – Vol. 58. – P. 318–335.

84. Rideal, E. K. CLXXXIV. - Low temperature oxidation at charcoal surfaces. Part I. the behaviour of charcoal in the absence of promoters / E. K. Rideal, W. M. Wright // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. – 1925. – Vol. 127. – P. 1347–1357.

85. Duan, X. Sp²/sp³ Framework from Diamond Nanocrystals: A Key Bridge of Carbonaceous Structure to Carbocatalysis / X. Duan, W. Tian, H. Zhang, H. Sun, Z. Ao, Z. Shao, S. Wang // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9. – № 8. – P. 7494–7519.

86. Hu, C. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Energy Storage and Environmental Remediation / C. Hu, Y. Lin, J. W. Connell, H. M. Cheng, Y. Gogotsi, M. M. Titirici, L. Dai // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31. – № 13. – P. e1806128.

87. Qi, W. Oxidative Dehydrogenation on Nanocarbon: Insights into the Reaction Mechanism and Kinetics via in Situ Experimental Methods / W. Qi, P. Yan, D. S. Su // *Accounts of Chemical Research*. – 2018. – Vol. 51. – № 3. – P. 640–648.

88. Duan, X. Metal-Free Carbocatalysis in Advanced Oxidation Reactions / X. Duan, H. Sun, S. Wang // *Accounts of Chemical Research*. – 2018. – Vol. 51. – № 3. – P. 678–687.

89. Rao, C. N. R. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial / C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2009. – Vol. 48. – № 42. – P. 7752–7777.

90. Dreyer, D. R. The chemistry of graphene oxide / D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Vol. 39. – № 1. – P. 228–240.

91. Su, D. S. Nanocarbons for the development of advanced catalysts / D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi // *Chemical Reviews*. – 2013. – Vol. 113. – № 8. – P. 5782–5816.

92. Zhu, J. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences / J. Zhu, A. Holmen, D. Chen // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol. 5. – № 2. – P. 378–401.

93. Gao, H. A simple method to synthesize continuous large area nitrogen-doped graphene / H. Gao, L. Song, W. Guo, L. Huang, D. Yang, F. Wang, Y. Zuo, X. Fan, Z. Liu, W. Gao, R. Vajtai, K. Hackenberg, P. M. Ajayan // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – № 12. – P. 4476–4482.

94. Serp, P. Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis / P. Serp // *Carbon Materials for Catalysis*. – 2008. – Ch. 9. – P. 309–372.

95. CHAPTER 7 Heterogeneous Catalysis on Nanostructured Carbon Material Supported Catalysts // *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis* / ed. by Serp P., Machado B. – The Royal Society of Chemistry, 2015. – P. 312–411.

96. Hu, L. Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene / L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, J. Deng // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 405. – № 16. – P. 3337–3341.

97. Nakada, K. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation / K. Nakada, A. Ishii // *Solid State Communications*. – 2011. – Vol. 151. – № 1. – P. 13–16.

98. MacHado, B. F. Graphene-based materials for catalysis / B. F. MacHado, P. Serp // *Catalysis Science and Technology*. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 54–75.

99. Luo, M. Co-Al nanosheets derived from LDHs and their catalytic performance for syngas conversion / M. Luo, S. Xu, Q. Gu, Z. Di, Q. Liu, Z. Zhao // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – Vol. 538. – P. 440–448.

100. Biloen, P. Mechanism of Hydrocarbon Synthesis over Fischer-Tropsch Catalysts / P. Biloen, W. M. H. Sachtler // *Advances in Catalysis*. – 1981. – Vol. 30. – P. 165–216.

101. Vannice, M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂ CO mixtures over the group VIII metals. II. The kinetics of the methanation reaction over supported metals / M. A. Vannice // *Journal of Catalysis*. – 1975. – Vol. 37. – № 3. – P. 462–473.

102. Dry, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950–2000 / M. E. Dry // *Catalysis Today*. – 2002. – Vol. 71. – № 3–4. – P. 227–241.

103. Khodakov, A. Y. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels / A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107. – № 5. – P. 1692–1744.

104. Borg, Ø Fischer-Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables / Ø. Borg, S. Eri, E. A. Blekkan, S. Storsæter, H. Wigum, E. Rytter, A. Holmen // *Journal of Catalysis*. – 2007. – Vol. 248. – № 1. – P. 89–100.

105. Liu, Y. Cobalt aluminate-modified alumina as a carrier for cobalt in Fischer–Tropsch synthesis / Y. Liu, L. Jia, B. Hou, D. Sun, D. Li // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – Vol. 530. – P. 30–36.

106. Chen, Y. Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis / Y. Chen, J. Wei, M. S. Duyar, V. V. Ordonsky, A. Y. Khodakov, J. Liu // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – Vol. 50. – № 4. – P. 2337–2366.

107. Yang, Y. Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review / Y. Yang, K. Chiang, N. Burke // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 178. – № 1. – P. 197–205.

108. Qiu, B. Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications / B. Qiu, M. Xing, J. Zhang // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47. – № 6. – P. 2165–2216.

109. Karimi, S. Enhancement of cobalt catalyst stability in Fischer-Tropsch synthesis using graphene nanosheets as catalyst support / S. Karimi, A. Tavasoli, Y. Mortazavi, A. Karimi // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2015. – Vol. 104. – P. 713–722.

110. Luo, M. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of nitric acid pretreatment on graphene-supported cobalt catalyst / M. Luo, S. Li, Z. Di, Z. Yang, W. Chou, B. Shi // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – Vol. 599. – P. 117608.

111. Taghavi, S. Loading and promoter effects on the performance of nitrogen functionalized graphene nanosheets supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts / S. Taghavi, A. Tavasoli, A. Asghari, M. Signoretto // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – № 21. – P. 10604–10615.

112. Loiland, J. A. Boron-Containing Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane/Propane Mixtures / J. A. Loiland, Z. Zhao, A. Patel, P. Hazin // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – № 6. – P. 2170–2180.

113. Gambo, Y. Catalyst design and tuning for oxidative dehydrogenation of propane – A review / Y. Gambo, S. Adamu, A. A. Abdurashed, R. A. Lucky, M. S. Ba-Shammakh, M. M. Hossain // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – Vol. 609. – P. 117914.

114. Che-Galicia, G. Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTaNbO catalytic system / G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, R. S. Ruiz-Martínez, J. S. Valente, C. O. Castillo-Araiza // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 252. – P. 75–88.

115. Otroshchenko, T. Current status and perspectives in oxidative, non-oxidative and CO₂-mediated dehydrogenation of propane and isobutane over metal oxide catalysts / T. Otroshchenko, G. Jiang, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, E. V. Kondratenko // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – Vol. 50. – № 1. – P. 473–527.

116. Chang, J.-S. Utilization of carbon dioxide as soft oxidant in the dehydrogenation of ethylbenzene over supported vanadium–antimony oxide catalysts / J.-S. Chang, V. P. Vislovskiy, M.-S. Park, D. Young Hong, J. S. Yoo, S.-E. Park // *Green Chemistry*. – 2003. – Vol. 5. – № 5. – P. 587–590.

117. Yoo, J. S. Gas-phase oxygen oxidations of alkylaromatics over CVD Fe/Mo/borosilicate molecular sieve. II. The role of carbon dioxide as a co-oxidant / J. S. Yoo, P. S. Lin, S. D. Elflin // *Applied Catalysis A: General*. – 1993. – Vol. 106. – № 2. – P. 259–273.

118. Mukherjee, D. CO₂ as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry / D. Mukherjee, S.-E. Park, B. M. Reddy // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2016. – Vol. 16. – P. 301–312.

119. Carrero, C. A. Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydrogenation of propane over well-defined supported vanadium oxide catalysts / C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs, R. Schomaecker // *ACS Catalysis*. – 2014. – Vol. 4. – № 10. – P. 3357–3380.

120. Chen, M. Dehydrogenation of propane over spinel-type gallia-alumina solid solution catalysts / M. Chen, J. Xu, F.-Z. Su, Y.-M. Liu, Y. Cao, H. Y. He, K. N. Fan // *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 256. – № 2. – P. 293–300.

121. Botavina, M. A. Oxidative dehydrogenation of C₃-C₄ paraffins in the presence of CO₂ over CrOx/SiO₂ catalysts / M. A. Botavina, G. Martra, Y. A. Agafonov, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, D. V. Trushin, S. Coluccia, A. L. Lapidus // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 347. – № 2. – P. 126–132.

122. Wang, C. Activation of Surface Lattice Oxygen in Ceria Supported Pt/Al₂O₃ Catalyst for Low-Temperature Propane Oxidation / C. Wang, F. Feng, J. Du, T. Zheng, Z. Pan, Y. Zhao // *ChemCatChem*. – 2019. – Vol. 11. – № 8. – P. 2054–2057.

123. Védrine, J. C. Heterogeneous partial (Amm)oxidation and oxidative dehydrogenation catalysis on mixed metal oxides / J. C. Védrine // *Catalysts*. – 2016. – Vol. 6. – № 2. – P. 22.

124. Wang, S. Dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over supported chromium oxide catalysts / S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 196. – № 1. – P. 1–8.

125. Fattahi, M. Morphological investigations of nanostructured V₂O₅ over graphene used for the ODHP reaction: From synthesis to physiochemical evaluations / M. Fattahi, M. Kazemini, F. Khorasheh, A. M. Rashidi // *Catalysis Science and Technology*. – 2015. – Vol. 5. – № 2. – P. 910–924.

126. Chen, D. Carbon mediated catalysis: A review on oxidative dehydrogenation / D. Chen, A. Holmen, Z. Sui, X. Zhou // *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol. 35. – № 6. – P. 824–841.

127. Aramendía, M. A. Magnesium oxides as basic catalysts for organic processes: Study of the dehydrogenation-dehydration of 2-propanol / M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano // *Journal of Catalysis*. – 1996. – Vol. 161. – № 2. – P. 829–838.

128. Ogo, S. Hydrothermal synthesis of vanadate-substituted hydroxyapatites, and catalytic properties for conversion of 2-propanol / S. Ogo, A. Onda, K. Yanagisawa // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 348. – № 1. – P. 129–134.

129. Zhu, S. Probing the intrinsic active sites of modified graphene oxide for aerobic benzylic alcohol oxidation / S. Zhu, Y. Cen, M. Yang, J. Guo, C. Chen, J. Wang, W. Fan // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 211. – P. 89–97.

130. Tveritinova, E. A. Catalytic conversion of aliphatic alcohols on carbon nanomaterials: The roles of structure and surface functional groups / E. A. Tveritinova, Y. N. Zhitnev, S. A. Chernyak, E. A. Arkhipova, S. V. Savirov, V. V. Lunin // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – Vol. 91. – № 3. – P. 448–454.

131. Sudhakar, K. Net-zero building designs in hot and humid climates: A state-of-art / K. Sudhakar, M. Winderla, S. S. Priya // *Case Studies in Thermal Engineering*. – 2019. – Vol. 13. – P. 100400.

132. Olabi, A. G. Application of graphene in energy storage device – A review / A. G. Olabi, M. A. Abdelkareem, T. Wilberforce, E. T. Sayed // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 135. – P. 110026.

133. Hidalgo-Manrique, P. Copper/graphene composites: a review / P. Hidalgo-Manrique, X. Lei, R. Xu, M. Zhou, I. A. Kinloch, R. J. Young // *Journal of Materials Science*. – 2019. – Vol. 54. – № 19. – P. 12236–12289.

134. Luong, D. X. Laser-Induced Graphene Composites as Multifunctional Surfaces / D. X. Luong, K. Yang, J. Yoon, S. P. Singh, T. Wang, C. J. Arnsch, J. M. Tour // *ACS Nano*. – 2019. – Vol. 13. – № 2. – P. 2579–2586.

135. Dhinakaran, V. Recent developments of graphene composites for energy storage devices / V. Dhinakaran, B. Stalin, M. S. Sai, J. Vairamuthu, S. Marichamy // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 45. – P. 1779–1782.

136. Stankovich, S. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. B. T. Nguyen, R. S. Ruoff // *Nature*. – 2006. – Vol. 442. – № 7100. – P. 282–286.

137. Tsang, C. H. A. Graphene materials in green energy applications: Recent development and future perspective / C. H. A. Tsang, H. Huang, J. Xuan, H. Wang, D. Y. C. Leung // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2020. – Vol. 120. – P. 109656.

138. Shi, Y. Mesocrystal PtRu supported on reduced graphene oxide as catalysts for methanol oxidation reaction / Y. Shi, W. Zhu, H. Shi, F. Liao, Z. Fan, M. Shao // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – Vol. 557. – P. 729–736.

139. Barakat, N. A. M. Distinct influence for carbon nano-morphology on the activity and optimum metal loading of Ni/C composite used for ethanol oxidation / N. A. M. Barakat, H. M. Moustafa, M. M. Nassar, M. A. Abdelkareem, M. S. Mahmoud, A. A. Almajid, K. A. Khalil // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 182. – P. 143–155.

140. Pothaya, S. Preparation of Pt/graphene catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells by strong electrostatic adsorption technique / S. Pothaya, J. R. Regalbuta, J. R. Monnier, K. Punyawudho // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – № 48. – P. 26361–26372.

141. Li, Y. An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube–graphene complexes / Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J. C. Idrobo, S. J. Pennycook, H. Dai // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 7. – № 6. – P. 394–400.

142. Sandström, R. Evaluation of fluorine and sulfonic acid co-functionalized graphene oxide membranes under hydrogen proton exchange membrane fuel cell conditions / R. Sandström, A. Annamalai, N. Boulanger, J. Ekspong, A. Talyzin, I. Mühlbacher, T. Wågberg // *Sustainable Energy and Fuels*. – 2019. – Vol. 3. – № 7. – P. 1790–1798.

143. Wang, X. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells / X. Wang, L. Zhi, K. Müllen // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8. – № 1. – P. 323–327.

144. Prabakaran, K. Synthesis, characterization of reduced graphene oxide nanosheets and its reinforcement effect on polymer electrolyte for dye sensitized solar cell applications / K. Prabakaran, P. J. Jandas, S. Mohanty, S. K. Nayak // *Solar Energy*. – 2018. – Vol. 170. – P. 442–453.

145. Ngidi, N. P. D. Heteroatom-doped graphene and its application as a counter electrode in dye-sensitized solar cells / N. P. D. Ngidi, M. A. Ollengo, V. O. Nyamori // *International Journal of Energy Research*. – 2019. – Vol. 43. – № 5. – P. 1702–1734.

146. Kumar, R. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion / R. Kumar, S. Sahoo, E. Joanni, R. K. Singh, K. Maegawa, W. K. Tan, G. Kawamura, K. K. Kar, A. Matsuda // *Materials Today*. – 2020. – Vol. 39. – P. 47–65.

147. Simon, P. Where do batteries end and supercapacitors begin? / P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn // *Science*. – 2014. – Vol. 343. – № 6176. – P. 1210 LP - 1211.

148. Cao, X. Three-dimensional graphene materials: Preparation, structures and application in supercapacitors / X. Cao, Z. Yin, H. Zhang // *Energy and Environmental Science*. – 2014. – Vol. 7. – № 6. – P. 1850–1865.

149. Li, X. Graphene hybridization for energy storage applications / X. Li, L. Zhi // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47. – № 9. – P. 3189–3216.

150. Jost, K. Carbon coated textiles for flexible energy storage / K. Jost, C. R. Perez, J. K. McDonough, V. Presser, M. Neon, G. Dion, Y. Gogotsi // *Energy and Environmental Science*. – 2011. – Vol. 4. – № 12. – P. 5060–5067.

151. Hu, L. Highly conductive paper for energy-storage devices / L. Hu, J. W. Choi, Y. Yang, S. Jeong, F. La Manita, L. F. Cui, Y. Cui // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2009. – Vol. 106. – № 51. – P. 21490–21494.

152. Lu, X. WO_{3-x}@Au@MnO₂ Core–Shell Nanowires on Carbon Fabric for High-Performance Flexible Supercapacitors / X. Lu, T. Zhai, X. Zhang, Y. Shen, L. Yuan, B. Hu, L. Gong, J. Chen, Y. Gao, J. Zhou, Y. Tong, Z. L. Wang // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – № 7. – P. 938–944.

153. Xu, Y. Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films / Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Liu, Y. Huang, X. Duan // ACS Nano. – 2013. – Vol. 7. – № 5. – P. 4042–4049.

154. Chen, T. Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials / T. Chen, L. Dai // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2. – № 28. – P. 10756–10775.

155. Xia, J. Measurement of the quantum capacitance of graphene / J. Xia, F. Chen, J. Li, N. Tao // Nature Nanotechnology. – 2009. – Vol. 4. – № 8. – P. 505–509.

156. Stoller, M. D. Graphene-Based Ultracapacitors / M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8. – № 10. – P. 3498–3502.

157. Zhu, Y. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene / Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychoz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, R. S. Ruoff // Science. – 2011. – Vol. 332. – № 6037. – P. 1537–1541.

158. Wang, X. Three-dimensional strutted graphene grown by substrate-free sugar blowing for high-power-density supercapacitors. / X. Wang, Y. Zhang, C. Zhi, X. Wang, D. Tang, Y. Xu, Q. Weng, X. Jiang, M. Mitome, D. Golberg, Y. Bando // Nature communications. – 2013. – Vol. 4. – P. 2905.

159. Raccichini, R. The role of graphene for electrochemical energy storage / R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati // Nature Materials. – 2015. – Vol. 14. – № 3. – P. 271–279.

160. Xu, Y. Solution Processable Holey Graphene Oxide and Its Derived Macrostructures for High-Performance Supercapacitors / Y. Xu, C.-Y. Chen, Z. Zhao, Z. Lin, C. Lee, X. Xu, C. Wang, Y. Huang, M. I. Shakir, X. Duan // Nano Letters. – 2015. – Vol. 15. – № 7. – P. 4605–4610.

161. Xu, Y. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage / Y. Xu, Z. Lin, X. Zhong, X. Huang, N. O. Weiss, Y. Huang, X. Duan // Nature Communications. – 2014. – Vol. 5. – № 1. – P. 4554.

162. Zhao, J. Hydrophilic hierarchical nitrogen-doped carbon nanocages for ultrahigh supercapacitive performance / J. Zhao, H. Lai, Z. Lyu, Y. Jiang, K. Xie, X. Wang, Q. Wu, L. Yang, Z. Jin, Y. Ma, J. Liu, Z. Hu // Advanced Materials. – 2015. – Vol. 27. – № 23. – P. 3541–3545.

163. Zhao, L. Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors / L. Zhao, L.-Z. Fan, M.-Q. Zhou, H. Guan, S. Qiao, M. Antonietti, M. M. Titirici // Advanced Materials. – 2010. – Vol. 22. – № 45. – P. 5202–5206.

164. Yan, J. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities / J. Yan, Q. Wang, T. Wei, Z. Fan // Advanced Energy Materials. – 2014. – Vol. 4. – № 4. – P. 1300816.

165. Jeong, H. M. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes / H. M. Jeong, J. W. Lee, W. H. Shin, Y. J. Choi, H. J. Shin, J. K. Kang, J. W. Choi // Nano Letters. – 2011. – Vol. 11. – № 6. – P. 2472–2477.

166. Guo, H.-L. Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing-doping agents / H.-L. Guo, P. Su, X. Kang, S.-K. Ning // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1. – № 6. – P. 2248–2255.
167. Zhao, Y. A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework / Y. Zhao, C. Hu, Y. Hu, H. Cheng, G. Shi, L. Qu // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2012. – Vol. 51. – № 45. – P. 11371–11375.
168. Wu, Z.-S. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries / Z.-S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li, H. M. Cheng // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5. – № 7. – P. 5463–5471.
169. Choi, C. H. Binary and Ternary Doping of Nitrogen, Boron, and Phosphorus into Carbon for Enhancing Electrochemical Oxygen Reduction Activity / C. H. Choi, S. H. Park, S. I. Woo // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – № 8. – P. 7084–7091.
170. Zhao, X. Aromatic sulfide, sulfoxide, and sulfone mediated mesoporous carbon monolith for use in supercapacitor / X. Zhao, Q. Zhang, C.-M. Chen, B. Zhang, S. Reiche, A. Wang, T. Zhang, R. Schlögl, D. Sheng Su // *Nano Energy*. – 2012. – Vol. 1. – № 4. – P. 624–630.
171. Sebastián, R. Effective active power control of a high penetration wind diesel system with a Ni–Cd battery energy storage / R. Sebastián, R. P. Alzola // *Renewable Energy*. – 2010. – Vol. 35. – № 5. – P. 952–965.
172. Tarascon, J.-M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries / J.-M. Tarascon, M. Armand // *Nature*. – 2001. – Vol. 414. – № 6861. – P. 359–367.
173. Zhong, Y. Structural design for anodes of lithium-ion batteries: Emerging horizons from materials to electrodes / Y. Zhong, M. Yang, X. Zhou, Z. Zhou // *Materials Horizons*. – 2015. – Vol. 2. – № 6. – P. 553–566.
174. Qi, W. Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: Principle, recent progress and future perspectives / W. Qi, J. G. Shapter, Q. Wu, T. Yin, G. Gao, D. Cui // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – № 37. – P. 19521–19540.
175. Lee, J. K. Rational design of silicon-based composites for high-energy storage devices / J. K. Lee, C. Oh, N. Kim, J. Y. Hwang, Y. K. Sun // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4. – № 15. – P. 5366–5384.
176. Wang, Y. Nano active materials for lithium-ion batteries / Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, H. Zhou // *Nanoscale*. – 2010. – Vol. 2. – № 8. – P. 1294–1305.
177. Roy, P. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries / P. Roy, S. K. Srivastava // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – № 6. – P. 2454–2484.
178. Winter, M. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries / M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák // *Advanced Materials*. – 1998. – Vol. 10. – № 10. – P. 725–763.

179. Dahn, J. R. Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials / J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue // *Science*. – 1995. – Vol. 270. – № 5236. – P. 590 LP – 593.
180. Yoo, E. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries / E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. S. Zhou, T. Kudo, I. Honma // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8. – № 8. – P. 2277–2282.
181. Lian, P. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries / P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55. – № 12. – P. 3909–3914.
182. Li, X. Structurally tailored graphene nanosheets as lithium ion battery anodes: An insight to yield exceptionally high lithium storage performance / X. Li, Y. Hu, J. Liu, A. Lushington, R. Li, X. Sun // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – № 24. – P. 12607–12615.
183. Yoon, D. Hydrogen-enriched reduced graphene oxide with enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries / D. Yoon, K. Y. Chung, W. Chang, S. M. Kim, M. J. Lee, Z. Lee, J. Kim // *Chemistry of Materials*. – 2015. – Vol. 27. – № 1. – P. 266–275.
184. Vargas C., O. A. Can the performance of graphene nanosheets for lithium storage in Li-ion batteries be predicted? / O. A. Vargas C., Á. Caballero, J. Morales // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4. – № 6. – P. 2083–2092.
185. Reddy, A. L. M. Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application / A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, P. M. Ajayan // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – № 11. – P. 6337–6342.
186. Yun, Y. S. Effects of sulfur doping on graphene-based nanosheets for use as anode materials in lithium-ion batteries / Y. S. Yun, V.-D. Le, H. Kim, S. J. Chang, S. J. Baek, S. Park, B. H. Kim, Y. H. Kim, K. Kang, H. J. Jin // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 262. – P. 79–85.
187. Zhang, C. Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries / C. Zhang, N. Mahmood, H. Yin, F. Liu, Y. Hou // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25. – № 35. – P. 4932–4937.
188. Ma, C. Nitrogen-doped graphene nanosheets as anode materials for lithium ion batteries: A first-principles study / C. Ma, X. Shao, D. Cao // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – № 18. – P. 8911–8915.
189. Chou, S.-L. Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite / S.-L. Chou, J.-Z. Wang, M. Choucair, H. K. Liu, J. A. Stride, S. X. Dou // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – Vol. 12. – № 2. – P. 303–306.
190. Lee, J. K. Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes / J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, H. H. Kung // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46. – № 12. – P. 2025–2027.
191. Kong, X. Metal-free Si-doped graphene: A new and enhanced anode material for Li ion battery / X. Kong // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 687. – P. 534–540.

192. Berman, D. Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation / D. Berman, S. A. Deshmukh, S. K. R. S. Sankaranarayanan, A. Erdemir, A. V. Sumant // *Science*. – 2015. – Vol. 348. – № 6239. – P. 1118–1122.

193. Holmberg, K. Global energy consumption due to friction in trucks and buses / K. Holmberg, P. Andersson, N.-O. Nylund, K. Mäkelä, A. Erdemir // *Tribology International*. – 2014. – Vol. 78. – P. 94–114.

194. Szeri, A. Z. Tribology: Friction, Lubrication, and Wear / A. Z. Szeri, S. M. Rohde // *Journal of Lubrication Technology*. – 1981. – Vol. 103. – № 2. – P. 320–320.

195. Zhai, W. Carbon nanomaterials in tribology / W. Zhai, N. Srikanth, L. B. Kong, K. Zhou // *Carbon*. – 2017. – Vol. 119. – P. 150–171.

196. Bhowmick, S. Role of humidity in reducing sliding friction of multilayered graphene / S. Bhowmick, A. Banerji, A. T. Alpas // *Carbon*. – 2015. – Vol. 87. – P. 374–384.

197. Wang, F. Fluorine and sulfur co-doped amorphous carbon films to achieve ultra-low friction under high vacuum / F. Wang, L. Wang, Q. Xue // *Carbon*. – 2016. – Vol. 96. – P. 411–420.

198. Zhao, J. An investigation on the tribological properties of multilayer graphene and MoS₂ nanosheets as additives used in hydraulic applications / J. Zhao, Y. He, Y. Wang, W. Wang, L. Yan, J. Luo // *Tribology International*. – 2016. – Vol. 97. – P. 14–20.

199. Zhai, W. Grain refinement: A mechanism for graphene nanoplatelets to reduce friction and wear of Ni₃Al matrix self-lubricating composites / W. Zhai, X. Shi, M. Wang, Z. Xu, J. Yao, S. Song, Y. Wang // *Wear*. – 2014. – Vol. 310. – № 1. – P. 33–40.

200. Balog, R. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption / R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. G. Pedersen, P. Hofmann, L. Hornekær // *Nature Materials*. – 2010. – Vol. 9. – № 4. – P. 315–319.

201. Choi, J. S. Friction anisotropy-driven domain imaging on exfoliated monolayer graphene / J. S. Choi, J. S. Kim, I. S. Byun, D. H. Lee, M. J. Lee, B. H. Park, C. Lee, D. Yoon, H. Cheong, K. H. Lee, Y. W. Son, J. Y. Park, M. Salmeron // *Science*. – 2011. – Vol. 333. – № 6042. – P. 607–610.

202. Elias, D. C. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane / D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov // *Science*. – 2009. – Vol. 323. – № 5914. – P. 610–613.

203. Berman, D. Extraordinary Macroscale Wear Resistance of One Atom Thick Graphene Layer / D. Berman, S. A. Deshmukh, S. K. R. S. Sankaranarayanan, A. Erdemir, A. V. Sumant // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – Vol. 24. – № 42. – P. 6640–6646.

204. Lee, H. Comparison of frictional forces on graphene and graphite / H. Lee, N. Lee, Y. Seo, J. Eom, S. Lee // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – № 32. – P. 325701.
205. Lee, C. Frictional characteristics of atomically thin sheets / C. Lee, Q. Li, W. Kalb, X. Z. Liu, H. Berger, R. W. Carpick, J. Hone // *Science*. – 2010. – Vol. 328. – № 5974. – P. 76–80.
206. Cho, D.-H. Effect of surface morphology on friction of graphene on various substrates / D.-H. Cho, L. Wang, J.-S. Kim, G. H. Lee, E. S. Kim, S. Lee, S. Y. Lee, J. Hone, C. Lee // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – № 7. – P. 3063–3069.
207. Bakunin, V. N. Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components—a review / V. N. Bakunin, A. Y. Suslov, G. N. Kuzmina, O. P. Parenago // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2004. – Vol. 6. – № 2. – P. 273–284.
208. Zhang, W. Tribological properties of oleic acid-modified graphene as lubricant oil additives / W. Zhang, M. Zhou, H. Zhu, Y. Tian, K. Wang, J. Wei, F. Ji, X. Li, Z. Li, P. Zhang, D. Wu // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – Vol. 44. – № 20. – P. 205303.
209. Li, B. Tribochemistry and antiwear mechanism of organic–inorganic nanoparticles as lubricant additives / B. Li, X. Wang, W. Liu, Q. Xue // *Tribology Letters*. – 2006. – Vol. 22. – № 1. – P. 79–84.
210. Wang, B. Characterization and tribological properties of rice husk carbon nanoparticles Co-doped with sulfur and nitrogen / B. Wang, E. Hu, Z. Tu, K. D. David, K. Hu, X. Hu, W. Yang, J. Guo, W. Cai, W. Qian, H. Zhang // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 462. – P. 944–954.
211. Wang, Y. Nitrogen-doped porous carbon nanospheres derived from hypercrosslinked polystyrene as lubricant additives for friction and wear reduction / Y. Wang, T. Zhang, Y. Qiu, R. Guo, F. Xu, S. Liu, Q. Ye, F. Zhou // *Tribology International*. – 2022. – Vol. 169. – P. 107458.
212. Vallés, C. The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide / C. Vallés, R. J. Young, D. J. Lomax, I. A. Kinloch // *Journal of Materials Science*. – 2014. – Vol. 49. – № 18. – P. 6311–6320.
213. Hobbie, E. K. Shear rheology of carbon nanotube suspensions / E. K. Hobbie // *Rheologica Acta*. – 2010. – Vol. 49. – № 4. – P. 323–334.
214. Chatterjee, T. Rheology of polymer carbon nanotubes composites / T. Chatterjee, R. Krishnamoorti // *Soft Matter*. – 2013. – Vol. 9. – № 40. – P. 9515–9529.
215. Giudice, F. Del. Shear rheology of graphene oxide dispersions / F. Del Giudice, A. Q. Shen // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 16. – P. 23–30.
216. Xu, Z. Aqueous liquid crystals of graphene oxide / Z. Xu, C. Gao // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5. – № 4. – P. 2908–2915.
217. Li, J. Molecular dynamics simulation and experimental study of the rheological performance of graphene lubricant oil / J. Li, D. Chen, K. Sun, R. Pan, Y. Tang // *Diamond and Related Materials*. – 2024. – Vol. 141. – P. 110721.

218. 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. – Vol. 95. – № 3. – P. 452–458.

219. **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. – Vol. 71. – № 4. – P. 680–685.

220. Xiong, B. The use of nitrogen-doped graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation / B. Xiong, Y. Zhou, Y. Zhao, J. Wang, X. Chen, R. O'Hayre, Z. Shao // Carbon. – 2013. – Vol. 52. – P. 181–192.

221. Chernyak, S. A. Co catalysts supported on oxidized CNTs: Evolution of structure during preparation, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis / S. A. Chernyak, E. V. Suslova, A. S. Ivanov, A. V. Egorov, K. I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // Applied Catalysis A: General. – 2016. – Vol. 523. – P. 221–229.

222. 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. Savilov // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 488. – P. 51–60.

223. Chernyak, S. A. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: a Raman spectroscopy view / S. A. Chernyak, A. S. Ivanov, K. I. Maslakov, A. V. Egorov, Z. Shen, S. V. Savilov, V. V. Lunin // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol. 19. – № 3. – P. 2276–2285.

224. 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. Klovov, T. B. Egorova, K. I. Maslakov, O. L. Eliseev, V. V. Maximov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // Catalysis Today. – 2020. – Vol. 357. – P. 193–202.

225. Susi, T. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms / T. Susi, T. Pichler, P. Ayala // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2015. – Vol. 6. – № 1. – P. 177–192.

226. Arrigo, R. Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes / R. Arrigo, M. Havecker, R. Schlogl, D. S. Su // Chemical Communications. – 2008. – № 40. – P. 4891–4893.

227. Arkhipova, E. A. Structural evolution of nitrogen-doped carbon nanotubes: From synthesis and oxidation to thermal defunctionalization / E. A. Arkhipova, A. S. Ivanov, N. E. Strokova, S. A. Chernyak, A. V. Shumyantsev, K. I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // Carbon. – 2017. – Vol. 125. – P. 20–31.

228. Gu, X. Preparation and characterization of N-alkyl quaternized activated carbon for perchlorate removal from groundwater / X. Gu. – 2011.

229. Smith, M. W. Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles

/ M. W. Smith, I. Dallmeyer, T. J. Johnson, C. S. Brauer, J. S. McEwen, J. F. Espinal, M. Garcia-Perez // *Carbon*. – 2016. – Vol. 100. – P. 678–692.

230. Vosoughi, V. Performances of promoted cobalt catalysts supported on mesoporous alumina for Fischer-Tropsch synthesis / V. Vosoughi, A. K. Dalai, N. Abatzoglou, Y. Hu // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – Vol. 547. – P. 155–163.

231. Fujisawa, K. Enhanced electrical conductivities of N-doped carbon nanotubes by controlled heat treatment / K. Fujisawa, T. Tojo, H. Muramatsu, A. L. Elias, S. M. Vega-Díaz, F. Tristán-López, J. H. Kim, T. Hayashi, Y. A. Kim, E. Endo, M. Terrones // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3. – № 10. – P. 4359–4364.

232. Peera, S. G. Cumulative effect of transition metals on nitrogen and fluorine co-doped graphite nanofibers: an efficient and highly durable non-precious metal catalyst for the oxygen reduction reaction / S. G. Peera, A. Arunchander, A. K. Sahu // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8. – № 30. – P. 14650–14664.

233. Bezemer, G. L. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts / G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. P. C. E. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. J. Van Diilen, K. P. De Jong // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 12. – P. 3956–3964.

234. Chernyak, S. A. Fischer-Tropsch synthesis over carbon-encapsulated cobalt and iron nanoparticles embedded in 3D-framework of carbon nanotubes / S. A. Chernyak, A. S. Ivanov, S. V. Maksimov, K. I. Maslakov, O. Ya. Isakina, P. A. Chernavskii, R. V. Kazantsev, O. L. Eliseev, S. V. Savilov // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 389. – P. 270–284.

235. 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. Savilov // *Catalysis Today*. – 2022. – Vols. 397–399. – P. 296–307.

236. Yang, C. Fe₅C₂ nanoparticles: A facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer-Tropsch synthesis / C. Yang, H. Zhao, Y. Hou, D. Ma // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – № 38. – P. 15814–15821.

237. Węgrzyniak, A. Catalytic behaviour of chromium oxide supported on CMK-3 carbon replica in the dehydrogenation propane to propene / A. Węgrzyniak, S. Jarczewski, A. Wach, E. Hędrzak, P. Kuśtrowski, P. Michorczyk // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 508. – P. 1–9.

238. 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

239. Deng, Z. Oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over silica molecular sieves supported chromium oxides: Pore size effect / Z. Deng, X. Ge,

W. Zhang, S. Luo, J. Shen, F. Jing, W. Chu // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 34. – P. 77–86.

240. Sattler, J. J. H. B. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides / J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B. M. Weckhuysen // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114. – № 20. – P. 10613–10653.

241. **Stolbov, D. N.** Influence of different types of carbon nanoflakes on tribological and rheological properties of plastic lubricants / D. N. Stolbov, A. I. Smirnova, S. V. Savilov, M. A. Shilov, A. A. Burkov, A. S. Parfenov, N. V. Usol'tseva // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2022. – Vol. 30. – № 1. – P. 177–184.

242. Fink, M. Wear oxidation—a new component of wear / M. Fink // Trans. Am. Soc. Steel Treat. – 1930. – Vol. 18. – P. 1026–1034.

243. Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение : монография / под редакцией В. Ф. Разумова, М. В. Ключева. — Иваново : ИВГУ, 2019. — 374 с. — ISBN 978-5-7807-1317-3. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/353843>

244. Шилов, М. А. Реология пластичных смазочных материалов с присадками углеродных наноструктур различного типа / М. А. Шилов, А. И. Смирнова, А. А. Гвоздев, Н. Н. Рожкова, Т. П. Дьячкова, А. А. Бурков, **Д. Н. Столбов**, С. В. Савилов, Н. В. Усольцева // Трение и износ. – 2019. – Vol. 40. – № 6. – P. 720–730.

245. 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.

246. Casson, N. A Flow Equation for Pigment-oil Suspensions of the Printing Ink Type. / N. Casson // Rheology of Disperse Systems. Pergamon Press, Oxford. – 1959. P. 84–104.

247. 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. – Иваново : Издательство «Ивановский государственный университет», 2023. – P. 337–369.

248. Sheka, E. F. Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide / E. F. Sheka, N. N. Rozhkova // International Journal of Smart and Nano Materials. – 2014. – Vol. 5. – № 1. – P. 1–16.

249. Shilov, M. Rheological properties of “Vaseline – Carbon nanoparticles” model systems under conditions of non-destructive deformations” / M. Shilov, A. Smirnova, A. Gvozdev, N. Rozhkova, T. Dyachkova, A. Burkov, **D. Stolbov**, S. Savilov, N. Usol'tseva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 693. – № 1. – P. 12034.

250. Fu, X. Si-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for O₂ reduction in alkaline medium / X. Fu, Q.-D. Wang, Z. Liu, F. Peng // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 158. – P. 32–35.

251. **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. Saviolov, H. Xia // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 592. – P. 153268.

252. Antoniazzi, I. Oxygen intercalated graphene on SiC(0001): Multiphase SiO_x layer formation and its influence on graphene electronic properties / I. Antoniazzi, T. Chagas, M. J. S. Matos, L. A. B. Marçal, E. A. Soares, M. S. C. Mazzoni, R. H. Miwa, J. M. J. Lopes, Â. Malachias, R. Magalhães-Paniago, M. H. Oliveira // *Carbon*. – 2020. – Vol. 167. – P. 746–759.

253. Szymański, G. S. Importance of oxygen surface groups in catalytic dehydration and dehydrogenation of butan-2-ol promoted by carbon catalysts / G. S. Szymański, G. Rychlicki // *Carbon*. – 1991. – Vol. 29. – № 4. – P. 489–498.

254. Tang, C. Ultrafine Nickel-Nanoparticle-Enabled SiO₂ Hierarchical Hollow Spheres for High-Performance Lithium Storage / C. Tang, Y. Liu, C. Xu, J. Zhu, X. Wei, L. Zhou, L. He, W. Yang, L. Mai // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – № 3. – P. 1704561.

255. Sugiawati, V. A. Direct Pre-lithiation of Electropolymerized Carbon Nanotubes for Enhanced Cycling Performance of Flexible Li-Ion Micro-Batteries / V. A. Sugiawati, F. Vacandio, N. Yitzhack, Y. Ein-Eli, T. Djenizian // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 2. – P. 406.

256. Loeffler, B. N. Secondary Lithium-Ion Battery Anodes: From First Commercial Batteries to Recent Research Activities / B. N. Loeffler, D. Bresser, S. Passerini, M. Copley // *Johnson Matthey Technology Review*. – 2015. – Vol. 59. – № 1. – P. 34–44.

257. Song, R. Hierarchical porous carbon nanosheets and their favorable high-rate performance in lithium ion batteries / R. Song, H. Song, J. Zhou, X. Chen, B. Wu, H. Y. Yang // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – № 24. – P. 12369–12374.