

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. Е.К. ЗАВОЙСКОГО
КАЗАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Хантимеров Сергей Мансурович

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ**

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний
вещества

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Н.М. Сулейманов

КАЗАНЬ 2015

Оглавление:

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок.....	11
1.2. Получение углерод/металлических нанокompозитов и их применение в электрохимических источниках тока.....	23
1.3. Использование платины и никеля в качестве катализаторов в реакции окисления низкомолекулярных спиртов	28
1.4. Размерные эффекты в электрокатализе	29
1.5. Взаимодействие водорода с углеродными наноструктурными материалами	31
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	34
2.1. Приборы и методы исследования	34
2.1.1. Просвечивающая электронная микроскопия	34
2.1.2. Рентгенофазовый анализ	34
2.1.3. Мюонная спиновая спектроскопия	34
2.1.4. Циклическая вольтамперометрия	35
2.1.5. Гальваностатические исследования.....	35
2.1.6. Ядерный магнитный резонанс	36
2.1.7. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	37
2.1.8. Исследование проводимости образцов конических углеродных нанотрубок	37
2.2. Реактивы	39
2.3. Описание образцов, использованных в работе	39
ГЛАВА 3. IN SITU μ SR И ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЯ ДИССОЦИАЦИИ МЕТАНОЛА НА Pt/Ru НАНОРАЗМЕРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, НАНЕСЕННОМ НА УГЛЕРОДНУЮ ПОДЛОЖКУ	47
3.1. In situ μ SR-исследования диссоциации метанола на Vulcan XC-72-Pt/Ru катализаторе.....	48

3.2. In situ ЯМР-исследования диссоциации метанола на Vulcan XC-72-Pt/Ru катализаторе	54
3.3. Выводы	56
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НИКЕЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ.....	57
4.1. Приготовление композитов УНТ/Ni	57
4.2. Электрокаталитические свойства композитов УНТ/Ni	59
4.3. Выводы	65
ГЛАВА 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С КОНИЧЕСКИМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	67
5.1. Гальваностатические исследования конических углеродных нанотрубок	68
5.2. Исследование наводороженных образцов конических углеродных нанотрубок методами ^1H ЯМР и спектроскопии комбинационного рассеяния света.....	71
5.2.1. ^1H ЯМР- исследования наводороженных образцов	71
5.2.2. Спектроскопия КРС наводороженных образцов	74
5.3. Исследование влияния водорода на структуру и электронные свойства конических углеродных нанотрубок	78
5.3.1. Исследования наводороженных образцов методом рентгеновской дифракции	79
5.3.2. Исследование проводящих свойств наводороженных образцов	82
5.4. Выводы.....	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	88
БЛАГОДАРНОСТИ	89
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	90
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	105

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Интерес исследовательских групп во всем мире к изучению каталитических и сорбционных свойств композитов на основе углеродных наноструктур (УНС) и металлических наночастиц связан с широким спектром их применений от базовых исследований до прикладных аспектов. Уникальные свойства углеродных наноструктур – высокая удельная поверхность, химическая и термическая стойкость, электропроводность позволяют использовать их в качестве эффективных носителей катализаторов, например, для электродных материалов в современных химических источниках тока, таких как топливные элементы (ТЭ) [1-3] и суперконденсаторы [4-6]. Так, например, использование композитных электродов углеродных наноструктур и металлических наночастиц дает возможность улучшить энергетическую емкость суперконденсаторов вследствие увеличения металлической составляющей электрода [7], а введение в состав электролита дополнительного реагента дает дополнительный вклад окислительно-восстановительных процессов в генерацию зарядов на активных металлических компонентах. Значительные перспективы углерод-металлические нанокомпозиты представляют при разработке малогабаритных низкотемпературных топливных элементов, использующих низкомолекулярные спирты (метанол, этанол) в качестве топлива. При этом одно из основных требований, предъявляемых к анодным катализаторам в таких ТЭ, – высокая активность в реакции окисления спирта. Таким образом, разработка метанольных и этанольных топливных элементов предполагает нахождение эффективных катализаторов их диссоциации. Как известно, в метанольном топливном элементе реакция диссоциации молекулы метанола на каталитическом электроде, содержащем Pt, протекает сложным путем, через образование промежуточных продуктов реакции (интермедиатов), таких как формальдегид, окись углерода, и конечного продукта водорода [8]. В данных процессах важное значение имеет кинетика реакции для каждого отдельного интермедиата, т.к. высокая производительность топливных

элементов может быть достигнута только если все промежуточные соединения диссоциируют с высокой скоростью. Таким образом, важно знать константы скорости диссоциации интермедиатов для разработки эффективных катализаторов спиртовых ТЭ.

В последнее время ведутся интенсивные исследования по замене платиновых катализаторов. Так, например, вместо платины и ее сплавов можно использовать никель [9-11]. Основным интересом в данных работах представляют результаты исследований механизма окисления спирта в щелочной среде и влияния размера каталитических частиц на их каталитическую активность.

Исследования сорбционных свойств углеродных наноструктур, в т.ч. углеродных нанотрубок (УНТ), интересны по следующей причине. Высокая химическая и механическая стойкость углеродных наноматериалов дополняется большой удельной поверхностью, образованной внутренними и внешними плоскостями углеродных трубчатых структур. Существование полых наноразмерных каналов, в сочетании с поверхностными свойствами, быстро стимулировало работы по заполнению углеродных нанотрубок различными веществами, в том числе и водородом. Следует заметить, что, несмотря на многочисленные исследования сорбции водорода углеродными наноструктурами, имеющиеся литературные данные по сорбционной емкости весьма противоречивы. Это связано с тем, что остаются открытыми вопросы о физической и химической сорбции, роли внутренних полостей углеродных наноструктур, отсутствует фундаментальное понимание структуры и свойств водород-углеродных комплексов.

Большой интерес вызывают также исследования не только сорбционных, но и электрических и магнитных свойств УНС [12] и их изменение вследствие взаимодействия с водородом [13-15]. Так, недавние исследования, опубликованные в работе [16], показывают, что единичная углеродная плоскость может реагировать с атомарным водородом, который, локализуясь на углеродных π -орбиталях, приводит к переходу от sp^2 к sp^3 гибридизации зонной структуры графита и, соответственно, переходу металл-полупроводник-диэлектрик. Таким

образом, исследование процесса взаимодействия водорода с углеродными наноструктурами является актуальной задачей современной науки и техники.

Актуальность выбранной тематики подтверждается также тем, что настоящая работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 07-08-12196-офи, № 09-08-01099-а и № 14-08-31384).

Целью настоящей работы является установление параметров каталитического окисления низкомолекулярных спиртов на композитных электродах на основе углеродных наноструктур и металлических наночастиц и выявление особенностей процесса взаимодействия водорода с коническими углеродными нанотрубками.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- проведение in-situ ЯМР и мюонных экспериментов по исследованию диссоциации метанола и детектированию промежуточных продуктов реакции его окисления на Vulcan XC-72/Pt-Ru нанокатализаторе;
- исследование электрокаталитических свойств композитов на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц в электролитических средах, содержащих низкомолекулярные спирты;
- исследование взаимодействия водорода с коническими углеродными нанотрубками и его влияния на их структурные и электронные свойства.

Научная новизна работы

1. Впервые in situ методами мюонной спиновой спектроскопии и ЯМР исследован процесс диссоциации метанола на углерод-металлическом нанокompозите Vulcan XC-72/Pt-Ru. Обнаружен сигнал мюонного спинового резонанса от формальдегида - промежуточного продукта диссоциации метанола, и определено время его существования в данной системе: 0,25 мкс. Методом ЯМР обнаружена линия протонного резонанса предположительно от водорода,

образовавшегося в процессе диссоциации метанола на поверхности углерод-металлического нанокompозита Vulcan XC-72/Pt-Ru.

2. Исследованы электрохимические свойства композитов на основе углеродных нанотрубок и наночастиц никеля, и обнаружена их электрокаталитическая активность к окислению низкомолекулярных спиртов в щелочной среде.

3. Впервые на конических углеродных нанотрубках получены гальваностатические кривые сорбции и десорбции водорода. Установлено, что электрохимическое наводороживание приводит к увеличению межплоскостного расстояния в углеродных нанотрубках данного типа. Впервые получены температурные зависимости проводимости наводороженных образцов конических углеродных нанотрубок. Установлено, что электрохимическое наводороживание приводит к уменьшению проводящих свойств конических углеродных нанотрубок. Данные изменения связаны с интеркаляцией водорода в межплоскостное пространство и его локализацией на π -связях графеновых плоскостей.

Научная и практическая значимость работы

Полученные результаты по исследованию электрокаталитической активности материалов на основе углеродных наноструктур и металлических (Ni, Pt/Ru) наночастиц к диссоциации низкомолекулярных спиртов могут быть использованы при разработке и создании материалов для электродов топливных элементов, использующих в качестве топлива метанол или этанол; при разработке топливных элементов, использующих смеси топлива и электролита в рабочем процессе, а также при разработке электрохимических конденсаторов нового поколения.

Результаты по исследованию взаимодействия конических углеродных нанотрубок с водородом представляют интерес при изучении взаимодействия водорода с другими углеродными наноструктурными материалами, изучении

процессов электролитического интеркалирования водорода в углеродные наноматрицы и закономерностей образования углерод-водородных связей.

Методы исследования

В диссертационной работе для исследования образцов использовались следующие методы: рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), мюонная спиновая спектроскопия (μ SR), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), гальваностатические исследования и исследования проводимости образцов методом ван дер Пау.

Положения, выносимые на защиту

1. Метод мюонной спиновой спектроскопии позволяет детектировать формальдегид, являющийся промежуточным продуктом реакции диссоциации метанола на платино-рутениевом нанокатализаторе, нанесенном на углеродную подложку (Vulcan XC-72/Pt-Ru), и определить время существования формальдегида в данной системе.

2. На композитных электродах на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц наблюдается диссоциация низкомолекулярных спиртов в водно-щелочных растворах.

3. Электролитическое наводораживание приводит к изменениям структурных и электронных свойств конических углеродных нанотрубок, обусловленным локализацией водорода на π -связях графеновых плоскостей.

Достоверность результатов работы определяется комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, использованием современного оборудования для получения и исследования наночастиц, тщательным выбором образцов и всех деталей эксперимента, многократной повторяемостью экспериментальных результатов, а также их согласованностью с литературными данными.

Апробация работы

Результаты проведенных исследований были представлены в виде устных и стендовых докладов на Международных и Российских конференциях и симпозиумах: Итоговая конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН (Казань, 2006, 2015), Четвертая и Шестая Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2007, 2010); 11-й международный семинар «Нанотехнологии в электронике, энергетике, экологии и медицине» (Санкт-Петербург, 2007); International Conference on Materials for Advanced Technologies (Singapore, 2007, 2009, 2011); VII международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2007); Всероссийская научно-практическая конференция «Физико-химические, биологические и медицинские аспекты нанотехнологий» (Астрахань, 2008); 18-th International Congress of Chemical and Process Engineering (Praha, Czech Republic, 2008); XI International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials», (Yalta, Ukraine, 2009); Всероссийская конференция «Безопасность при использовании наноматериалов и нанотехнологий» (Казань, 2009); 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (France, Nice, 2010); International Symposium «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications» (Moscow, 2010); V Международная молодежная научная конференция «Тинчуринские чтения» (Казань, 2010); Вторая Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для энергетики» (Москва, 2011); Международная научно-техническая конференция «ИМТОМ» (Казань, 2013); 3-rd International conference «Nanomaterials: Application & Properties» (Crimea, Ukraine, 2013); 8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites (Dresden, Germany, 2014).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 31 работах, из них 7 статей в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, одна глава в коллективной монографии, а также в материалах и тезисах вышеперечисленных конференций. Список публикаций автора приведен в конце диссертации.

Личный вклад автора

Участие в обсуждении цели и задач представленной работы; проведение экспериментов методом циклической вольтамперометрии по исследованию каталитических свойств образцов на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц; проведение экспериментов методом мюонной спиновой спектроскопии; разработка электронного блока для потенциостата Экотест-ВА и проведение гальваностатических экспериментов; разработка и создание специальной установки и исследование проводящих свойств образцов конических углеродных нанотрубок; обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных; участие в написании, оформлении и подготовке статей в печать.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы; содержит 109 страниц текста, включая 37 рисунков и 3 таблицы. Библиография содержит 145 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки и нановолокна образуются в результате химических превращений углеродосодержащих материалов при повышенных температурах. Условия, способствующие подобным превращениям, весьма разнообразны, и как следствие существует широкий круг методов, используемых для синтеза данных наноструктур. В поиске оптимальных параметров роста, необходимых для реализации конкретных задач, создано большое количество модификаций оборудования для роста углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон [17]. Однако можно выделить две основные группы процессов синтеза УНТ: возгонка графита с последующей десублимацией и разложение углеродсодержащих соединений [18-20]. Первая группа процессов связана с высокими температурами, которые могут быть достигнуты в электрической дуге [21], в процессе лазерного облучения [22], с помощью концентраторов солнечных лучей [23] или при резистивном нагревании графита. Основные его недостатки связаны с трудностью организации непрерывного процесса, образованием наряду с УНТ примесей аморфного углерода, сильно дефектных УНТ, покрытых углеродом металлических кластеров и в некоторых случаях – фуллеренов. Общий выход УНТ, как правило, не превышает 20 – 40%.

Вторая группа процессов имеет свои разновидности: пиролиз газов (химическое осаждение из газовой фазы (CVD)) или твердых веществ (например, полимеров). Пиролитический метод позволяет получать УНТ в больших количествах и реализуется при температурах 500 – 1300 °С. При этом в зависимости от химического состава источников углерода, метод подразделяется на диспропорционирование СО [24], пиролиз углеводородов (CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 и др., включая полимеры) [25], пиролиз соединений CH_xO_y (например, спиртов [26]), пиролиз иных соединений $\text{CH}_x\text{A}_y\text{B}_z$ (A, B = N, O, S, Cl и др., например амины или нитрилы).

На Рисунке 1.1 представлена схема установки, используемая для пиролиза углеродсодержащего сырья.

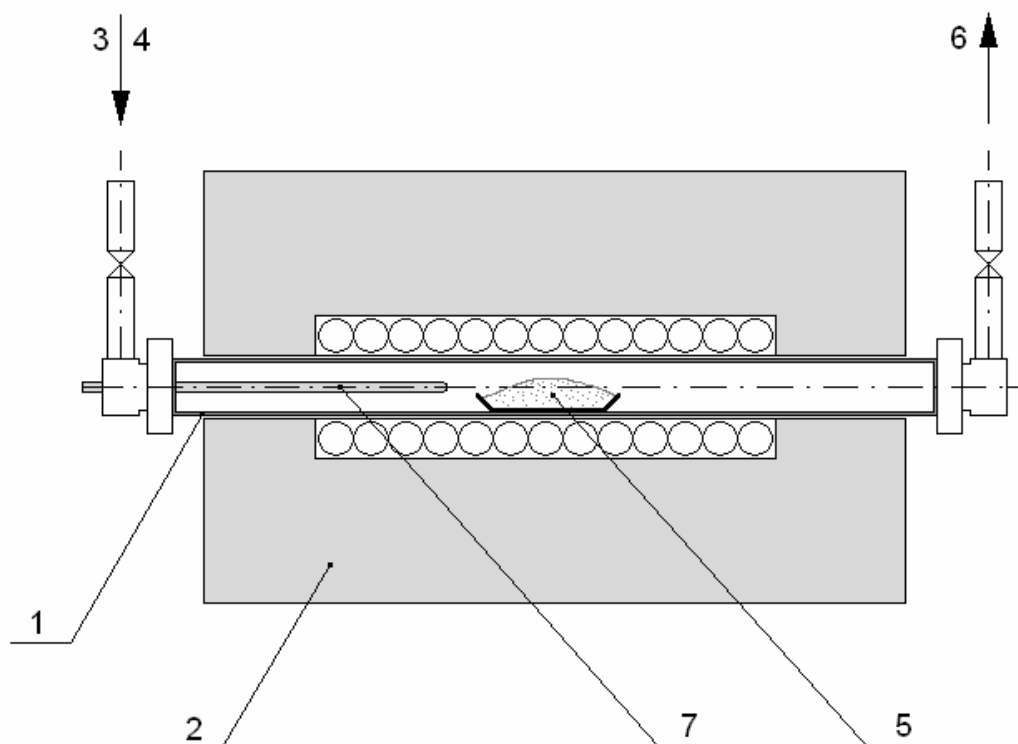


Рисунок 1.1 – Схема реактора для получения углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон методом химического осаждения из газовой фазы: 1 – кварцевая трубка; 2 – печь; 3 – буферный газ; 4 – углеродосодержащий газ; 5 – подложка, катализатор; 6 – газ на утилизацию; 7 – термопара.

Основной данной установки – печь, внутри которой находится реактор, обычно кварцевая трубка, в которой и происходит каталитическое разложение. По способу организации процессы пиролиза можно разделить на две группы: с летучим катализатором и с катализатором на носителе. Примером проведения процесса с летучим катализатором является работа [27], в которой описывается прямой процесс преобразования стеарата никеля в многостенные углеродные нанотрубки с микрочастицами никеля во внутренней полости. Кварцевый реактор с используемым веществом постепенно вводился в центральную часть керамической печи с температурой 800 – 1000 °С в потоке аргона. Полученные после десяти минут реакции продукты содержали углеродные нанотрубки, состоящие из 20 – 60 слоев, с инкапсулированными частицами никеля диаметром

от 30 до 200 нм. Во втором случае активный компонент катализатора вводят в реакционную зону на подложке или носителе в твердом виде, во втором используются соединения в газовой фазе, содержащие и углерод, и металл. Одним из достоинств процесса роста с катализатором на носителе является значительно большее количество углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон, получаемых на единицу массы катализатора.

Большая часть исследовательской литературы по синтезу углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон посвящена пиролизу углеводородов с катализатором на носителе. Это отчасти определяется тем, что в процессе химического осаждения из газовой фазы можно управлять параметрами наноструктур в зависимости от типа и размеров катализатора. Круг используемых катализаторов для CVD метода достаточно обширный, однако в основном используются металлы 3d-группы (Fe, Ni, Co), их бинарные смеси и сплавы с другими металлами (Co/Fe, Fe/Mo, Fe/Cu и другие). Катализатор, представляющий собой мелкодисперсный порошок никеля, заполняет керамический тигель, заключенный в кварцевую трубку. Эту трубку помещают в реакционную зону печи с нихромовым нагревательным элементом и температурой 500 – 800°C, продуваемую буферным газом гелием. Затем подают углеродосодержащий газ (полиэтилен) в определенной пропорции с буферным газом, причем скорость подачи лимитируется процессом науглероживания поверхности катализатора.

Рост УНТ проходит через несколько основных стадий:

- а) адсорбция и разложение углеродсодержащего прекурсора на поверхности металлической частицы;
- б) растворение углерода в тонком приповерхностном слое металла с образованием твердого раствора;
- в) выделение углерода на холодной стороне частицы ввиду зависимости его растворимости в металле от температуры;
- г) рост трубки [24].

При охлаждении углерод осаждается на поверхности в виде тонкой пленки, состоящей из кристаллического графита, причем ориентация плоскостей гексагональных колец зависит от строения наночастицы металла [28].

Процесс роста нанотрубок заключается в растворении атомов углерода в наноразмерных кристаллитах, образованных на поверхности металла. После достижения насыщения, углерод выделяется из металлического нанофрагмента с образованием характерной для роста углеродных структур шапки с последующим ростом стенок трубки (Рисунок 1.2) [29]. Далее возможны два варианта развития событий: если адгезия перенасыщенной наночастицы металла, меньше определённого значения, то она отрывается от подложки, и, поднимаясь вверх, образует на конце трубки частицу металла. При значительной адгезии наночастиц металла, она остаётся на подложке, а рост углеродных нанотрубок происходит вверх с её поверхности. Важно отметить тот факт, что рост углеродных нанотрубок, то есть её удлинение, происходит именно на поверхности частицы металлического катализатора.

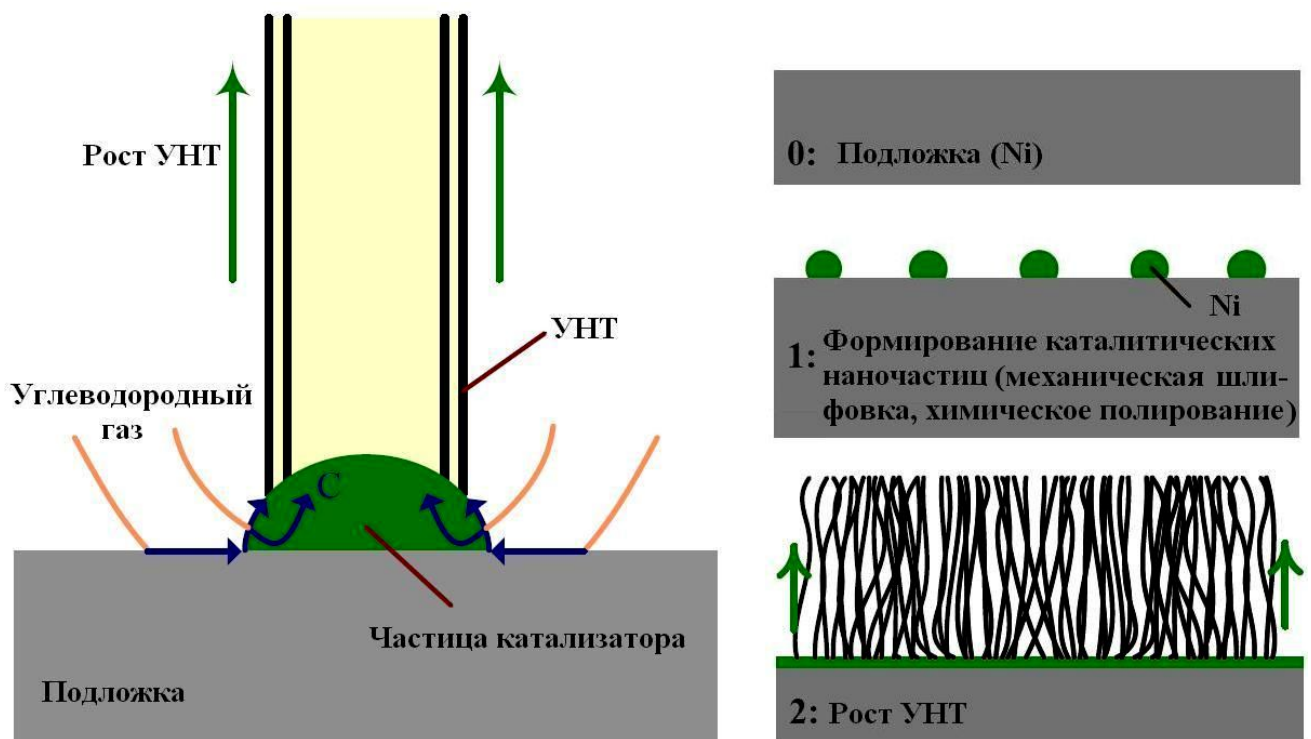


Рисунок 1.2 – Общая модель роста углеродных нанотрубок.

После синтеза углеродные нанотрубки содержат ряд примесей: катализатор, носитель катализатора, графитовые включения, аморфный углерод [30]. Современные методы синтеза позволяют получать материал с большим содержанием УНТ, до 90-95 % по массе. Однако добиться идеально чистого продукта пока что не удалось, и в большинстве случаев необходима очистка от примесей аморфного углерода и наночастиц металла-катализатора, т.к. они изменяют свойства материала и ограничивают применение УНТ в областях, где требуется однородный продукт.

Очистка УНТ от примесей металла

Основным способом удаления остаточных частиц металлического катализатора является кислотная отмывка. Как правило, химическую очистку от металлических примесей проводят, обрабатывая нанотрубки сильными кислотами: HCl, HNO₃, H₂SO₄ или их смесями [31 – 34]. Выбор кислоты для отмывки обусловлен материалом носителя катализатора. Катализатор на основе MgO или NiO удаляют растворами соляной [35] или азотной [36] кислот, на основе SiO₂ – растворами фтористоводородной кислоты [37]. Носитель из Al₂O₃ удаляют растворами KOH [38] или NaOH [39]. Интенсифицировать процесс растворения катализатора можно, применяя ультразвуковое [40] и микроволновое [41] воздействие [42].

Существуют также иные, например, отжиг в вакууме при высоких температурах, которые основаны на эффекте сублимации металлов из образцов МУНТ при нагревании [43, 44].

Очистка УНТ от аморфного углерода

Высокотемпературный отжиг является эффективным методом очистки нанотрубок от включений аморфного углерода [44, 45]. При этом отжиг проводится как в присутствии газов-окислителей, так и в инертной атмосфере или в вакууме. В первом случае проводят термическую обработку в присутствии кислорода, как правило, кислорода воздуха. Окисление УНТ и примесных

углеродных образований происходит одновременно, но скорость этих процессов при разных температурах различна. При более низких температурах (до 400 – 500°C) преимущественно окисляется аморфный углерод, в то время как окисление самих нанотрубок с заметной скоростью начинает идти при более высоких (500 – 600°C) температурах [46]. При более высоких температурах (700 – 800°C) может проводиться и кратковременная обработка [47, 48]. Удаление примесных углеродных частиц наблюдаются также при действии других газообразных реагентов, помимо кислорода, например, диоксида углерода [49].

Высокотемпературная обработка многослойных нанотрубок может приводить к упорядочению структуры и залечиванию дефектов структуры [50].

Очистку можно осуществить с помощью более сложных способов: микрофльтрации [51], магнито-сепарирующей очистки [52]. Однако, на сегодняшний день наиболее распространены два способа очистки УНТ от примесных частиц: первый - отжиг в вакууме, второй – отмывка минеральными кислотами.

Структура УНТ

Бездефектные углеродные нанотрубки представляют собой свернутые графеновые листы, т.е. листы, состоящие из атомов углерода, расположенных по углам сочлененных шестиугольников. Наиболее распространенным является представление нанотрубки двумя целыми числами (n, m) . Сумма этих чисел равняется числу шестиугольников, составляющих диаметр цилиндра. Трубы $(n, 0)$, в которых две гексагональных связи ориентированы вдоль оси цилиндра, и трубы (m, m) , в которых две связи перпендикулярны оси цилиндра, являются нехиральными трубками. Остальные трубы имеют спиральный характер. В экспериментальных условиях обычно формируются однослойные или многослойные УНТ, состоящие из нескольких вложенных друг в друга цилиндров трубчатые структуры (m, m) конфигурации или близкие к $(n, 0)$ конфигурации. Обычно концы труб закрыты полиэдрами, полусферами, а граничные атомы связаны с атомами водорода.

Существует ограниченное число схем, с помощью которых из графитового слоя можно выстроить нанотрубку. Рассмотрим точки А и А' на Рисунке 1.3. Вектор, соединяющий А и А' определяется, как $c_h = na_1 + ma_2$, где n, m – действительные числа, a_1, a_2 – единичные вектора в графитовой плоскости. Трубка образуется при сворачивании графитового слоя и соединении точек А и А'. Тогда она определяется единственным образом вектором c_h . Диаметр трубки d равный

$$d = \frac{|c_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (1.1)$$

где $a = \sqrt{3} \cdot d_{C-C}$ – постоянная решетки и угол

$$\theta = \arctan \left[-\sqrt{3} \frac{m}{2n + m} \right], \quad (1.2)$$

определяет хиральность нанотрубки. Следует заметить, что хиральность УНТ определяет, в частности, ее электрические характеристики [53 – 55].

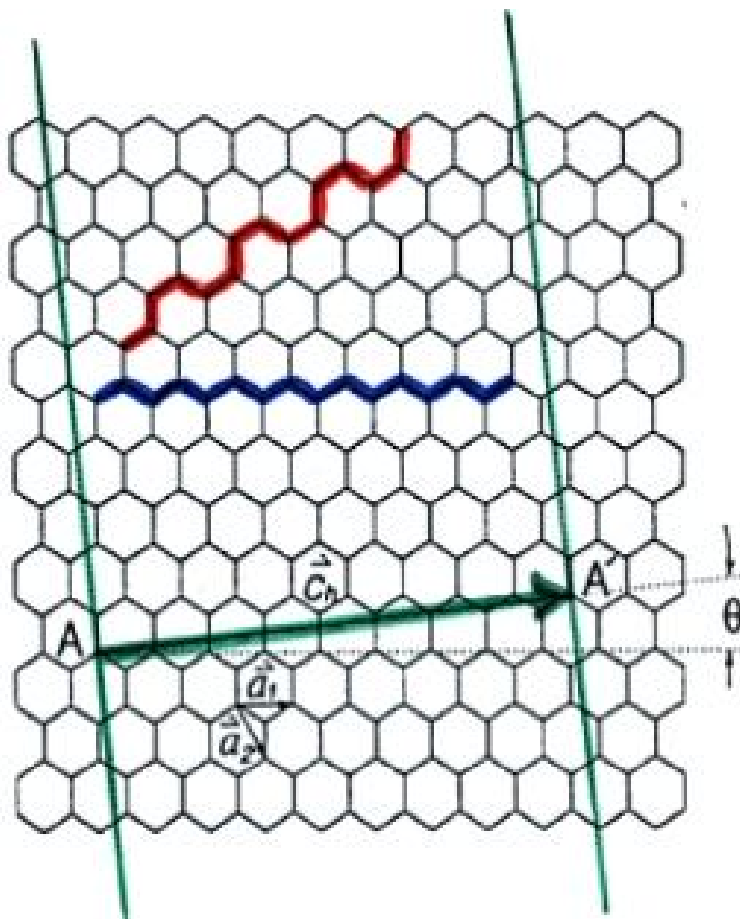


Рисунок 1.3 – Углеродные нанотрубки образуются при скручивании графитовых плоскостей в цилиндр, соединяя точку A с A' . Угол хиральности определяется как θ [53].

В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических УНТ (Рисунок 1.4): типа «кресло» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ), типа «зигзаг» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ) и хиральные УНТ (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси НТ под углом, отличным от 0 или 90°). Два предельных случая: нанотрубки типа «кресло» и «зигзаг». Зигзаг определяется углом $\theta = 0^\circ$, что соответствует вектору $(n, m) = (n, 0)$. В ней связи С–С идут параллельно оси трубки. Структура типа «кресло» характеризуется углом $\theta = \pm 30^\circ$, соответствующему вектору $(n, m) = (2n, -n)$ или (n, n) . Эта группа трубок будет иметь С–С связи, перпендикулярные оси

трубки. Остальные комбинации формируют трубки хирального типа, с углами $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

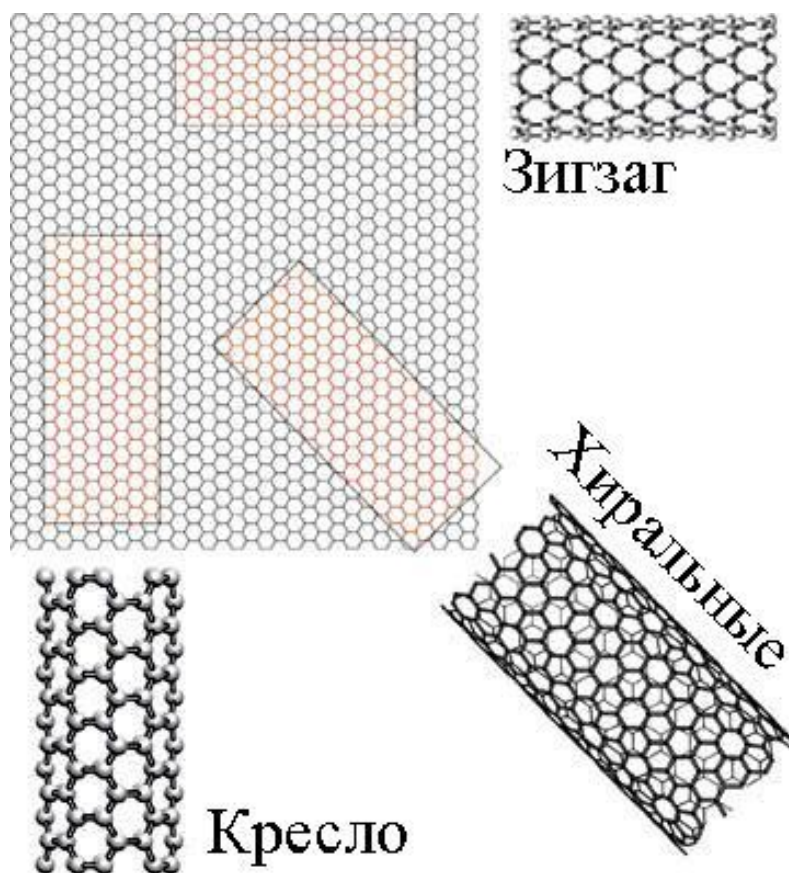


Рисунок 1.4 – Структура углеродных нанотрубок.

Одиночная трубка обычно называется однослойной нанотрубкой (ОУНТ). Наименьший диаметр ОНТ составляет ~ 0.3 нм для НТ, находящейся внутри многослойной УНТ (МУНТ), и ~ 0.7 нм для индивидуальной ОУНТ, что является диаметром молекулы фуллерена C_{60} . Наибольший диаметр ОУНТ – около 5 нм [56, 57].

Многостенным углеродным нанотрубкам характерно более широкое разнообразие форм и конфигураций, как в продольном, так и в поперечном направлении. В классическом представлении – это вложенные друг в друга концентрические цилиндры одностенных трубок с пустым каналом в центре трубки, диаметр которого может варьироваться. Структуры такого типа называются «матрешка» (Рисунок 1.5а) [58, 59]. Однако встречаются и МУНТ другой морфологии: образованные не цилиндрами, а концентрическими конусами

(Рисунок 1.5б). В таких МУНТ, в отличие от классических, графеновые слои не параллельны оси трубки, а располагаются под углом к ней. В литературе существует некоторая терминологическая путаница, связанная с обозначением этого типа МУНТ, в ряде работ они называются УНТ типа «рыбья кость» (*fishbone*) [60, 61], в других – нановолокнами (*nanofibers*) [62]. В тоже время, углеродные волокна известны давно [63, 64], они имеют диаметр более 100 нм и не обладают столь упорядоченной структурой, как нанотрубки, могут не иметь канала и четкого расположения слоев и по своему внутреннему строению напоминают строение рыбьей кости. В данной работе будем придерживаться следующей терминологии: цилиндрические МУНТ для нанотрубок классического типа с параллельными центральному каналу стенками, конические УНТ (кУНТ) для нанотрубок со стенками, расположенными под углом к центральному каналу, и углеродные волокна для слабоорганизованных углеродных структур с малоупорядоченным расположением графитовых плоскостей и, как правило, не имеющих центрального канала. Также в литературе описаны углеродные волокна, обладающие структурой типа «бамбук» (*bamboo*) (Рисунок 1.5в) [60, 62]. Количество слоев в МУНТ может быть разным, начиная от двух и выше. Они имеют большие, чем ОУНТ, размеры, диаметр может достигать до сотни нанометров, а длина – до нескольких микрон.

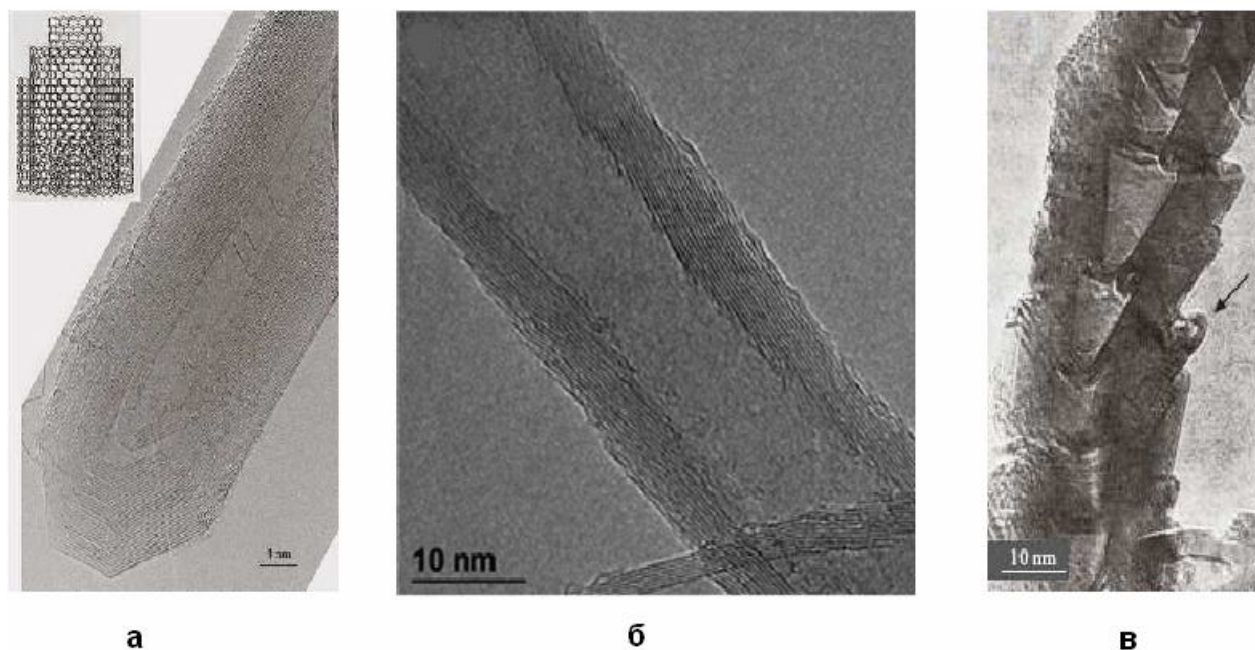


Рисунок 1.5 – Различные типы МУНТ: а – цилиндрические, типа «матрешка» [59], б – конические [60], в – бамбукообразные [60, 62].

Физико-химические свойства УНТ

Углеродные нанотрубки обладают уникальными физико-химическими свойствами – высокой удельной поверхностью, электропроводностью, термической устойчивостью, химической стойкостью и механической прочностью. Механические свойства идеальных УНТ определяются несколькими факторами:

- высокой прочностью sp^2 -связей С–С,
- плотностью упаковки атомов в графенах,
- отсутствием или малой плотностью дефектов структуры.

По механическим свойствам нанотрубки превосходят большинство других материалов. Модуль Юнга одностенных УНТ зависит от их диаметра, хиральности и дефектности и достигает 1,25 ТПа. У сростков ОУНТ модуль Юнга может быть значительно ниже (при диаметре сростков от 15 до 20 нм всего около 100 ГПа) [65].

Углеродные нанотрубки обладают уникальными проводящими свойствами, которые, как уже отмечалось ранее, в значительной степени зависят от их

хиральности [66]. Так, например, углеродная нанотрубка может быть металлом, полупроводником или диэлектриком в зависимости от "угла сворачивания" графенового листа, образующего нанотрубку [66-68]. Зависимости электрических свойств нанотрубок от геометрических параметров были предсказаны на основе квантово-химических расчетов их зонной структуры [69]. Было отмечено, что все атомы углерода в нанотрубках имеют тройную координацию, в которых три из четырех валентных электронов каждого углерода образуют локализованные σ -связи, а четвертый участвует в образовании делокализованной π -системы (Рисунок 1.6).

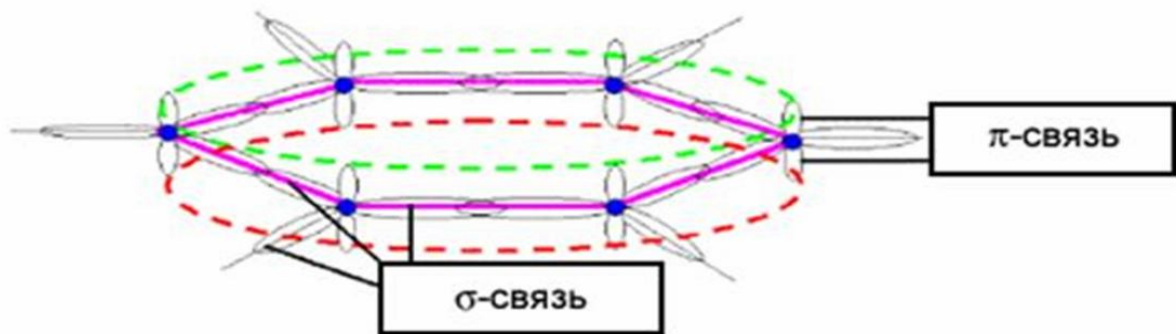


Рисунок 1.6 – Типы связей в единичной углеродной плоскости.

Эти π -электроны слабо связаны со своими атомами, поэтому именно они могут участвовать в переносе заряда в системе. Таким образом, основными носителями заряда, вносящими наибольший вклад в проводимость УНТ, являются электроны. Тем самым проводимость УНТ определяется механизмом подвижности электронов.

В ряде работ, необходимую для конкретного приложения корректировку электрических свойств УНТ, предлагалось осуществить посредством интеркаляции различными веществами [70, 71]. Например, интеркаляция донорами электронов (уровень Ферми расположен в зоне проводимости УНТ) металлических нанотрубок приведет к увеличению плотности электронов на стенке УНТ, что обеспечивает лучшую проводимость. Интеркаляция акцепторами

электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми УНТ) может приводить к уменьшению плотности носителей заряда в системе.

1.2. Получение углерод/металлических нанокomпозитов и их применение в электрохимических источниках тока

Уникальные свойства углеродных наноструктур позволяют использовать их в качестве эффективных носителей катализаторов для различных процессов. В настоящее время существует большое число методов нанесения металлических наночастиц на углеродный носитель [72-76], которые можно разделить на химические и физические [77].

Среди физических методов наиболее распространены химическое осаждение из газовой фазы, физическое или термальное осаждение и напыление. Из указанных самым известным методом является напыление, позволяющее получать более плотные каталитические слои по сравнению с другими методами. Напыление каталитических слоев осуществляется за счет вакуумного испарения мишени (катализатор) на соответствующую подложку – газодиффузионный слой или мембрану [78-80].

Самым простым химическим методом нанесения катализатора на носитель является ионообменный метод. Он основан на замене поверхностных групп углеродного материала на металлсодержащий ион. Полученный промежуточный продукт затем восстанавливается в инертной атмосфере или в водороде. В работах [81-83] авторы наносили платину на углеродную сажу. В качестве платиновых прекурсоров использовали H_2PtCl_6 , $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Однако обычным методом осаждения не удается получить желаемый размер кластера металла ввиду того, что частицы в растворе легко агломерируют [84], поэтому в последнее время получил развитие коллоидный метод приготовления металлических катализаторов, в частности, платиновых [85, 86]. Благодаря тому, что частицы платины можно стабилизировать поверхностно-активными веществами, появляется дополнительная возможность контролирования роста и распределения кластеров катализатора по размеру.

Следует отметить, что помимо нанесения металлических наночастиц на углеродную подложку для получения углерод-металлических нанокомпозитов, вышеуказанные композиты могут формироваться непосредственно в процессе синтеза углеродных нанотрубок [28, 87]. При этом наночастицы металла могут быть как локализованы на поверхности углеродных нанотрубок, так и инкапсулированы в графитовые слои, из которых состоят УНТ [60].

Полученные тем или иным образом углерод-металлические нанокомпозиты представляют большой интерес с точки зрения их использования в химических источниках тока, например, в суперконденсаторах. В настоящее время в мире ведутся интенсивные научные исследования по разработке и применению новых материалов, способных существенно повысить энергетическую емкость таких систем. В большинстве работ основное внимание уделяется материалам с высокой площадью поверхности, что, несомненно, является определяющим фактором при разработке систем с высокой энергетической емкостью. Среди таких систем особое внимание уделяется углеродным нанотрубкам. Углеродные нанотрубки обладают большей проводимостью по сравнению с активированными углями, что имеет важное значение с точки зрения электронного транспорта. Проводящие свойства играют важную роль в процессе формирования двойного электрического слоя, геометрия которого, также играет определяющую роль в емкостных характеристиках.

Интерес исследовательских групп во всем мире вызывает использование углерод-металлических нанокомпозитов в низкотемпературных (водородно-кислородных, прямых спиртовых) топливных элементах. Топливный элемент представляет собой электрохимическую ячейку, в которой на одном из каталитических электродов происходит окисление топлива, а на другом – восстановление окислителя.

Простейший топливный элемент (Рисунок 1.7) состоит из электролитической мембраны, по обе стороны которой нанесены катализаторы, в качестве которых обычно используют мелкодисперсные порошки платины, палладия и серебра. Водород с внешнего источника подается на анод топливного

элемента, состоящий из пористой газодиффузионной матрицы с нанесенным каталитическим слоем, в качестве которого обычно используются наночастицы Pt. На поверхности этих наночастиц при комнатной температуре протекает реакция каталитического разложения молекулы водорода, в результате чего на активной поверхности образуются свободные электроны и протоны в соответствии со следующей схемой:



Протоны через твердополимерную мембрану, которая находится в плотном контакте с активным слоем диффундируют на катод, где в присутствии кислорода протекает следующая реакция:



Данный окислительно-восстановительный цикл протекает при подключении нагрузки между анодом и катодом и обусловлен присутствием катализатора.

В низкотемпературных топливных элементах в качестве катализаторов используются дорогостоящие переходные, а чаще всего благородные металлы Pt, Pd, Ag [1-1, 82-89].

С целью увеличения каталитически активной поверхности металла при снижении его расхода, используют наночастицы этого металла, нанесенного на высокодисперсные углеродные носители.

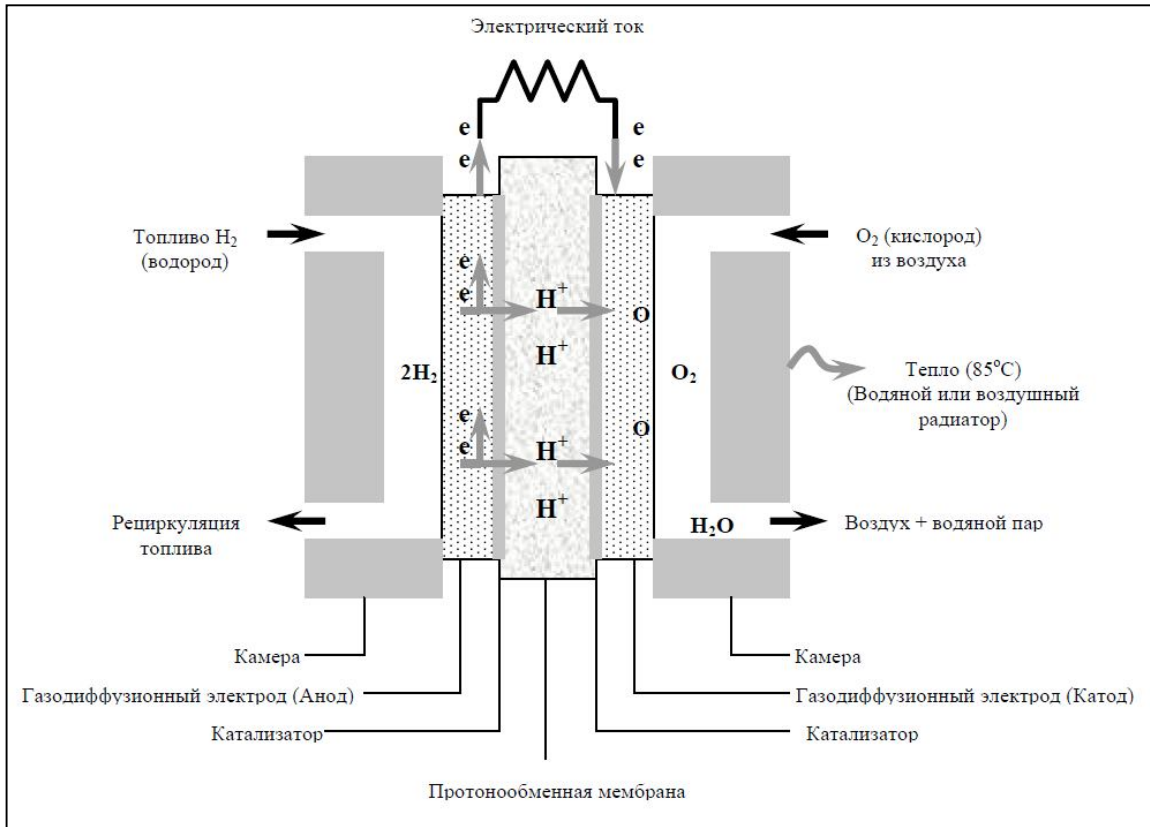


Рисунок 1.7 – Принцип действия водородно-воздушного топливного элемента.

Для сферических частиц удельная поверхность $S_{уд}$ может быть выражена следующей формулой:

$$S_{уд} = 6/\rho d, \quad (1.5)$$

где ρ – плотность, а d – средний размер частиц. Следовательно, чем меньше размер частиц, тем выше их удельная поверхность.

Кроме того, с уменьшением размера металлических частиц, в частности, при переходе к наномасштабам, наблюдается увеличение их каталитической активности в различных реакциях [90, 91]. Существенно, что переход к наноразмерным катализаторам не сводится к простому увеличению удельной поверхности, а сопровождается изменением энергетических характеристик и ростом удельной активности (Таблица 1.1).

Таблица 1.1– Характеристики платиновых электрокатализаторов на наноструктурном углеродном носителе для твердополимерных топливных элементов и электролизеров.

Размер Pt частиц, нм	Удельная поверхность Pt катализатора, м ² /г	Удельная активность Pt катализатора (отн. ед.)
1	279,8	0,95
2	139,9	1,13
4	69,9	1,23
6	46,6	1,09
10	27,9	1,00
50	5,6	1,00
100	2,8	1,00
1000	0,28	1,00

Изменение свойств связывают, в первую очередь, с тем, что в наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и их доля растет с уменьшением размера частиц. В результате поверхностные атомы начинают определять химическое поведение наноматериалов. Таким образом, увеличение соотношения поверхность – объем приводит к увеличению энергии поверхности наночастиц и росту нестабильности и реактивности. Это позволяет использовать нанокатализаторы в реакциях, в которых каталитическая активность является функцией поверхности катализатора и зависит от границы раздела между реагентами и катализатором [92-94].

В настоящее время именно наночастицы платины и системы на ее основе следует считать наиболее подходящим катализатором для ТЭ с твердым полимерным протонпроводящим электролитом. Однако при применении реального водородного газа, полученного путем конверсии углеводородов, стоимость твердополимерного топливного элемента остается высокой. В связи с этим актуальными являются исследования в области топливных элементов, использующих в качестве топлива метанол и этанол [95-97].

1.3. Использование платины и никеля в качестве катализаторов в реакции окисления низкомолекулярных спиртов

Жидкие топлива, такие как легкие низкомолекулярные спирты, имеют определенные преимущества перед водородом, поскольку они могут легко храниться и транспортироваться на основе существующих топливных инфраструктур. В метанольном топливном элементе реакция диссоциации молекулы метанола на каталитическом электроде, содержащем Pt, протекает сложным путем, через образование промежуточных продуктов реакции, таких как формальдегид, окись углерода, и конечного продукта водорода [98-100], который затем диссоциирует с образованием протона и свободного электрона:

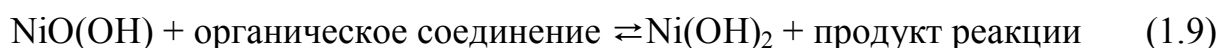


Таким образом, платина является эффективным катализатором окисления метанола, однако недостатком чистой Pt является отравление ее поверхности адсорбированным CO. Эффективность диссоциации метанола на платине может быть улучшена путем легирования платины другими металлами, в частности, рутением [100-103]. В этом случае метанол диссоциативно адсорбируется на платиновых центрах, тогда как роль рутения заключается в увеличении количества кислородсодержащих частиц и ослаблении прочности хемосорбции CO. Ru центры адсорбируют кислородсодержащие частицы при более низких потенциалах, чем чистая платина, и образующиеся Ru-OH_{адс} частицы способствуют окислению хемосорбированных фрагментов до CO₂.

Механизм суммарной реакции электроокисления этанола, включающий отдачу 12 электронов на одну молекулу спирта, значительно сложнее по сравнению с окислением метанола. В данных процессах важное значение имеет кинетика реакции для каждого отдельного интермедиата, т.к. высокая производительность топливных элементов может быть достигнута только если все промежуточные соединения диссоциируют с высокой скоростью. Таким

образом, важно знать константы скорости диссоциации интермедиатов для разработки эффективных катализаторов спиртовых ТЭ.

В последнее время ведутся интенсивные исследования по замене платиновых катализаторов. Так, например, вместо платины и сплавов платины с рутением можно использовать никель [104-107]. В частности, окисление метанола на никелевых электродах в щелочной среде было исследовано в работах [107-111]. Так, например, результаты этих исследований были интерпретированы на основании предположения, что реакция разложения метанола протекает многостадийно, с образованием слоя NiO(OH) на поверхности электрода. Автор [109] предложил следующий механизм окисления спирта:



Согласно этой схеме вначале при взаимодействии металлического никеля с гидроксид-ионами OH⁻, присутствующими в смеси щелочи со спиртом, образуется слой гидроксида никеля. Затем Ni(OH)₂ окисляется до NiO(OH), который и играет роль электрокатализатора. Кроме того, было установлено, что электрокаталитическая активность сильно зависит от размера частиц. Таким образом, актуальной задачей является исследование каталитической активности таких композитов для их использования в качестве электродов в спиртовых топливных элементах.

1.4. Размерные эффекты в электрокатализе

Большинство исследователей согласны с тем, что катализ малыми частицами отличается от такового на массивных электродах [90-93, 112-114]. При исследовании электроокисления метанола на наночастицах платины, нанесенных на уголь (carbon black), в кислой среде для средних размеров частиц 4.5 – 10 нм удельная каталитическая активность остается постоянной (выше активности

гладкой и платинированной Pt примерно в 2 раза), тогда как для частиц со средним размером 1.2 – 4.5 нм удельная каталитическая активность уменьшается по мере уменьшения размера [113]. Это может быть связано с тем, что при уменьшении размера частиц происходит уменьшение скорости диссоциативной адсорбции метанола, поскольку последняя требует наличия множественных соседних поверхностных центров.

В работе [114] исследовались трубчатые никелевые наноструктуры и было показано, что каталитическая активность таких структур к электроокислению этанола значительно выше, чем каталитическая активность массивного никеля.

Авторами [92] изучено каталитическое окисление монооксида углерода на монодисперсных частицах платины. Показано, что каждая частица платины Pt_n ($8 < n < 20$), нанесенная на пленку оксида магния, активна при определенной температуре в интервале 150–160 К. Установлено, что изменение размера кластера на один атом, например, при переходе от частицы Pt_{14} к Pt_{15} увеличивает активность реакции в три раза. Каталитическое окисление монооксида углерода ($CO + 0.5 O_2 \rightarrow CO_2$) на переходных металлах является одной из основных реакций при контроле загрязнений в воздухе. Окисление монооксида углерода использовано как модельная реакция для сравнения активности частиц разных металлов (Au, Pt, Rh), содержащих одинаковое число атомов. По результатам работы видно, что все частицы при изменении одного из параметров процесса (размера, природы металла частиц и температуры реакции) имеют различную реакционную способность.

На основании результатов экспериментальных и теоретических исследований термодинамики малых частиц можно утверждать, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность.

Таким образом, исследования электрокаталитической активности частиц в зависимости от их размера имеет важное значение.

1.5. Взаимодействие водорода с углеродными наноструктурными материалами

В последнее время в мире широко ведутся работы по применению углеродных наноструктур для хранения водорода [115-121]. Возможность использования углеродных наноструктур для хранения водорода и других газов определяется многими обстоятельствами. Во-первых, рассматриваемые материалы имеют чисто поверхностную структуру. Это позволяет рассматривать их как наиболее подходящий объект для заполнения газообразным веществом посредством поверхностной физической сорбции. Тем самым количество поглощенного вещества оказывается пропорциональным не объему, а поверхности данной структуры, и наиболее высокой сорбционной способностью характеризуются системы с максимальной удельной поверхностью. Во-вторых, углеродные наноструктуры обладают, как правило, хорошей электрической проводимостью, что в сочетании с высокой удельной поверхностью позволяет использовать их в основе электрохимических устройств. В этом случае заполнение материала газообразным веществом происходит в результате осуществления поверхностной электрохимической реакции. Наконец, отметим, что такие углеродные нанотрубки и нановолокна обладают внутренними полостями, которые при благоприятных условиях могут быть обратимо заполнены газообразным веществом. В этом случае имеет место не только поверхностная сорбция газа, но также объемное заполнение полости, поэтому степень заполнения материала газообразным веществом может, вообще говоря, значительно превышать то значение, которое достигается в случае поверхностной физической сорбции. Теоретически углеродные нанотрубки могут адсорбировать до 7,7 весовых процентов водорода, если бы каждый углеродный атом связывал бы один атом водорода. Несмотря на этот потенциал, фундаментального понимания природы взаимодействия водорода с углеродными нанотрубками на данный момент не имеется.

Основное направление исследований в настоящее время сосредоточено на эффектах адсорбции водорода стенками углеродных нанотруб и внутренними

полостями. Так в работе [115] были проведены модельные расчеты по адсорбции водорода одностенными углеродными нанотрубками как на поверхности, так и во внутренней полости. Было найдено, что одностенные нанотрубки с диаметром 2.2 нм обладают потенциалом поглощения до 5 весовых % водорода, причем с ростом диаметра нанотрубок поглощающая способность возрастает. Несомненно, что состояние поверхности и присутствие центров физической и химической адсорбции играют определяющую роль в процессе связывания водорода. В работе [122] было сообщено, что допированные щелочными металлами (Na, K) углеродные нанотрубки обладают высокой поглощающей способностью по водороду при обычных давлениях и комнатной температуре. Большинство экспериментов по насыщению углеродных наноструктур водородом проводится с использованием высоких давлений водорода. Альтернативным методом решения этой задачи является метод электролитического наводораживания, основанный на воздействии электрического поля на протоны, образующиеся в процессе электролиза при приложении электрического потенциала к исследуемому образцу [123]. Такие поля могут инициировать проникновение протонов в межплоскостные пространства многослойных углеродных нанотрубок, что может дать дополнительный вклад в поглощающую способность углеродных нанотрубок [124]. Как известно, с использованием именно электрохимического метода, большие количества лития (атомные размеры которого близки к водороду) были введены (интеркалированы) в углерод, полученный пиролизом окиси углерода для использования в качестве анодов в литиево-ионных батареях [125]. Полученные таким образом образцы интеркалированного графита обладают большим межплоскостным расстоянием (до 0.522 нм), что соответствует двойному слою атомов лития между графитовыми слоями. Это показывает, что взаимодействие между соседними углеродными слоями достаточно слабое и поверхность каждого графитового слоя может быть заполнена атомами водорода.

Следует отметить, что использование УНТ в качестве контейнеров водорода в большой степени определяется необходимостью решения ряда фундаментальных проблем, связанных с исследованиями взаимодействия

водорода с углеродными наноструктурными материалами: а) разработкой и созданием новых методик наводороживания УНТ, б) изучением процессов электролитического интеркалирования водорода в углеродные наноматрицы, в) исследованием закономерностей образования углерод-водородных связей.

Большой интерес представляют исследования влияния водорода на электрофизические свойства УНС. Так, например, недавние исследования, опубликованные в работе [16], показывают, что графин может реагировать с атомарным водородом, который, локализуясь на углеродных π -орбиталях, приводит к переходу от sp^2 к sp^3 гибридизации зонной структуры графита и соответственно переходу металл-полупроводник-диэлектрик (Рисунок 1.8).

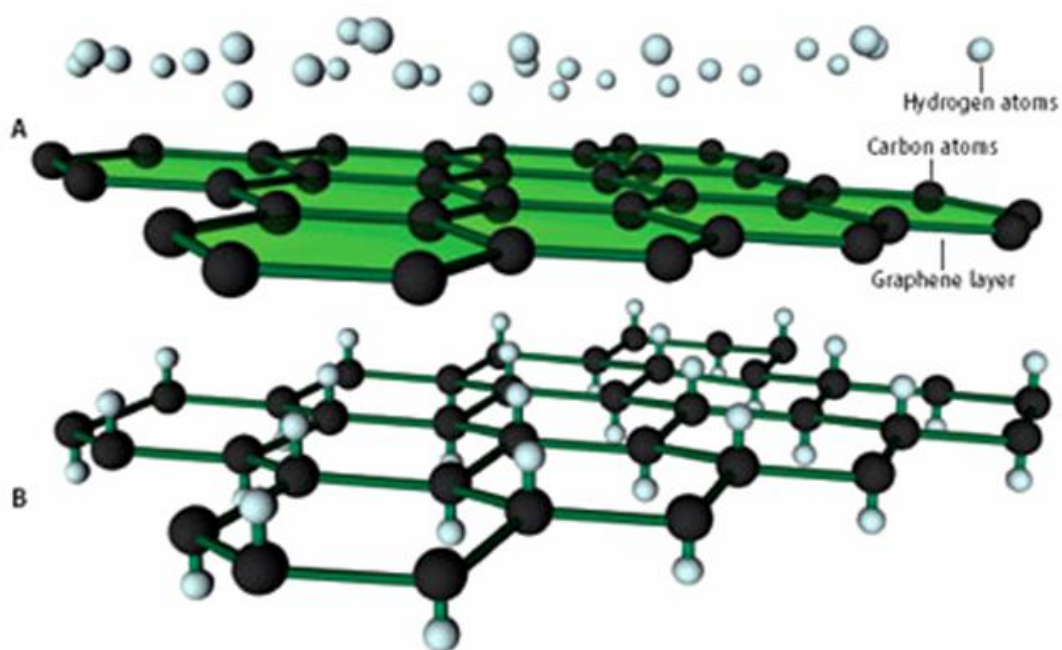


Рисунок 1.8 – Локализация водорода на π – связях графеновой плоскости [59].

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Приборы и методы исследования

2.1.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования морфологии и структуры углеродных нанотрубок проводились на просвечивающем электронном микроскопе Tesla BS-500 (ускоряющее напряжение 90 кВ), позволяющем получить 100-тысячекратное увеличение.

2.1.2. Рентгенофазовый анализ

Исследования образцов проводились на дифрактометре ДРОН-7 в обычной геометрии Брегга-Брентано ($\theta - 2\theta$) с излучением CuK α (с бета-фильтром, режим трубки 40 кВ/20 мА). Обработка спектра проводилась с использованием программы MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) v.2.33 [126].

2.1.3. Мюонная спиновая спектроскопия

Мюонные эксперименты были проведены на мюонном пучке ($S\mu S$) института им. П.Шеррера (PSI) в г. Виллиген (Швейцария). Суть данного метода заключается в следующем. Положительный мюон, остановленный в веществе, может связать электрон и сформировать мюоний – атом, в котором мюон действует как ядро. При этом, величина и направление поляризации спина для мюона, остановившегося в веществе, изменяются во времени и определяются взаимодействиями магнитного момента мюона с магнитными моментами электронов вещества. Изучая процесс деполяризации мюона в веществе, можно установить в какие химические реакции вступает мюоний, и определить скорость протекания этих реакций [127-129].

Измерения проводились как в параллельном (вдоль направления спиновой поляризации), так и поперечном (перпендикулярно направлению спиновой поляризации) магнитных полях в интервале температур от 100 до 400 К.

2.1.4. Циклическая вольтамперометрия

Электрокаталитические свойства УНТ/Ni соединений были исследованы методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциометрического комплекса Экотест-ВА с использованием трехэлектродной ячейки (Рисунок 2.1). В качестве рабочих электродов использовались композитные электроды на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц. Платиновая фольга служила вспомогательным электродом, а хлорид-серебряный электрод использовался в качестве электрода сравнения. Диапазон развертки потенциала составлял $0 \div 2000$ мВ с различной скоростью развертки.

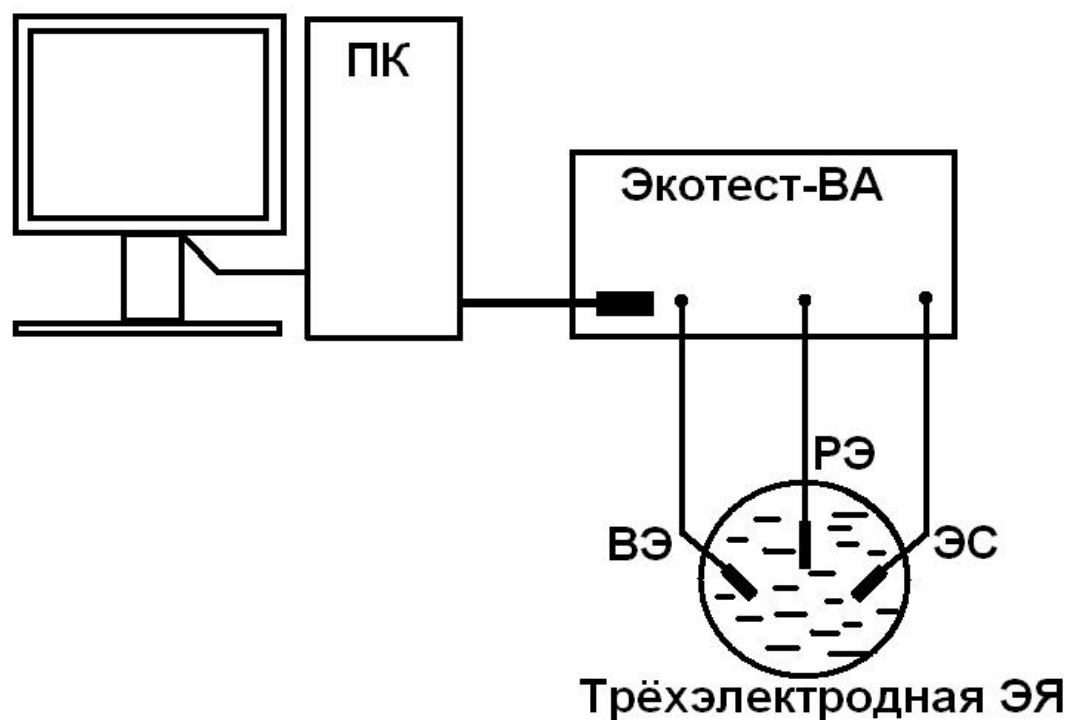


Рисунок 2.1 – Схема трехэлектродной электрохимической ячейки. Здесь: РЭ – рабочий электрод, ВЭ – вспомогательный электрод, ЭС – электрод сравнения.

2.1.5. Гальваностатические исследования

Для проведения гальваностатических измерений и получения водородных зарядно-разрядных характеристик образцов конических УНТ был разработан и изготовлен регулируемый источник стабилизированного тока на основе

маломощного стабилизатора тока LM334 с устройством обратной связи (Рисунок 2.2).

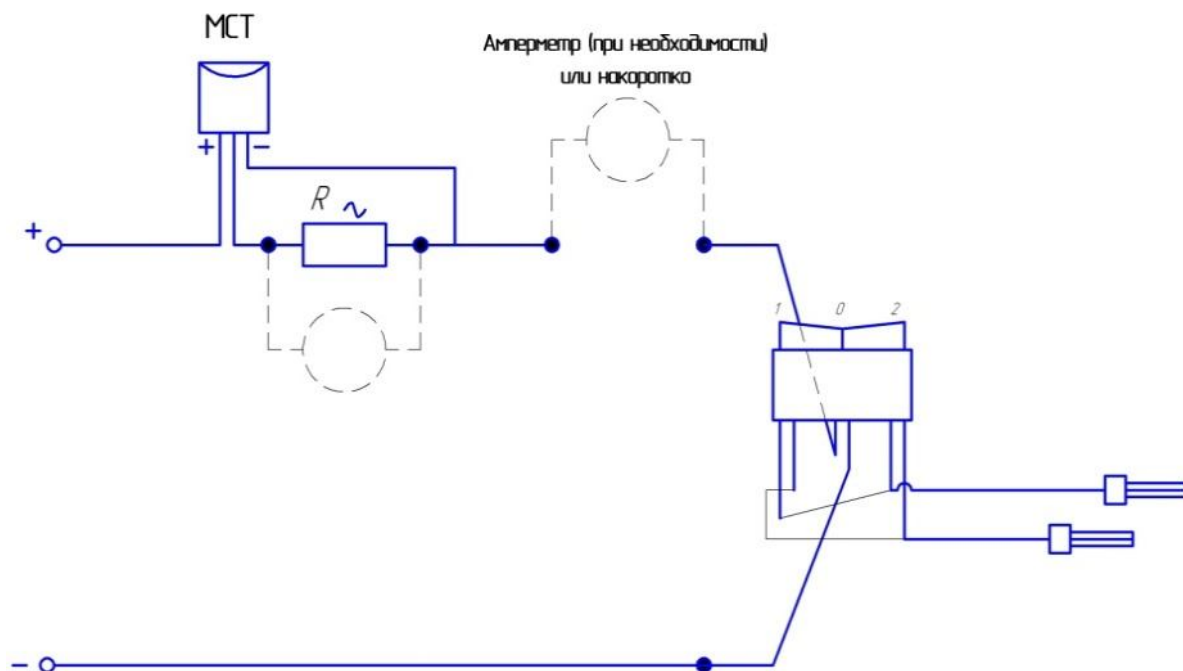


Рисунок 2.2 – Схема регулируемого источника тока на основе маломощного стабилизатора тока. МСТ – маломощный стабилизатор тока.

В данной схеме величина тока в цепи задается переменным сопротивлением R_{\sim} , а стабилизация осуществляется с помощью маломощного стабилизатора тока с устройством обратной связи, обеспечивающим диссипацию излишков энергии. Кроме того, в схему был добавлен шестиконтактный выключатель, позволяющий оперативно переключать направление тока в цепи. Разработанный модуль подключался к потенциостату «Экотест-ВА» для получения стабилизированного тока заданной величины. В качестве рабочего электрода использовался образец со спрессованными УНТ, помещенными во фторопластовое кольцо. Платиновая фольга служила вспомогательным электродом, а хлорид-серебряный электрод использовался в качестве электрода сравнения.

2.1.6. Ядерный магнитный резонанс

Измерения ЯМР проводились на спектрометре AVANCE 400 (“Bruker”) на частоте 400 МГц при комнатной температуре. Полученные спектры

обрабатывались с помощью программы NutsProVersion 3 (NMR Utility Transform Software – Professional) фирмы AcornNMR. Измерения химического сдвига проводились относительно сигнала ЯМР от тетраметилсилана.

2.1.7. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Рамановское рассеяние возбуждалось аргоновым лазером ЛГН-502: длина волны 488 нм, мощность 100 мВт. Спектры рассеяния регистрировались при температуре 300 К в геометрии “на отражение” спектрометром ДФС-52 в режиме счета фотонов.

2.1.8. Исследование проводимости образцов конических углеродных нанотрубок

Для исследования проводимости образцов исходных и наводороженных конических углеродных нанотрубок была разработана и изготовлена установка, показанная на Рисунок 2.3. Установка была реализована на базе следующих приборов и оборудования:

1. Криостат.
2. Источник напряжения (блок питания) ТЕС-41(БП).
3. Высокоточный цифровой мультиметр фирмы Mastech MS 8050 с высоким входным сопротивлением (ЦВ).
4. Цифровой термометр с термопарой AZ 8852 (ТП).
5. Ключ-коммутатор, позволяющий менять направление тока через зонды 1-2; 2-3 (К) П-309.
6. Соединительные провода.
7. Криостат: А-пластинка с образцом и термопарой; В- пенопластовый корпус; С- металлический каркас; D- стеклянная капсула; Е-держатель с электрическими контактами.

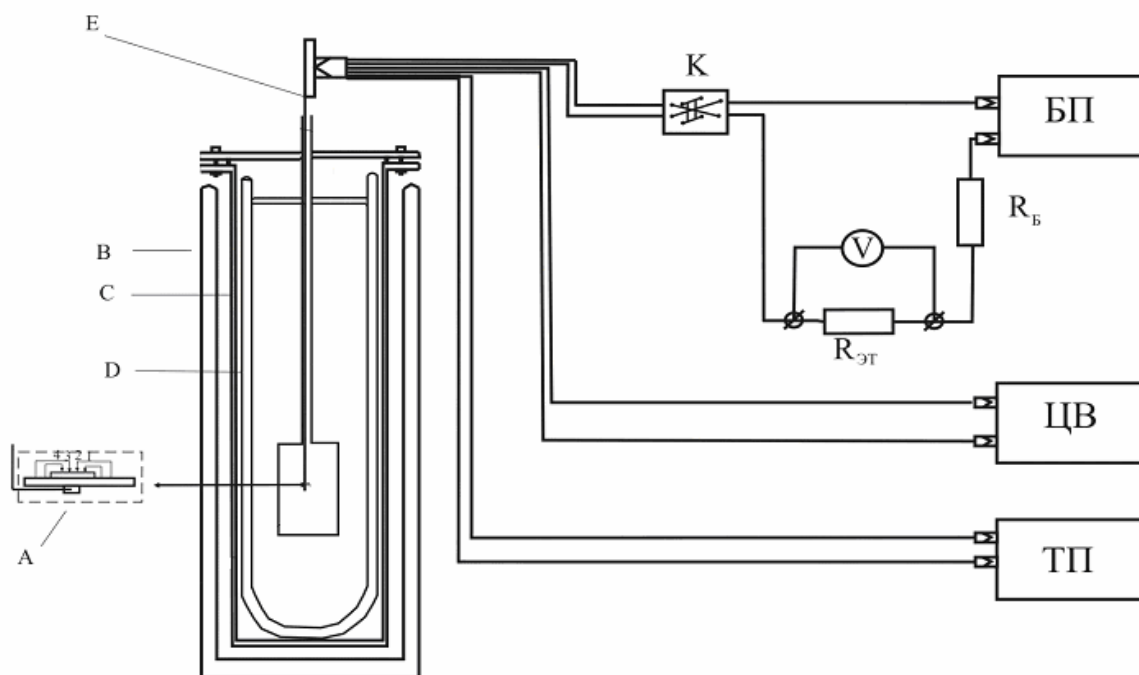


Рисунок 2.3 – Схема экспериментальной установки для исследования проводимости углеродных нанотрубок.

Измерение проводимости проводились с использованием метода ван дер Пау, который позволяет изучать удельное сопротивление образцов любой геометрической формы. Суть метода заключается в следующем. К образцу толщиной d закрепляются четыре контакта (Рисунок 2.4). Через контакты 1 и 2 к образцу подводится ток I_{12} , а между контактами 3 и 4 снимается падение напряжения U_{34} . Отношение этих величин будет иметь размерность электрического сопротивления: $R_{12,34} = U_{34}/I_{12}$. Изменив схему измерений (пропуская ток между контактами 2 и 3, а напряжение измеряя между контактами 1 и 4), размерность сопротивления равна: $R_{23,14} = U_{14}/I_{23}$. И так далее. После чего, результаты усредняются. Это позволяет устранить ошибки, связанные с формой образцов, величиной и формой контактов.

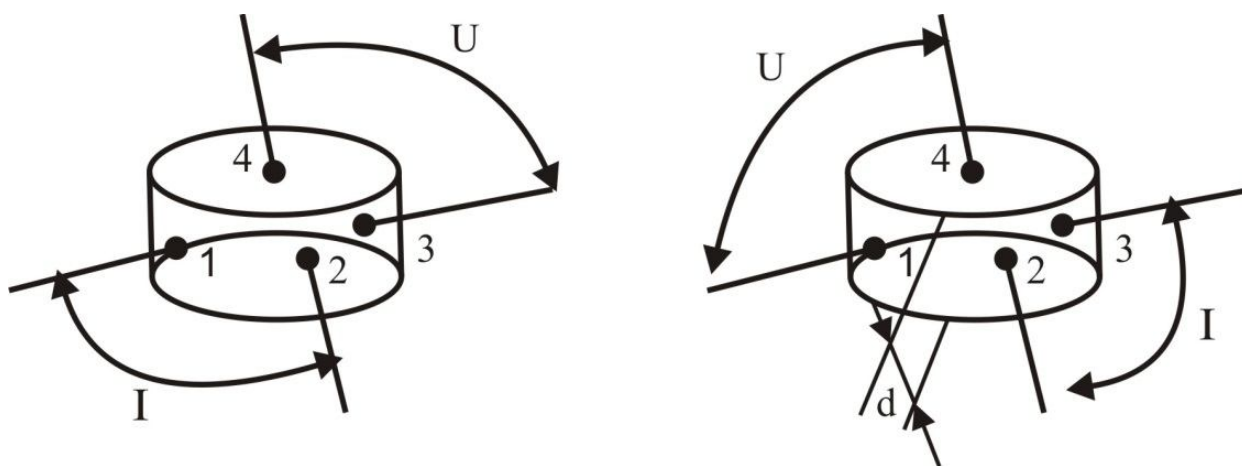


Рисунок 2.4 – Размещение зондов на образце произвольной формы при измерениях удельного сопротивления методом ван дер Пау.

2.2. Реактивы

Кислота азотная (хч, Химреактив), кислота соляная (хч, Химреактив), кислота серная (хч, Химреактив), метиловый спирт (HPLCgrade, Merck), этиловый спирт (HPLC grade, Merck), никель металлический (хч, Химреактив), натрия гидроксид (хч, Химреактив), калия гидроксид (хч, Химреактив). Для приготовления растворов и для иных применений использовали дистиллированную воду, получаемую с помощью дистиллятора ДЭ – 4 – 2.

2.3. Описание образцов, использованных в работе

В работе для исследования *in-situ* исследования динамики разложения метанола на углерод-металлических нанокатализаторах, в качестве последних использовался углерод-металлический нанокомпозит Vulcan XC-72/Pt-Ru, который представляет собой наночастицы Pt/Ru (размером менее 10 нм), нанесенных на углеродную чернь.

Для исследования каталитических свойств композитов УНТ/Ni по отношению к диссоциации легких спиртов (метанола, этанола) в щелочной среде использовались композитные материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц, синтезированные по методике [130]. Данные

композитные материалы были синтезированы на никелевых пластинах методом термического парового осаждения при температуре 550°C. Это позволило получить многостенные углеродные нанотрубки со средним диаметром 40 нм и наночастицами никеля на их концах и стенках.

Для исследования сорбционных свойств углеродных нанотрубок использовались многостенные конические углеродные нанотрубки (кУНТ), синтезированные по методике [60]. Синтез конических углеродных нанотрубок был произведен методом химического парового осаждения на созданной в институте экспериментальной установке. В качестве источника углерода использовался гранулярный полиэтилен. Синтез проводился при температуре 800°C в атмосфере гелия, который использовался как несущий газ. В процессе синтеза образуются углеродные нанотрубки конического типа. Углеродные нанотрубки имеют в длину несколько микрон, внешний диаметр 40 – 50 нанометров и размер внутренних каналов от 9 до 20 нанометров. Межплоскостное расстояние в таких конических трубках совпадает с межплоскостным расстоянием, характерным для графитовых плоскостей и составляет 0,34 нанометра. Наибольший размер внутреннего канала коррелирует с размером наночастиц никеля, наблюдаемых на концах некоторых нанотрубок. Данный тип нанотрубок состоит из объединенных конических сегментов с открытыми концами (Рисунок 2.5).

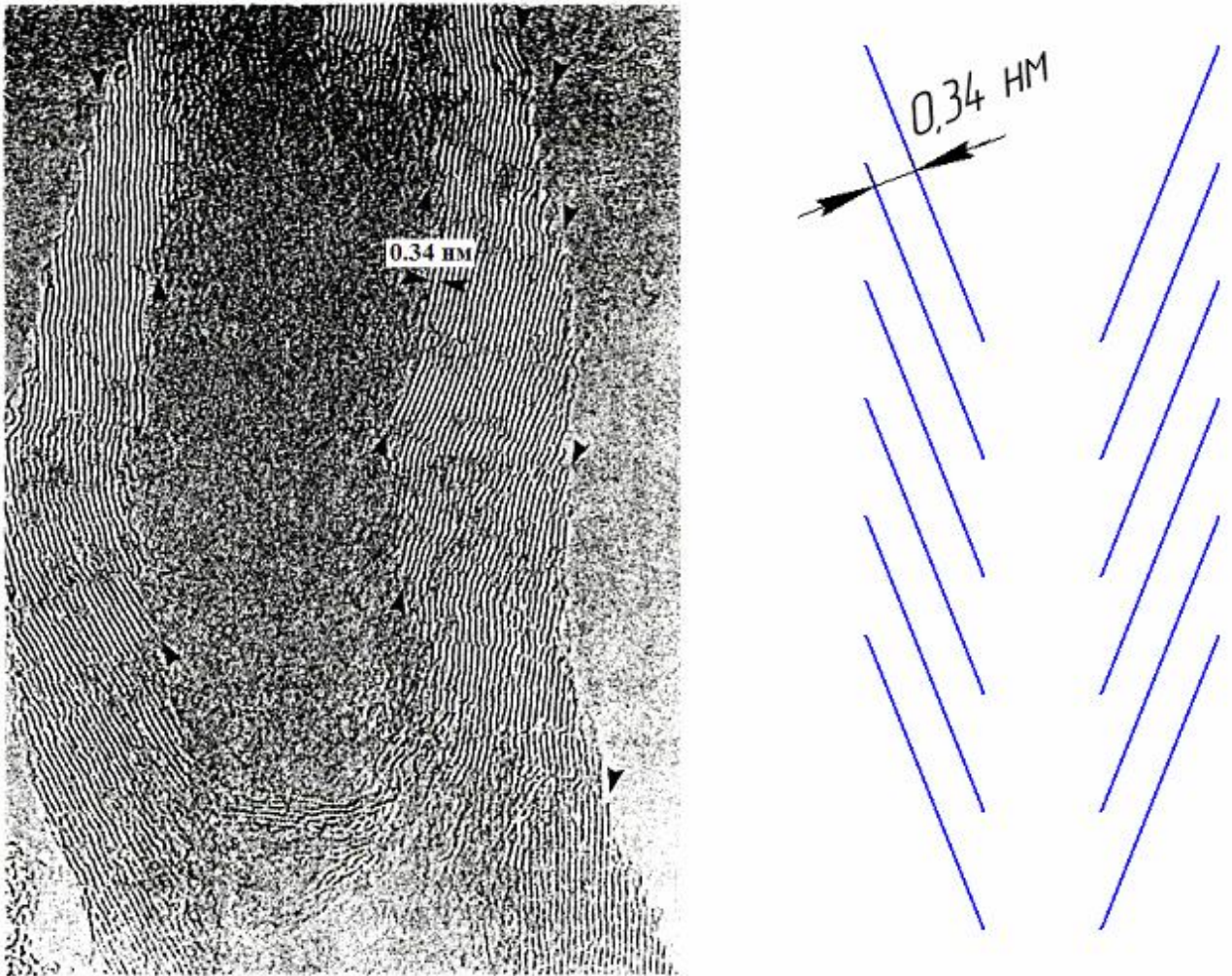


Рисунок 2.5 – Электронно-микроскопическое и схематическое изображение фрагмента конической углеродной нанотрубки.

Именно это обстоятельство оказалось решающим при выборе типа УНТ для исследования электрохимическим методом их поглощающей способности. Такая структура, состоящая из открытых щелеподобных графеновых слоев, является идеальной для интеркаляции водорода, кинетический диаметр которого составляет 2.89 \AA . Таким образом, возникает возможность внедрения водорода не только во внутреннюю полость УНТ, но и в межплоскостное пространство конических сегментов.

Помимо углеродных нанотрубок, образец содержал остаточные частицы катализатора и аморфный углерод. Для исследования сорбционных свойств углеродных нанотрубок требовались образцы, очищенные от частиц катализатора и аморфного углерода. С целью удаления из образцов остаточных частиц

катализатора и аморфного углерода был проведен высокотемпературный отжиг образцов углеродных нанотрубок. Для проведения отжига использовалась вакуумная установка, приведенная на Рисунке 2.6. Внутри вакуумной камеры, изготовленной из нержавеющей стали, помещался корундовый тигель, на который намотан вольфрамовый нагревательный элемент. Для измерения температуры использовалась термопара, закрепленная на днище тигля. Для получения вакуума использовалась вакуумная откачная система, состоящая из форвакуумного и диффузионного насосов, с помощью которых достигается давление в камере 10^{-5} мм. рт. ст. Исходный образец помещался в тигель, после чего вакуумная камера откачивалась в течение часа до максимального вакуума. Затем включался нагреватель, и температура поднималась до 800°C . Отжиг проводился в вакуумной печи при температуре 800°C в течение 1 часа.

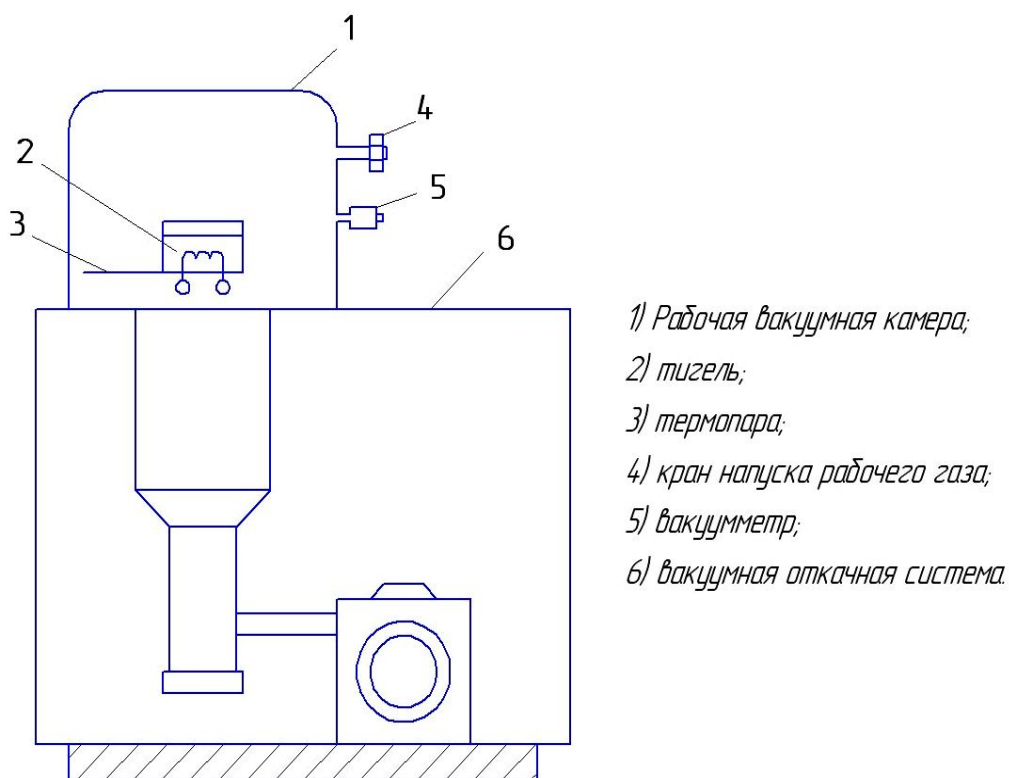


Рисунок 2.6 – Схема установки для высокотемпературного отжига образцов кУНТ.

Образцы исходных и отожженных кУНТ были исследованы методом ЯМР. Как видно (Рисунок 2.7), в спектре ЯМР исходного образца наблюдается широкая линия ЯМР от протонов с химическим сдвигом равным 3.81 ppm (parts per million – миллионная доля). Характерной особенностью углеродных нанотрубок,

полученных в процессе каталитического разложения гранулярного полиэтилена, что отличает их от других углеродных нанотрубок, приготовленных другими методами, является присутствие в них зазубренных внешних и внутренних поверхностей, образованных открытыми концами конических графитовых плоскостей. Такие стенки нанотрубок характеризуются наличием оборванных незаполненных углеродных связей, и такие высокоэнергетические образования с большим количеством оборванных связей близких друг к другу не могут быть стабильными. В этой работе было предположено, что атомарный водород может насыщать эти оборванные связи, путем образования C-H связей. Таким образом, можно предположить, что структура углеродных нанотрубок, выращенных в процессе пиролиза гранулярного полиэтилена определяется присутствием водорода в данной схеме эксперимента. Принимая во внимание вышеизложенное, можно предположить, что наблюдаемый сигнал ЯМР обусловлен водородом, присоединившимся к оборванным связям в процессе роста данного типа углеродных нанотрубок. Атомарный водород, который необходим для этого, может возникать в процессе пиролиза полиэтилена в результате адсорбции промежуточных продуктов реакции и их диссоциации на поверхности каталитических никелевых частиц. Таким образом, так называемые реакционные интермедиаты, т.е. промежуточные продукты реакции, могут возникать в процессе выделения водорода.

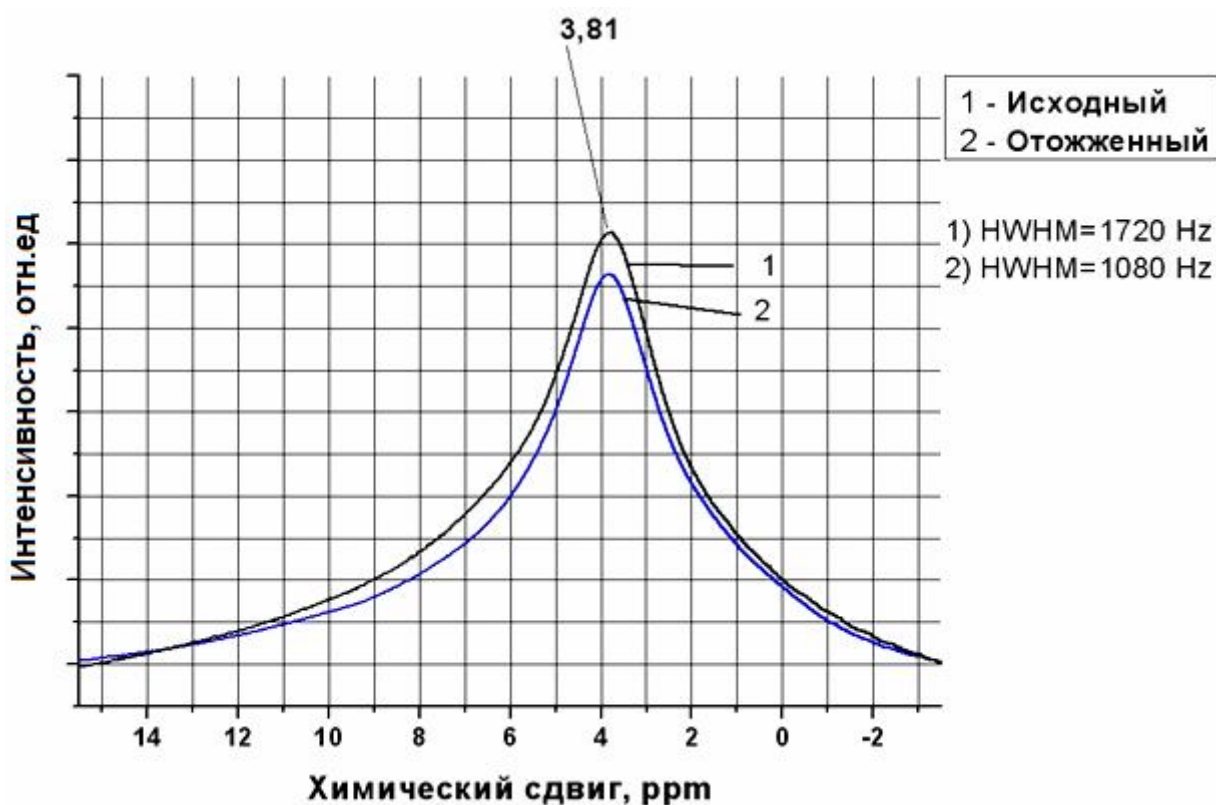


Рисунок 2.7 – Спектр ЯМР исходного (1) и отожженного (2) образцов углеродных нанотрубок при 300 К.

Установлено, что HWHM (полуширина на полувысоте) линии ЯМР значительно уменьшается с 1720 Гц для исходного образца до 1080 Гц – для отожженного. Теоретический анализ полученных экспериментальных спектров показывает, что наблюдаемая форма линии ЯМР описывается гауссовой формой линии. Такая форма линии резонансного сигнала характерна для жесткой решетки ядерных спинов, т.е. таких, где движение исчерпывается малыми колебаниями ядер около положения равновесия. Существуют два вклада в ширину линии ЯМР – однородное и неоднородное уширение. Неоднородное уширение обычно возникает из-за локальных полей, которые не меняются за время измерения сигнала и зависят главным образом от местонахождения ядра. В данном случае такие поля могут возникать от магнитных частиц Ni катализатора. Однородное уширение линии ЯМР является следствием диполь-дипольного взаимодействия [118]. В работе [119] сделана попытка проанализировать различные вклады в ширину линии ЯМР водорода, адсорбированного УНТ. Для этого использовались

образцы с изотопами водорода ^1H и ^2H . Отношение значений γ для протона и дейтрона составляет 6,5. В случае неоднородного уширения ширины линий ЯМР протонов и дейтронов должны относиться как γ , в то время как для чисто дипольного уширения это отношение должно быть равно $\gamma^2 \approx 42$. Кроме того, следует учесть наличие у дейтрона квадрупольного момента, что может приводить к дополнительному квадрупольному уширению линии ЯМР. Проведенный анализ свидетельствует в пользу преимущественно неоднородного уширения линий ЯМР. В то же время можно предположить, что в некоторых образцах дипольные и квадрупольные взаимодействия также вносят существенный вклад в ширину линии.

Таким образом, сужение линии ЯМР в образцах подвергнутых отжигу обусловлено частичным удалением магнитных частиц катализатора (никеля) при таком отжиге. Это свидетельствует о преимущественно неоднородном характере уширения наблюдаемой линии ЯМР.

Для полного удаления остаточных частиц катализатора образцы конических углеродных нанотрубок были подвергнуты очистке в 65 %-ном водном растворе химически чистой азотной кислоты в течение часа при температуре 60°C , затем кислота была выпарена, оставшиеся кУНТ промыты дистиллированной водой и высушены. Исходные и обработанные в азотной кислоте образцы углеродных нанотрубок были исследованы методом рентгеновской дифракции. Рентгенограммы исходного и обработанного в азотной кислоте образцов УНТ приведены на Рисунке 2.8. Как видно из рисунка, на рентгенограмме образца, обработанного в азотной кислоте, практически не наблюдаются пики, соответствующие наночастицам никеля, что говорит в пользу эффективности использования кислотной обработки УНТ для удаления остаточных частиц катализатора.

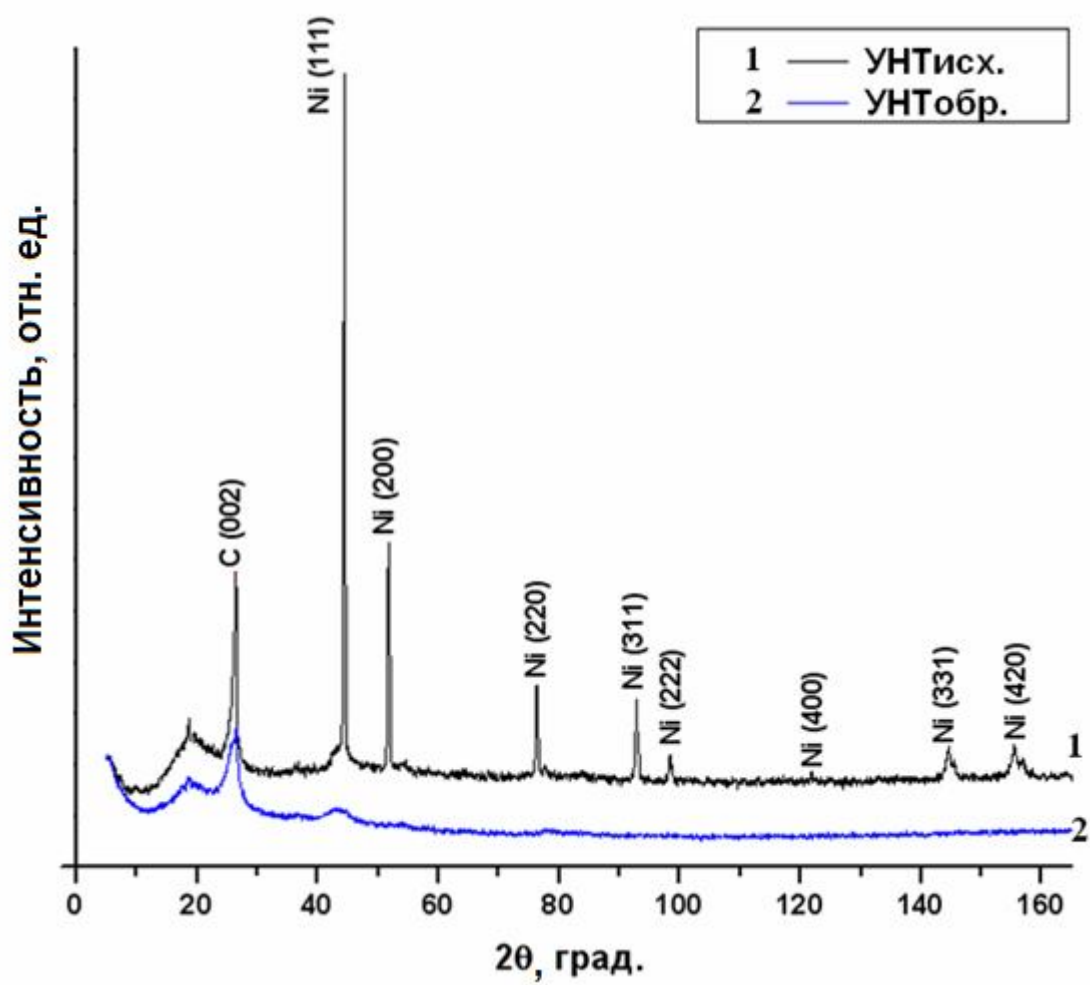


Рисунок 2.8 – Рентгенограммы исходного (1-УНТ_{исх.}) и обработанного в азотной кислоте (2-УНТ_{обр.}) образцов УНТ.

ГЛАВА 3. IN SITU μ SR И ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЯ ДИССОЦИАЦИИ МЕТАНОЛА НА Pt/Ru НАНОРАЗМЕРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, НАНЕСЕННОМ НА УГЛЕРОДНУЮ ПОДЛОЖКУ

Как было показано ранее (п.п. 1.3), реакция диссоциации молекулы метанола на каталитическом электроде, содержащем Pt, протекает сложным путем, через образование промежуточных продуктов реакции (Рисунок 3.1).

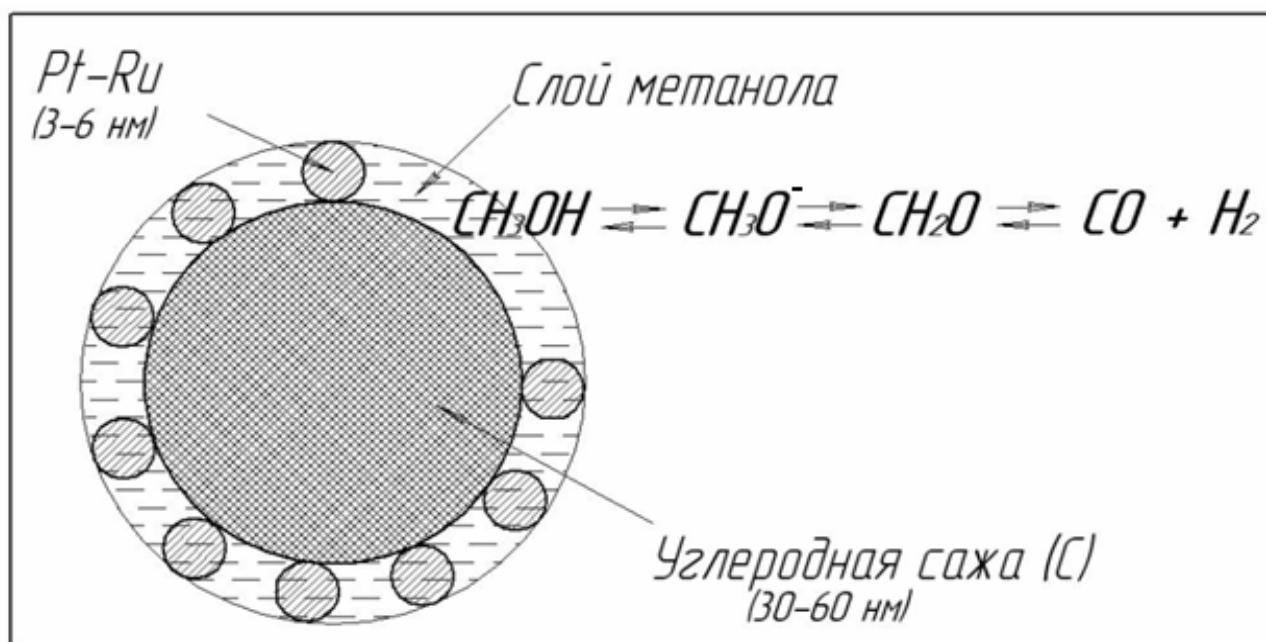


Рисунок 3.1 – Схема разложения метанола на Pt/Ru нанокатализаторе, нанесенного на углеродную подложку.

Поэтому эффективность метанольного топливного элемента существенным образом зависит от скоростей разложения интермедиатов в общем процессе диссоциации метанола. При этом, важное значение приобретает информация об этих процессах *in situ*, т.е. непосредственно в процессе разложения. Мюонная спиновая спектроскопия и ядерный магнитный резонанс представляют собой методы, которые позволяют исследовать быстропротекающие процессы молекулярных превращений на поверхности пористых и каталитически активных материалов.

3.1. In situ μ SR-исследования диссоциации метанола на VulcanXC-72-Pt/Ru катализаторе

Мюонные эксперименты были проведены на мюонном пучке ($S\mu S$) Института им. П. Шеррера (PSI) в г. Виллиген (Швейцария) в рамках проекта «Muon spin probing of methanol (ethanol) decomposition on carbon supported catalysts». В нашей работе проводились эксперименты по исследованию динамики разложения метанола на образцах катализаторов Pt-Ru/VulcanXC-72 в продольном и поперечном магнитных полях.

В основе мюонного метода лежит тот факт, что спин-поляризованные положительные мюоны имплантируются в исследуемый образец. Взаимодействие спина мюона с локальными магнитными полями изменяет поляризацию спина мюона, что позволяет исследовать статические и флуктуационные внутренние поля. Кроме того, во время термализации в веществе мюон может связать электрон, образуя атом мюония (μ^+e^-). В мюонии спин мюона (I_μ) связан со спином электрона (S) константой сверхтонкого взаимодействия (A). Спиновый Гамильтониан в частотных единицах может быть записан в следующем виде [129]:

$$H_{\text{Mu}} = \nu_e S_z - \nu_\mu I_{z\mu} + A S I_\mu, \quad (3.1)$$

где $\nu_e = 2.80247 \cdot B_0$ (МГц), $\nu_\mu = 13.55 \cdot B_0$ (кГц), B_0 - внешнее магнитное поле (Гс), S_z и $I_{z\mu}$ - проекции, соответственно, спина электрона и мюона в направлении внешнего магнитного поля.

В слабых поперечных магнитных полях наблюдаются два перехода внутри триплета диаграммы Брейта - Раби, которые обусловлены присутствием мюония в веществе. Помимо сигналов от мюония, наблюдается и диамагнитная составляющая сигнала, связанная с мюонами, находящимися в диамагнитном окружении. При этом сигналы от мюония и диамагнитный сигнал имеют различные частотные характеристики (1.4 МГц/Гс - для мюония и 0.0136 МГц/Гс - для диамагнитного сигнала).

Вследствие того, что масса мюона составляет примерно $1/9$ массы протона, мюоний ведет себя как легкий изотоп водорода и участвует в похожих химических реакциях. В частности, мюоний может взаимодействовать с молекулой, имеющей ненасыщенную химическую связь, образуя мюонный радикал [128].

Мюонные исследования в продольном магнитном поле (ALC - Avoided-level-crossing) позволяют наблюдать некоторые радикалы, ненаблюдаемые в исследованиях с поперечным магнитным полем, т.к. не сильно зависят от короткого времени жизни прекурсора мюония. ALC-метод основан на использовании процессов кроссрелаксации, приводящих к переносу поляризации от мюонных спинов к ядерным посредством сверхтонких взаимодействий с электронными спинами. При определенном магнитном поле происходит перенос поляризации от мюона к ядру в условиях квазипересечения уровней энергии общей квантовой системы, включающей спины мюона, электрона и ядер (Рисунок 3.2), а на графике исследуемой функции $\rho(B)$ наблюдается провал. Успешное наблюдение ALC резонанса возможно лишь при быстрой деполяризации мюона, что происходит при больших сверхтонких взаимодействиях, ответственных за перенос поляризации.

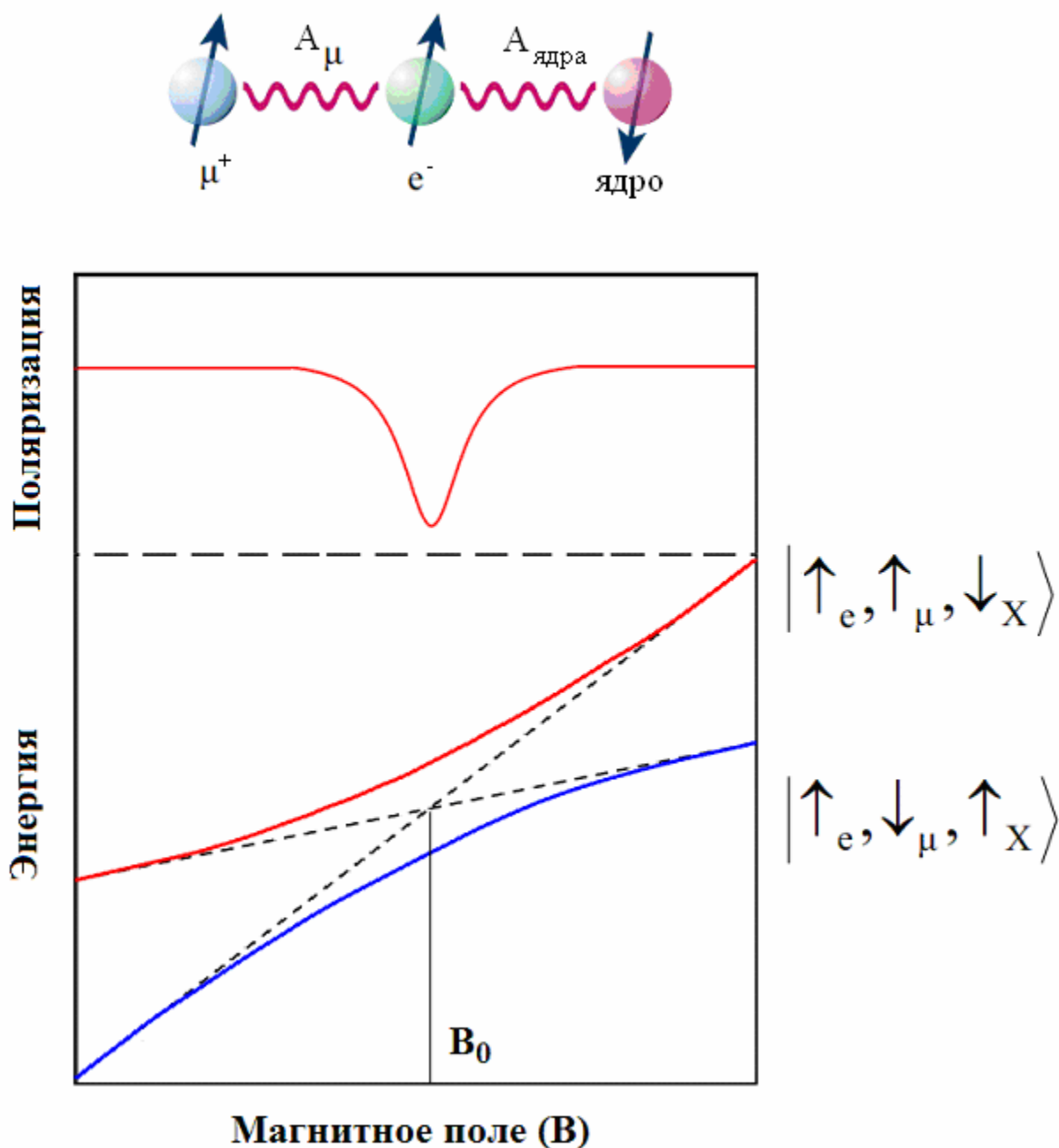


Рисунок 3.2 – Диаграмма энергетических уровней и ALC-резонанс.

Эксперименты в поперечном магнитном поле проводились следующим образом. Сначала исследовался образец катализатора. Затем образец с дегазированным метанолом. После этого метанол наносился на катализатор, и измерения проводились на полученных таким образом образцах. На Рисунке 3.3. приведен спектр дегазированного метанола, полученный с помощью быстрого преобразования Фурье. Как видно из рисунка, наблюдаются три сигнала,

наибольший из которых соответствует диамагнитному сигналу мюона, два других – это сигналы от мюония.

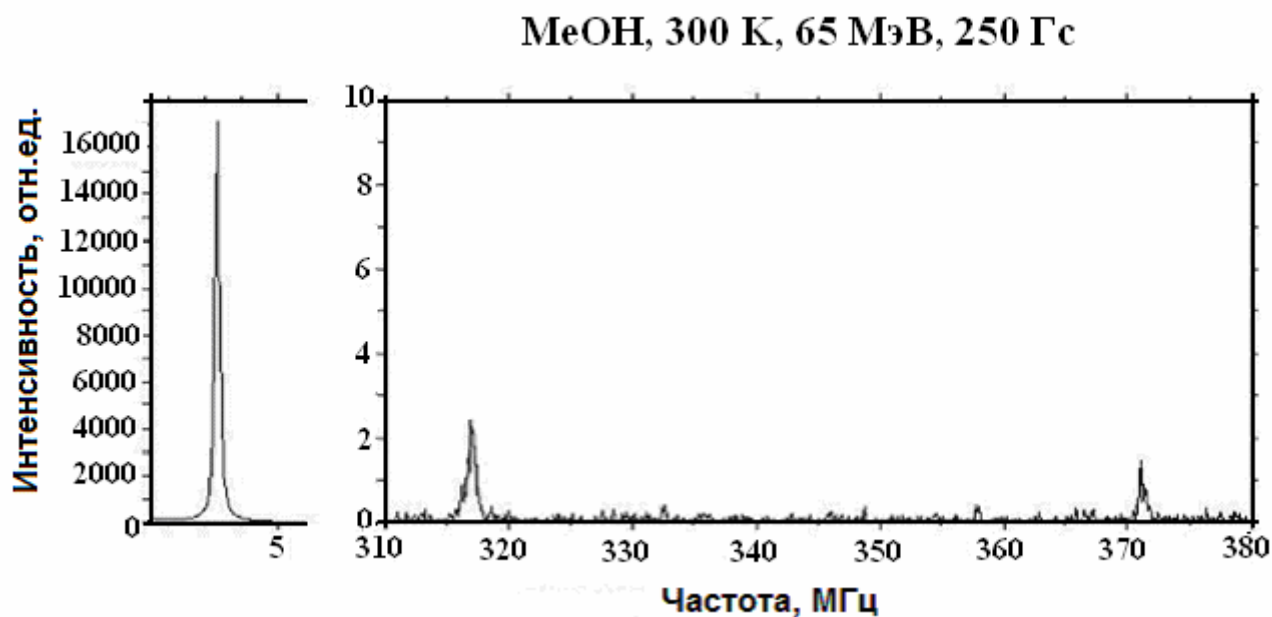


Рисунок 3.3 – Спектр метанола, полученный с помощью быстрого преобразования Фурье.

На Рисунке 3.4 приведен спектр метанола, нанесенного на Pt-Ru/Vulcan XC-72 катализатор.

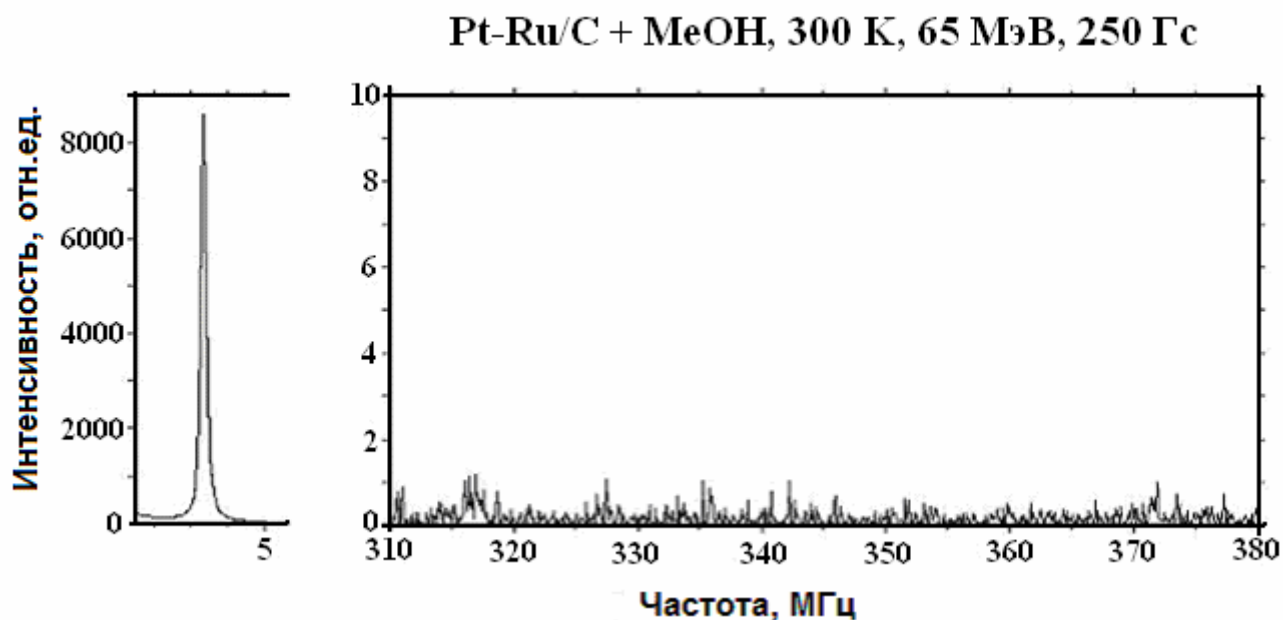


Рисунок 3.4 – Спектр метанола, нанесенного на Pt-Ru/C катализатор, полученный с помощью быстрого преобразования Фурье.

Можно заметить, что после нанесения метанола на катализатор сигналы от мюония исчезли. Кроме того, амплитуда диамагнитного сигнала уменьшилась почти в два раза. Это может быть связано с тем, что образуются быстрорелаксирующие состояния мюона, наблюдать которые мы не можем.

Затем были проведены эксперименты в продольном магнитном поле. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Магнитное поле изменялось от 0 до 3 Тл. В результате проведенных экспериментов удалось впервые наблюдать кросс-релаксационный резонансный сигнал от образца Vulcan XC-72/Pt-Ru с нанесенным молекулярным слоем метанола. Резонансный сигнал наблюдается (Рисунок 3.5) в магнитном поле 2.018 Тл, которое определяется выражением

$$B_r = (A_\mu - A_n)/2(\gamma_\mu - \gamma_n), \quad (3.2)$$

где A_μ и A_n представляют собой мюонную и протонную константы сверхтонкого взаимодействия, а γ_μ и γ_n – величины гиромангнитных отношений для мюона и протона, соответственно.

Как известно [128], мюоний может взаимодействовать с ненасыщенными соединениями, образуя мюонный радикал. Поэтому, полученный сигнал приписан мюонному радикалу, образованному присоединением мюония к молекуле формальдегида, в процессе термализации мюона в многофазной среде, содержащей промежуточные продукты реакции разложения метанола на исследуемом катализаторе. Ширина линии резонансного сигнала составляла 35 мТл (350 Гс). При этом внутренняя исходная ширина резонансного сигнала мюонного радикала, которая определяется средним временем жизни мюона (2 микросекунды), составляет 6 мТл (60 Гс). Это означает, что имеется дополнительный вклад в ширину линии резонанса, обусловленный вкладом химических процессов диссоциации формальдегида на поверхности катализатора. Соотношение неопределенности Гейзенберга устанавливает связь между

неопределенностью энергии системы (ΔE) и временным интервалом (Δt): $\Delta E \Delta t \geq \hbar$.

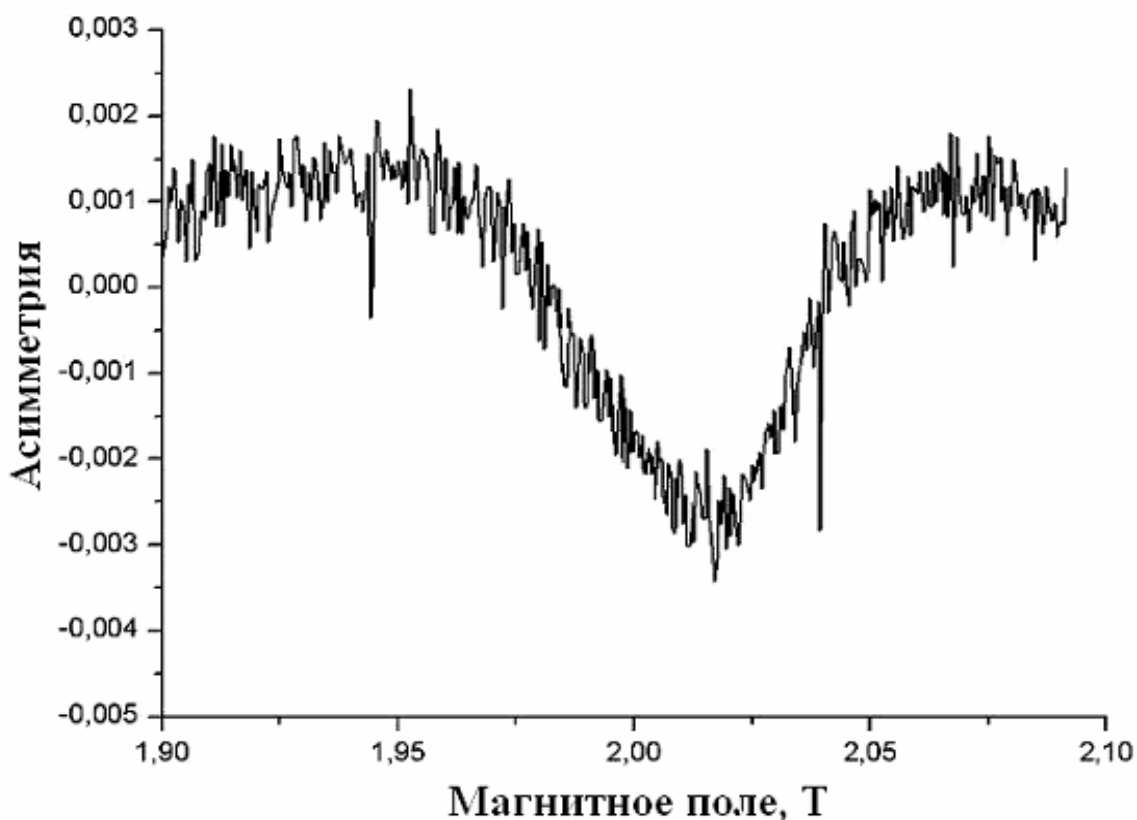


Рисунок 3.5 – Кросс-релаксационный резонансный сигнал мюонного радикала, образованного присоединением мюония к молекуле формальдегида.

В свою очередь, уравнение Планка $\Delta E = \hbar \Delta \omega$, связывает ΔE со средним временем жизни при переходе системы из одного состояния в другое: $\Delta t = 1/\Delta \omega$, где $\Delta \omega$ определяет частоту переходов или величину уширения спектральной линии в результате таких переходов. Величина дополнительного вклада в ширину линии резонанса, обусловленная вкладом химических процессов диссоциации формальдегида на поверхности катализатора, составляет 290 Гс в полевых единицах. Гиромагнитное отношение мюона равно 13.6 кГц/Гс. Таким образом, ширина линии ALC резонанса, связанная с процессом диссоциации формальдегида до окиси углерода и водорода в частотных единицах, составляет 3.944 MHz. Отсюда получаем, что среднее время химической реакции диссоциации молекулы формальдегида составляет 0.25 микросекунды.

3.2. In situ ЯМР-исследования диссоциации метанола на Vulcan XC-72-Pt/Ru катализаторе

Были проведены in-situ ЯМР-исследования диссоциации метанола на Vulcan XC-72-Pt/Ru катализаторе. На Рисунке 3.6 представлен ^1H ЯМР-спектр исходного метанола.

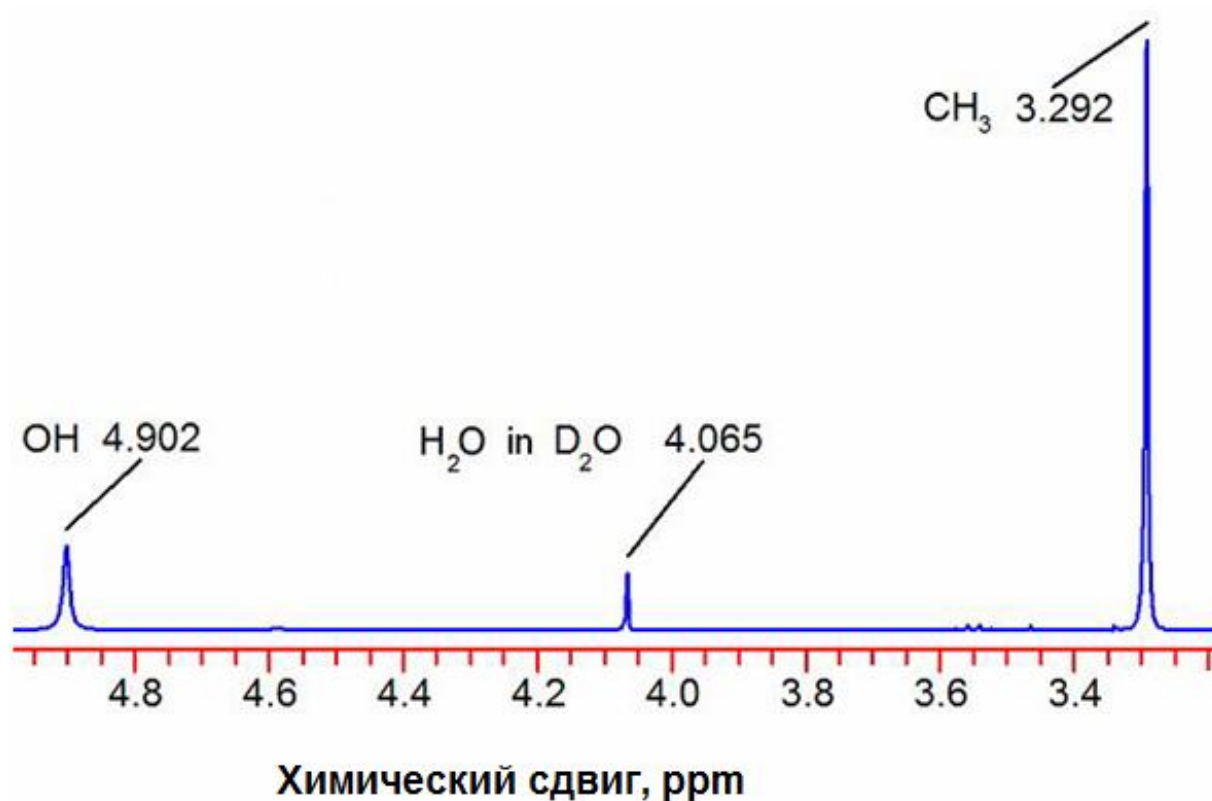


Рисунок 3.6 – ^1H ЯМР-спектр метанола.

Как видно, спектр состоит из двух узких резонансных линий с химическими сдвигами 4,902 ppm и 3,292 ppm, соответствующими OH и CH₃ группам молекулы метанола, и дополнительной резонансной линии (химический сдвиг 4,065 ppm) от остаточных протонов дейтерированной воды, которая использовалась в качестве сигнала лока [131].

В спектре ЯМР образца Vulcan XC-72/Pt-Ru с нанесенным метанолом (Рисунок 3.7) отчетливо наблюдались 2 резонансные линии с химическим сдвигом $\delta = 4.496$ ppm (ширина линии $\Delta\omega = 470$ Гс) и $\delta = 5.887$ ppm (ширина линии $\Delta\omega = 560$ Гс).

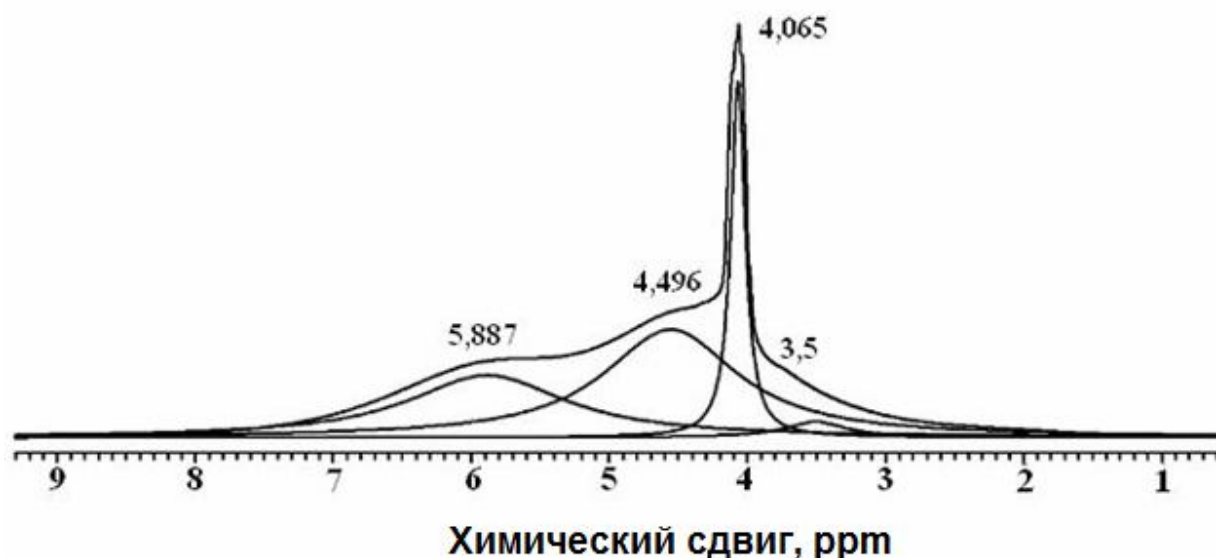


Рисунок 3.7 ^1H ЯМР-спектр метанола, нанесенного на Vulcan XC-72/Pt-Ru катализатор.

Отсюда следует, что ^1H ЯМР спектр метанола, нанесенного на поверхность такого катализатора, состоит из двух сигналов, сдвинутых в сторону сильных магнитных полей относительно сигнала для исходного метанола. При этом, значения сдвигов составляют 0,985 и 1,204 ppm, соответственно, для групп OH и CH₃. Такие небольшие сдвиги указывают слабое взаимодействие молекулы метанола с поверхностью углеродной сажи, что характеризуется физисорбированными молекулами, связанными силами Ван-дер-Ваальса. Такое поведение линий ЯМР адсорбированных молекул метанола обусловлено явлением физической адсорбции молекул метанола, в результате чего возникает дополнительный вклад в ширину линии ЯМР от атомов поверхности, который также приводит и к сдвигу резонансных линий. Что касается сигнала ЯМР с $\delta = 3.81$ ppm, то предполагается, что этот сигнал связан с водородом, адсорбированном на поверхности углеродного носителя Vulcan XC-72. Похожий сигнал был обнаружен в работе [132], в которой методом ЯМР исследовалась адсорбция водорода на углеродных нанотрубках. Кроме того, аналогичный сигнал ЯМР был наблюден нами при исследованиях электрохимически наводороженных образцов углеродных нанотрубок [123]. При наводороживании углеродных нанотрубок на их

поверхности адсорбируется водород, который и дает рассмотренный выше сигнал поглощения.

3.3. Выводы

Проведены *in situ* ЯМР и мюонные исследования реакции диссоциации метанола на углерод-металлических нанокompозита VulcanXC-72/Pt-Ru. Методом мюонного спинового резонанса наблюден сигнал мюонного радикала от промежуточного продукта распада метанола – формальдегида и определено время существования молекулы формальдегида на поверхности Vulcan XC-72/Pt-Ru, которое составило 0.25 микросекунды. Полученные результаты указывают на возможность дополнительного вклада в эту величину спин-спинового взаимодействия формальдегид-мюонного радикала с другими промежуточными продуктами реакции, обладающими спиновыми степенями свободы. Методом ЯМР обнаружена линия протонного резонанса предположительно от водорода, образовавшегося в процессе диссоциации метанола на поверхности углерод-металлического нанокompозита Vulcan XC-72/Pt-Ru.

Результаты исследований, приведенные в третьей главе, опубликованы в [A1-A3], [A8-A10] и доложены на следующих конференциях: International Conference on Materials for Advanced Technologies (Singapore, 2009), 18-th International Congress of Chemical and Process Engineering (Praha, Czech Republic, 2008); XI International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials», (Yalta, Ukraine, 2009).

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НИКЕЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ

4.1. Приготовление композитов УНТ/Ni

Нанокompозитные электроды, содержащие углеродные нанотрубки и наночастицы никеля были синтезированы на никелевой подложке методом химического парового осаждения. В качестве подложки для выращивания углеродных нанотрубок в наших экспериментах использовались пластины поликристаллического никеля размером 10 мм x 10 мм и средним размером кристаллических зерен порядка 40 микрон. Поверхность подложки обрабатывалась кремний-углеродной наждачной бумагой зернистостью 600 mesh, что соответствует размеру зерна абразива 42 микрон в метрической системе единиц. После этого проводилась финишная обработка поверхности никелевых пластин путем химического травления для удаления полностью деформированного поверхностного слоя и следов механической обработки. Состояние приповерхностного слоя после проведенной обработки характеризовалось методом малоугловой рентгеновской дифракции при угле падения рентгеновского излучения $\alpha = 20^\circ$ по отношению к плоскости образца. При таком способе проведения измерений исследуется тонкий приповерхностный слой образца, толщиной порядка 300 нанометров, в котором и происходят основные физико-химические процессы, связанные с растворением углерода и ростом нанотрубок. Как было установлено из проведенных измерений, механическая обработка поверхности никелевых пластин приводит к существенному уменьшению размеров поликристаллических зерен, до значений 20 – 40 нанометров. В качестве источника углерода использовался гранулярный полиэтилен. При высоких температурах полиэтилен переходит в паровую фазу, после чего углеводородный газ подавался в реактор, содержащий никелевые пластины, на которых и происходил рост нанотрубок. Как было найдено, при

низких температурах синтеза (500 – 550 °С) на концах трубок формируются наночастицы никеля. При этом в полученных образцах, наряду с углеродными нанотрубками, наблюдались также и нанопроволоки. Таким образом, образцы представляют собой композит, состоящий из переплетенных углеродных нанотрубок, нанопроволок и наночастиц никеля. Были использованы различные методы обработки поверхности никелевых подложек для усиления их активности при выращивании углеродных нанотрубок: шлифовка абразивом, механическая и химическая полировка. Морфология и элементарный состав композитов были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Средний диаметр нанотрубок составлял 40-60 нм. Размер частиц никеля, которые образовывались как на самой подложке, так и на концах трубок, составлял от 10 до 100 нм. Для проведения измерений, к никелевым пластинам, на поверхности которых выращивался нанокомпозит, подпаивались контакты, изготовленные из серебряной проволоки, диаметром 0,5 мм. Контакты подпаивались с тыльной стороны с помощью контактной сварки. Использование серебряных контактов определялось тем, что измерения каталитической активности и электрического потенциала проводились в агрессивных средах, состоящих из водных и спиртовых растворов гидроксида калия (KOH).

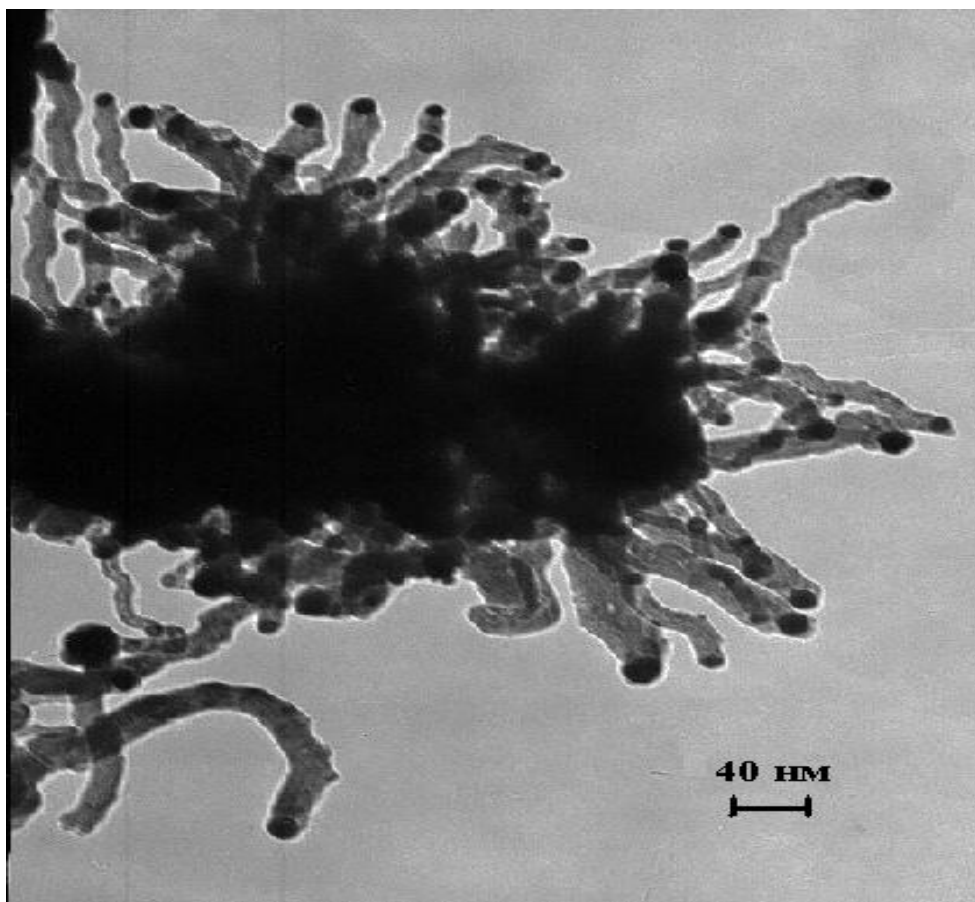


Рисунок 4.1 – Электронно-микроскопическое изображение наноконпозитов, состоящих из углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.2. Электрокаталитические свойства композитов УНТ/Ni

Электрокаталитические свойства УНТ/Ni соединений были исследованы методом циклической вольтамперометрии при помощи потенциометрического комплекса Экотест-ВА с использованием трехэлектродной ячейки. В качестве рабочих электродов использовались композитные электроды на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц (площадь поверхности 0.2 см^2). Платиновая фольга служила вспомогательным электродом, а хлорид-серебряный электрод использовался в качестве электрода сравнения. Были использованы три вида электролитов: 0.1 М КОН , $0.1\text{ М КОН} + 0.01\text{ М СН}_3\text{ОН}$, $0.1\text{ М КОН} + 0.1\text{ М С}_2\text{Н}_5\text{ОН}$, $0.1\text{ М КОН} + 0.02\text{ М СН}_3\text{ОН}$, $0.1\text{ М КОН} + 0.02\text{ М С}_2\text{Н}_5\text{ОН}$. Диапазон

развертки потенциала составлял $0 \div 2000$ мВ, скорость развертки потенциала варьировалась от 10 до 50 мВ/с.

На Рисунке 4.2. приведены циклические вольтамперограммы композита УНТ/Ni в 0.1 М КОН (кривая 1) и в 0.1 М КОН + 0.02 М C_2H_5OH (кривая 2). Как видно из рисунка, в водном растворе щелочи наблюдается пара окислительно-восстановительных пиков при потенциалах 450 мВ и 350 мВ, которые приписываются окислительно-восстановительной паре Ni^{2+}/Ni^{3+} , образующейся на поверхности катализатора в щелочной среде [133]. Было обнаружено, что при добавлении этанола на вольтамперограмме наблюдается дополнительный пик тока при потенциале 650 мВ. Это свидетельствует о том, что имеет место разложение спирта в щелочной среде на композитном УНТ/Ni электроде.

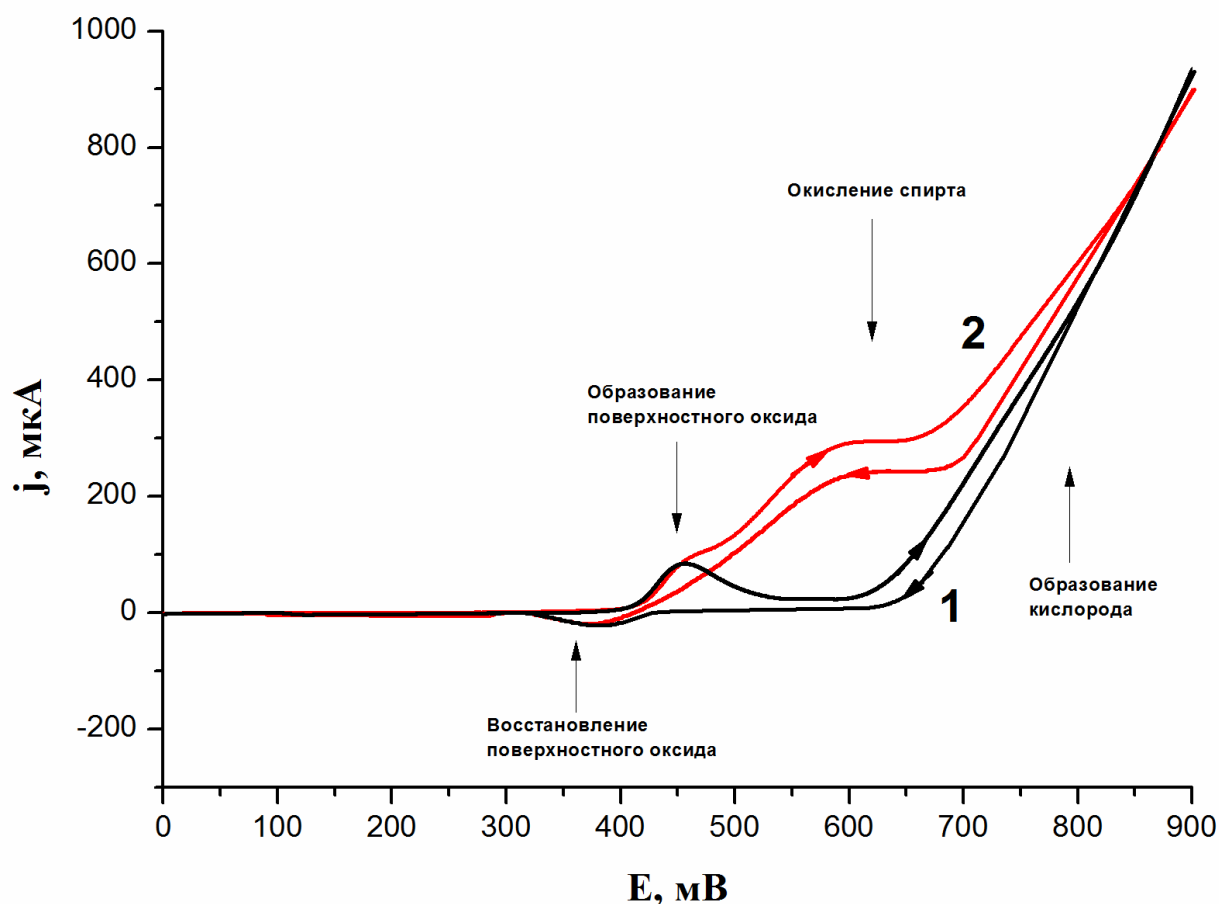
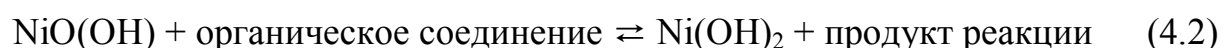


Рисунок 4.2 – Циклические вольтамперограммы композита УНТ/Ni в 0.1 М КОН (1) и в 0.1 М КОН + 0.02 М C_2H_5OH (2).

Большинство работ по окислению спиртов на металлических каталитических материалах посвящено метанолу. В частности, окисление

метанола на никелевых электродах в щелочной среде было исследовано в работах [9, 10, 106, 135]. Результаты этих исследований были интерпретированы на основании предположения, что реакция разложения метанола протекает многостадийно, с образованием слоя NiO(OH) на поверхности электрода. Автор [109] предложил следующий механизм окисления спирта:

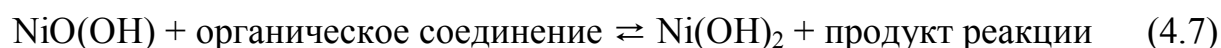


Согласно этой схеме вначале при взаимодействии металлического никеля с гидроксил-ионами OH⁻, присутствующими в смеси щелочи со спиртом, образуется слой гидроксида никеля. Затем Ni(OH)₂ окисляется до NiO(OH), который и играет роль электрокатализатора. Это предположение было основано на том, что окисление спиртов и органических соединений наблюдалось при потенциале, который соответствовал потенциалу образования NiO(OH). Кроме того, исчезал пик на кривой восстановления при отрицательной развертке. Согласно этому механизму, в присутствии метанола происходит аккумуляция частиц Ni(OH)₂. В работе [110] было изучено окисление спирта на композитном электроде на основе стекловидного углерода и никеля. Полученные результаты позволили сделать вывод, что метанол окисляется при участии частиц Ni³⁺ (в основном NiO(OH)). В статье [9] также показано, что метанол окисляется на никелевой фольге после образования на поверхности электрода слоя NiO(OH). Полученные результаты свидетельствовали о том, что электроокисление метанола для тонких пленок оксидов никеля протекает при непосредственной химической реакции с NiO(OH), а для толстых пленок - при переносе заряда. Общую схему процесса диссоциации метанола в присутствии щелочи можно записать следующим образом:





Поскольку этанол является более сложным соединением, схема его разложения может иметь большее количество возможных промежуточных продуктов реакции. Еще меньше известно о пути окислительного процесса. Мы предполагаем, что окисление этанола на углерод-никелевых нанокompозитах в щелочной среде протекает при обратимом преобразовании $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}(\text{OH})$. Схему электрокатализа в этом случае можно представить следующим образом:



Наиболее вероятным продуктом реакции окисления является уксусный альдегид или уксусная кислота [111].

Были также исследованы электрокаталитические свойства композитов УНТ/ Ni в водном и спиртовых (CH_3OH) растворах щелочи в зависимости от скорости развертки потенциала (Рисунок 4.3). Как видно из рисунка, наблюдается увеличение интенсивности окислительно-восстановительных пиков с ростом скорости развертки потенциала. При этом наблюдается линейная зависимость как для анодного, так и для катодного пиков. Это может быть связано с электрохимической активностью окислительно-восстановительной пары при поверхностно-контролируемом процессе [135, 136].

Это указывает на то, что преобразование $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ протекает значительно быстрее, чем окисление спирта.

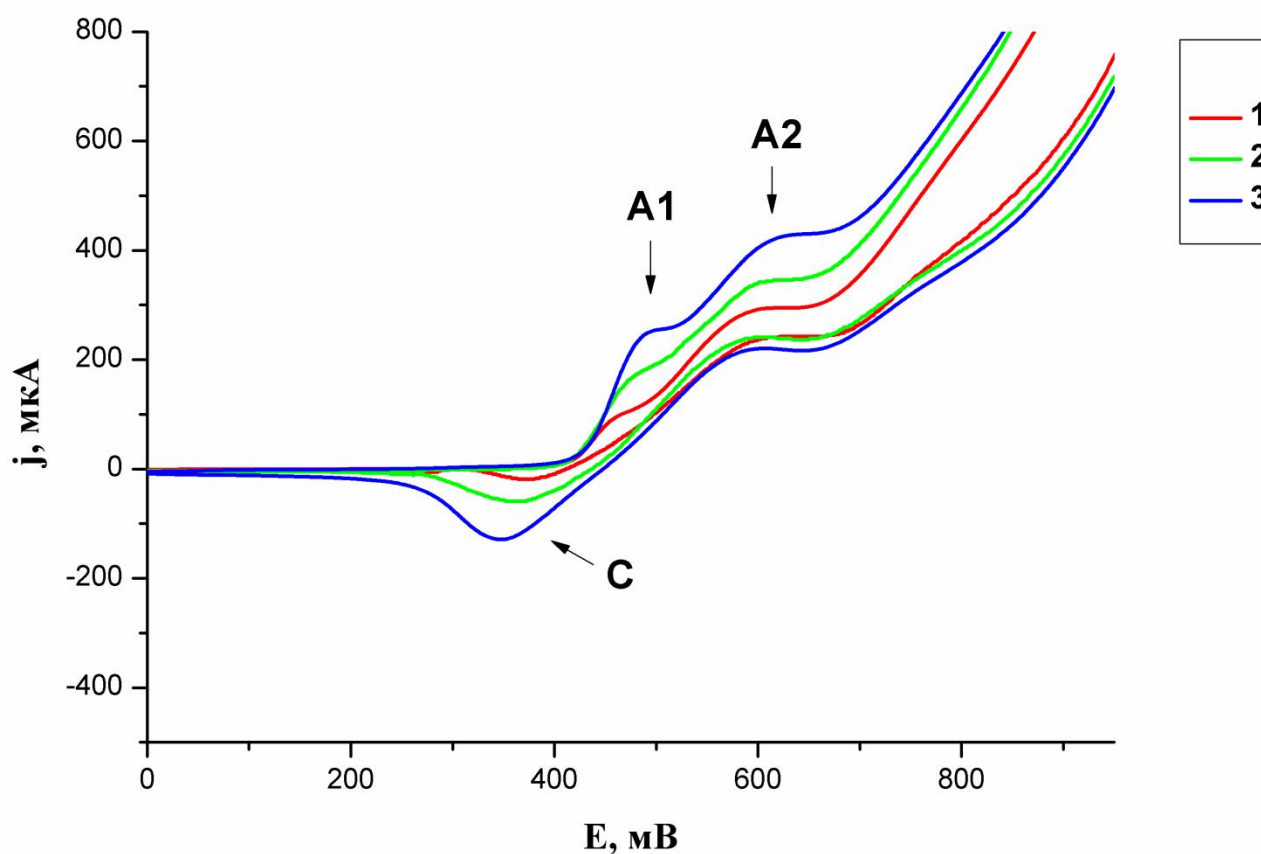


Рисунок 4.3 – Циклические вольтамперограммы электроокисления метанола в щелочи при различных скоростях развертки потенциала. 1 – 10 мВ/с, 2 – 20 мВ/с, 3 – 50 мВ/с.

Выявлено, что величина отношения пика A1 (реакция 4.6) к пику A2 (реакция 4.7) возрастает с увеличением скорости развертки потенциала (Рисунок 4.4).

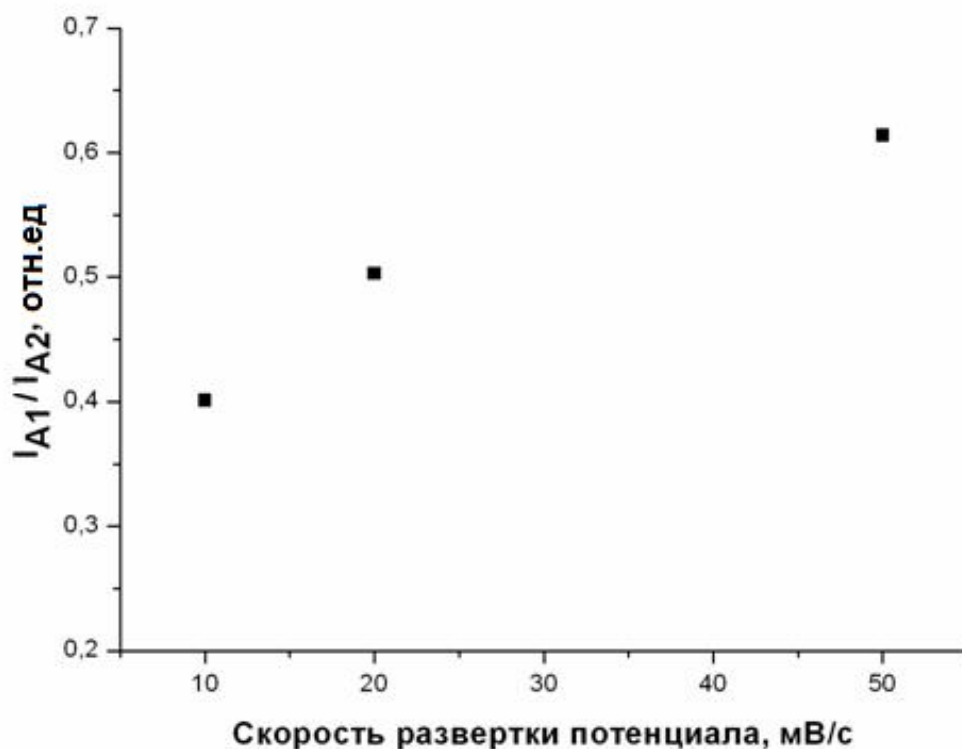


Рис.4.4 – График зависимости отношения I_{A1}/I_{A2} от скорости развертки потенциала.

Для исследования влияния размера никелевых частиц на их электрокаталитическую активность, были исследованы следующие три образца: 1 - образец массивного никеля, который в дальнейшем использовался в качестве подложки, 2 - подложка из массивного никеля, механически обработанная кремний-углеродной наждачной бумагой, 3 - композитный материал УНТ/Ni. На Рисунке 4.5 представлены вольтамперограммы электроокисления этанола в водном растворе щелочи для данных образцов (за вычетом пика тока $A1$). Как видно из рисунка, наблюдается увеличение волны тока, обусловленного окислением спирта, при переходе от массивного никеля к наночастицам.

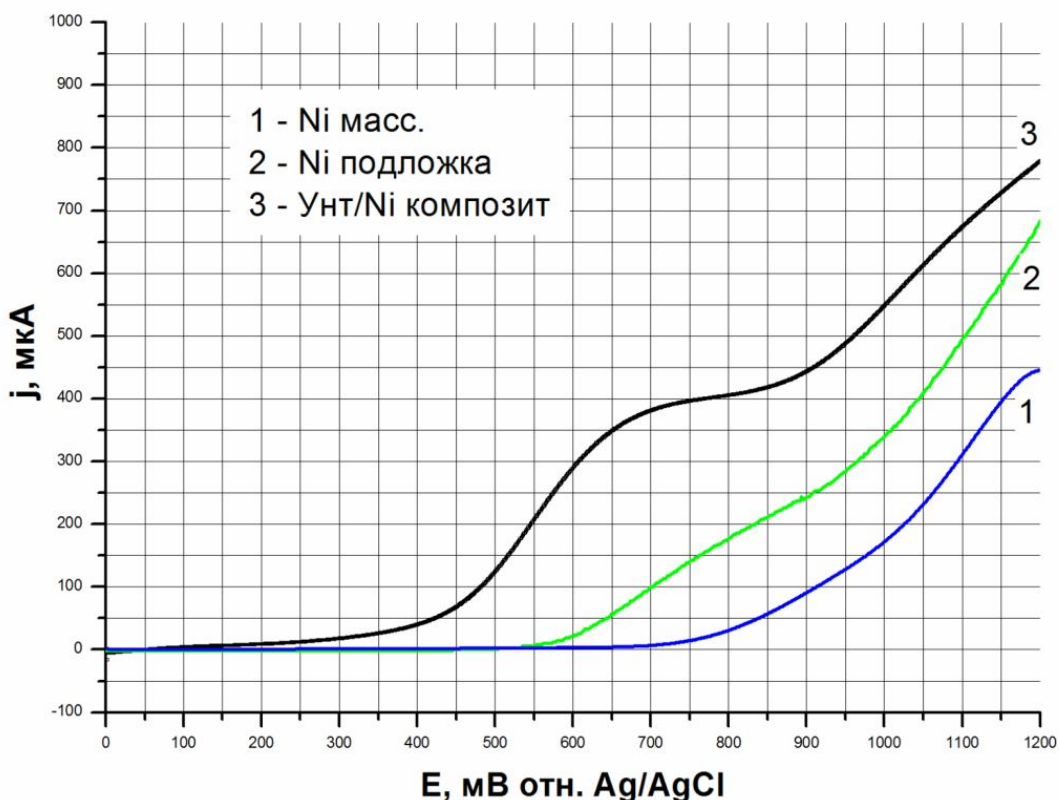


Рисунок 4.5 – Вольтамперограммы электроокисления этанола в водном растворе щелочи для образцов массивного никеля (1); подложки из массивного никеля, механически обработанной кремний-углеродной бумагой (2); композитный материал УНТ/Ni (3).

4.3. Выводы

Проведены исследования электрокаталитических свойства композитов УНТ/Ni в водных и водно-спиртовых растворах щелочи. Установлено, что на вольтамперограмме композитного электрода в щелочных растворах спирта наблюдается волна тока при потенциале 650 милливольт. Полученные данные указывают на то, что имеет место окисление спирта в щелочной среде на композитном УНТ/Ni электроде, а композиты на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц, образованных на поверхности УНТ непосредственно в процессе синтеза, могут использоваться для изготовления электродов спиртовых топливных элементов.

Результаты исследований, приведенные в четвертой главе, опубликованы в [A4], [A11-A16] и доложены на следующих конференциях: Итоговая конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН (Казань, 2006), Четвертая Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики (Санкт-Петербург, 2007); 11-й международный семинар «Нанотехнологии в электронике, энергетике, экологии и медицине» (Санкт-Петербург, 2007); International Conference on Materials for Advanced Technologies (Singapore, 2007); VII международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2007).

ГЛАВА 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С КОНИЧЕСКИМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

УНТ обладают большим потенциалом с точки зрения адсорбции водорода. Однако, полученные на данный момент экспериментальные результаты отличаются от теоретических оценок поглощающей способности водорода УНТ. Для решения этой проблемы необходимо фундаментальное понимание механизма взаимодействия водорода с поверхностью УНТ. Механизмами сорбции водорода УНТ являются их физическая или химическая сорбция указанными структурами. В первом случае сорбция обусловлена физической адсорбцией молекулярного водорода на стенках УНТ. Хемосорбция же связана с диссоциацией молекулы водорода, после чего он (водород) присоединяется к ненасыщенным С–С связям, образуя связь С–Н [137].

Углеродные нанотрубки обладают, как правило, хорошей электрической проводимостью, что позволяет использовать электрохимические методы для исследования их взаимодействия с водородом [138]. При использовании этого метода поддерживается постоянная во времени плотность тока, протекающего через исследуемое вещество, и измеряется сдвиг потенциала электрода во времени. Такое изменение потенциала связывается с реакцией катодного выделения водорода и его абсорбцией поверхностью исследуемого материала в случае электрохимического наводораживания, и этот процесс характеризуется током заряжения, который в общем случае состоит из двух составляющих: фарадеевского и нефарадеевского токов заряжения. Таким образом, заполнение материала водородом происходит в результате осуществления поверхностной электрохимической реакции. Кроме того, процессы рекомбинации атомарного водорода, приводящие к возникновению молекулярного водорода, могут приводить к заполнению внутренних полостей УНТ и нановолокон этим молекулярным водородом.

5.1. Гальваностатические исследования конических углеродных нанотрубок

Для проведения электрохимических исследований из углеродных нанотрубок формировались дисковые электроды. Масса углеродных нанотрубок в образце составляла 4,5 мг. Исследование сорбционной емкости образцов проводилось электрохимическим методом в трехэлектродной ячейке на базе потенциометрического комплекса Экотест-ВА, модернизированного регулируемым источником тока (Рисунок 5.1). В качестве рабочего электрода использовался образец с углеродными нанотрубками, помещенными во фторопластовое кольцо. Платиновая фольга служила вспомогательным электродом, а хлорид-серебряный электрод использовался в качестве электрода сравнения. Исследования проводились в водном растворе щелочи (3М КОН). Ток заряда и разряда составлял - 0,25 мА и 0,25 мА, соответственно.

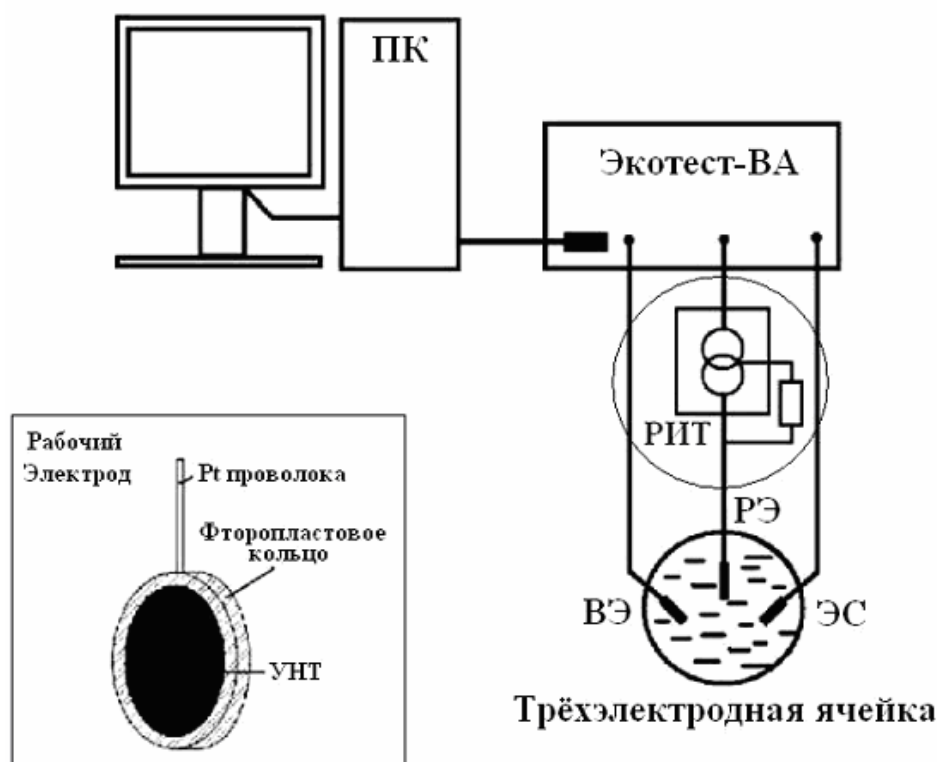
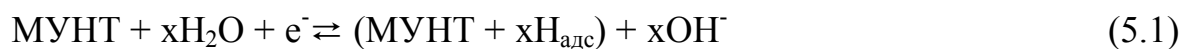


Рисунок 5.1 – Схема для исследования зарядно-разрядных характеристик образцов УНТ. Здесь: РИТ – регулируемый источник тока, РЭ – рабочий электрод, ВЭ – вспомогательный электрод, ЭС – электрод сравнения.

Как известно, при протекании катодного тока в водном растворе щелочи на границе УНТ/электролит протекает следующая реакция:



Атомы водорода могут адсорбироваться на поверхности УНТ либо соединиться с образованием газообразного водорода на поверхности электрода:



На Рисунке 5.2 представлены зарядно-разрядные кривые образца многослойных УНТ. Как видно из рисунка, в процессе заряда величина потенциала рабочего электрода постепенно уменьшалась до отрицательных значений. Потенциал стабилизировался при значении около -1,23 В, при котором отчетливо наблюдалось газообразование водорода.

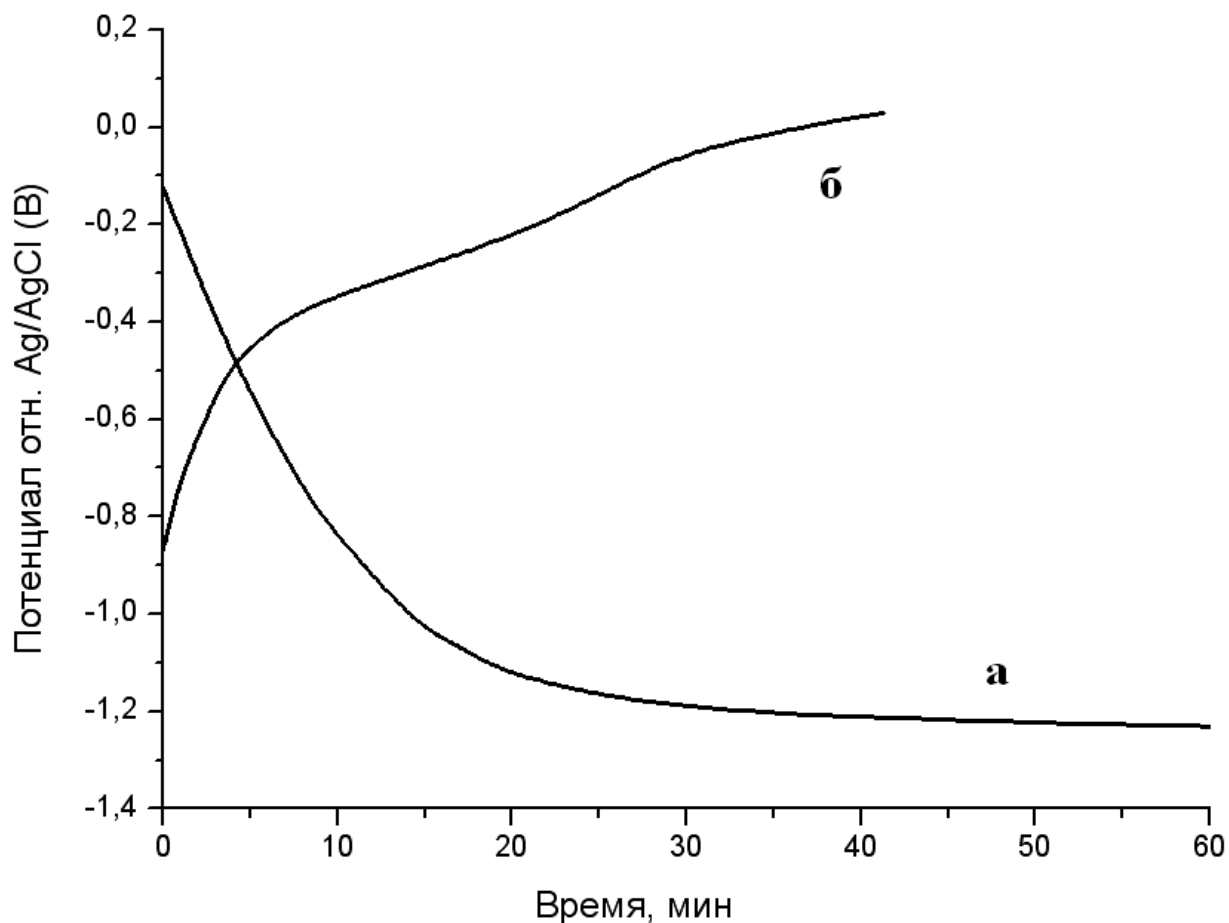


Рисунок 5.2 – Зарядно-разрядные кривые образца конических углеродных нанотрубок.
а – заряд, б – разряд.

В соответствии с законом электролиза Фарадея

$$n = (M \cdot Q) / (z \cdot F) = (M \cdot \int I dt) / z \cdot F, \quad (5.3)$$

где n – количество прореагировавшего вещества;

M – эквивалентная масса определяемого вещества, мг/моль;

I – сила тока, А;

t – время электролиза, с;

z – количество электронов, переходящих в ходе реакции на одну молекулу определяемого вещества;

F – константа Фарадея ($96485,3415 \pm 0,0039$), Кл/моль.

Разрядная емкость для данного образца составила 41,62 мАч/г, что соответствует 0,156 вес.% водорода. Данный результат несколько выше того, который был получен авторами [138].

5.2. Исследование наводороженных образцов конических углеродных нанотрубок методами ^1H ЯМР и спектроскопии комбинационного рассеяния света

5.2.1. ^1H ЯМР–исследования наводороженных образцов

На Рисунке 5.3. приведен спектр ЯМР исходного, отожженного и наводороженного образцов углеродных нанотрубок. Проведенный анализ ширины линии ЯМР показал, что ширина линии ЯМР существенно уменьшается от 1720 Гц до 1080 Гц для образцов подвергнутых высокотемпературному отжигу. Оценки показывают, что интенсивность сигнала ЯМР возрастает в наводороженных образцах. Вместе с тем положение линии ЯМР для всех исследованных образцов остается постоянным и равным 3.81 ppm. Кроме того, в наводороженных образцах линия ЯМР становится слабо ассиметричной, хотя положение ее максимума, как уже отмечалось, сохраняется неизменным. Как известно, измерения химического сдвига сигнала ЯМР позволяют определять свойства водорода, поглощенного углеродными нанотрубками. Химические сдвиги обусловлены магнитным взаимодействием между ядрами и электронами, образующими как свободные атомы и молекулы, так и атомы и молекулы в твердом теле, жидкости или на поверхности различных сред. Гамильтониан для ядер и электронов, находящихся во внешнем магнитном поле можно записать в следующем виде:

$$H = H_{nz} + H_{ez} + H_{en} , \quad (5.4)$$

где H_{nz} представляет собой гамильтониан взаимодействия спина ядра с внешним магнитным полем. Член H_{en} соответствует гамильтониану взаимодействия ядерного спина с дополнительным магнитным полем, действующим со стороны электронов на ядра. В присутствии внешнего магнитного поля электроны будут поляризоваться под влиянием взаимодействия H_{ez} , поэтому среднее значение поля, действующего на ядро со стороны электронов, будет отлично от нуля. Таким образом, можно сказать, что ядра испытывают как прямое взаимодействие с магнитным полем, так и косвенное взаимодействие, обусловленное взаимодействием между ядерными спинами и электронами.

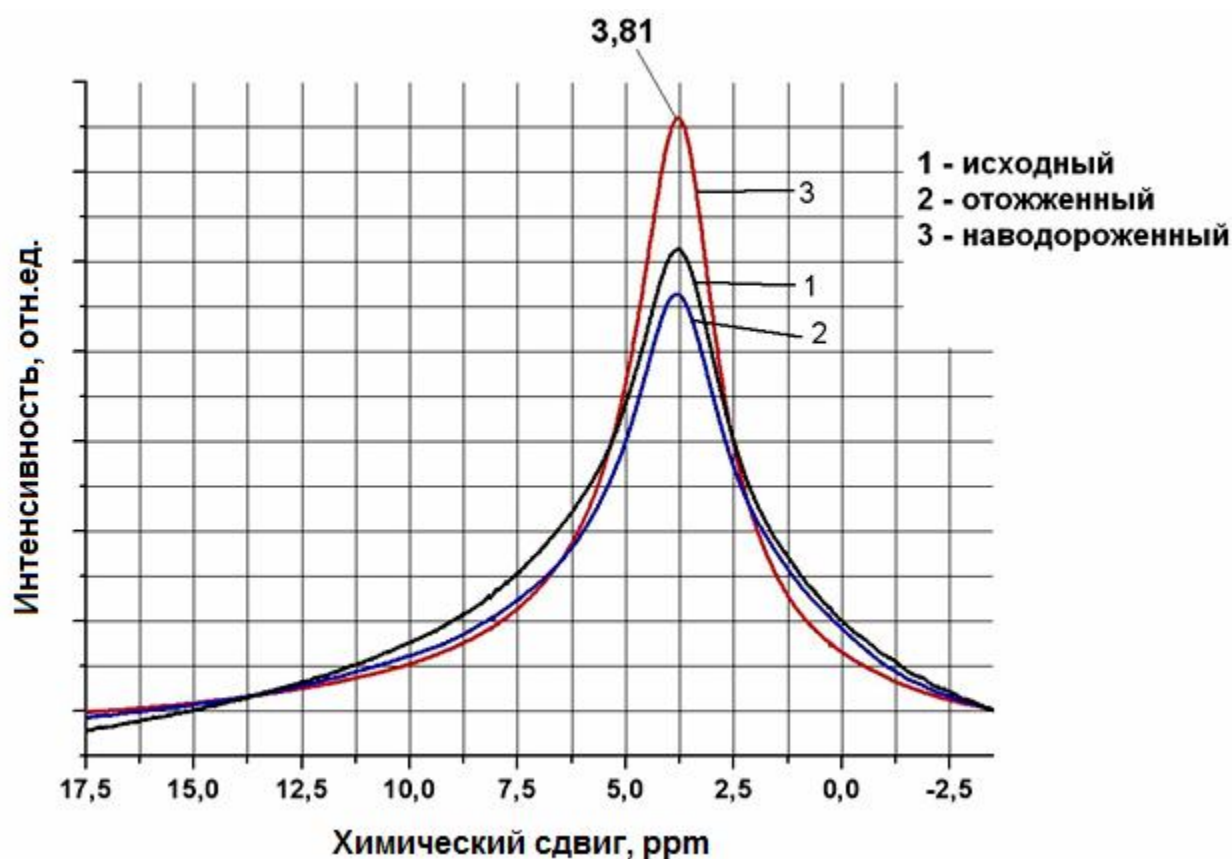


Рисунок 5.3 – Спектры ЯМР исходного, отожженного и наводороженного образцов углеродных нанотрубок.

Большинство экспериментов по наводороживанию углеродных нанотрубок проведено с использованием газообразного молекулярного водорода.

Экспериментально измеренный химический сдвиг на протонах в молекулярном водороде составляет 4.45 ppm, относительно тетраметилсилана. В таблице 5.1 приведены химические сдвиги протонов в различных соединениях относительно сигнала ЯМР тетраметилсилана, рассчитанные теоретически (δ_{calc}) и измеренные экспериментально (δ_{exp}).

Таблица 5.1 – Химические сдвиги протонов в различных соединениях относительно сигнала ЯМР тетраметилсилана.

Соединение	δ_{calc} , ppm	δ_{exp} , ppm
H-TMS	0	0
CH ₄	0.24	0.23
C ₆ H ₆	7.59	7.21
C ₂ H ₄	5.73	5.33
C ₆ H ₁₂	1.49	1.44
CH ₂ Cl ₂	5.38	5.33
CHCl ₃	7.50	7.25
(CH ₃)B	0.88	0.17
CH ₃ NO ₂	4.11	4.14
CH ₄ O	3.52	3.54
C ₃ H ₆ O	2.20	2.22

Как видно из рисунка, наблюдаемый сигнал представляет собой суммарную составляющую нескольких сигналов протонного ЯМР, распределенных в интервале химических сдвигов от 0 до 10 ppm. Проведенный анализ показал, что одним из возможных сигналов ЯМР, который может давать вклад в наблюдаемую линию, является сигнал ЯМР от бензола. Можно предположить, что в процессе электролитического наводораживания, на первой стадии, положительно заряженные ионы водорода (протоны) под действием приложенного потенциала достигают электрода, на котором происходит восстановление протона до атома водорода током, подводимым к электроду. В определенном смысле эта стадия

процесса аналогична процессу интеркаляции ионов лития в катодный материал, в качестве которого используют различные модификации графита. Дальнейший сценарий развивается по двум путям. При отрицательных значениях потенциала электрода, начинается адсорбция атомов водорода на местах с наибольшей теплотой адсорбции, при которой может возникать С–Н связь. Одновременно с этим процессом протекает процесс рекомбинации двух атомов водорода с образованием молекулярного водорода.

5.2.2. Спектроскопия КРС наводороженных образцов

Как известно, рамановский спектр УНТ имеет ряд характерных областей. Положение полос на шкале частот рамановских сдвигов, их ширина и относительная интенсивность несут информацию как о чистоте, так и о различных свойствах исследуемых нанотрубок. Типичный рамановский спектр УНТ состоит из нескольких основных полос (Рисунок 5.4) [139]. Во-первых, это G-полоса (графитоподобная полоса), которая является наиболее сильной по интенсивности и находится в области $1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$. Данная полоса обусловлена колебаниями атомов углерода в плоскости графитового слоя – тангенциальными колебаниями.

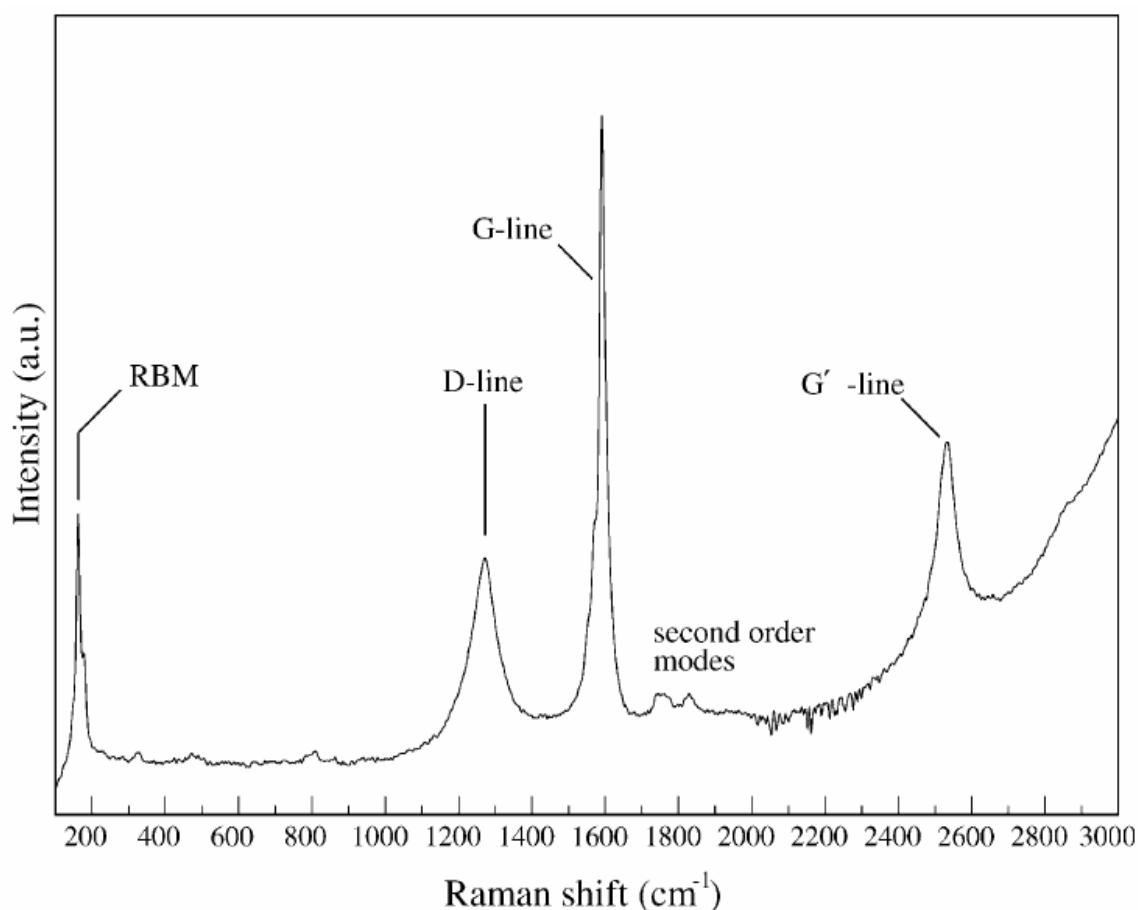


Рисунок 5.4 – Типичный рамановский спектр УНТ [139].

В зависимости от структурного совершенства и величины искривленности данного слоя, G-полоса может отличаться по частоте и форме. В рамановских спектрах чистого графита, например, G-полоса имеет узкую и неразделенную форму. Это является следствием высокой симметрии и ненапряженного состояния связей между атомами углерода в плоских графитовых слоях данного материала. Хиральность, определяющая характер электропроводности в УНТ, также оказывает заметное влияние на такие колебания атомов углерода в стенке нанотрубок. Поэтому в спектрах однослойных УНТ G-полоса вырождается на несколько полос, образующих две подгруппы полос – G^- и G^+ . В многослойных УНТ одновременно осуществляются колебания большого количества атомов углерода, находящихся в стенках с разными диаметром и кривизной. Это приводит к тому, что G-полоса в спектрах таких трубок содержит очень много близко расположенных мод и поэтому является неразделенной и похожей по форме на G-полосу в спектрах графита, но имеет большую ширину. Во-вторых,

это D-полоса (дефектная полоса), которая присутствует в диапазоне 1250 – 1450 см^{-1} рамановских спектров всех углеродных материалов, включая и аморфный углерод. Интенсивность данной полосы характеризует дефектность, т.е. степень нарушения симметрии идеального графитового слоя с sp^2 -гибридизацией атомов углерода. Обозначаемая символом 2D (или G') полоса, наблюдаемая в области 2500 – 2750 см^{-1} , интерпретируется как первый обертоном D-полосы [140]. Данная 2D полоса присутствует даже в бездефектной кристаллической структуре и является суммой двух фононов с противоположным моментом [141]. Положение, форма и интенсивность G, D и 2D полос чувствительны к изменениям в локальном окружении и допированию. Следовательно, рамановская спектроскопия является чувствительным и информативным методом исследования взаимодействия водорода с УНТ.

На Рисунке 5.5 и Рисунке 5.6 представлены, соответственно, спектры КРС исходных и наводороженных образцов конических УНТ. Как видно из рисунков, представленные спектры имеют ряд характерных полос.

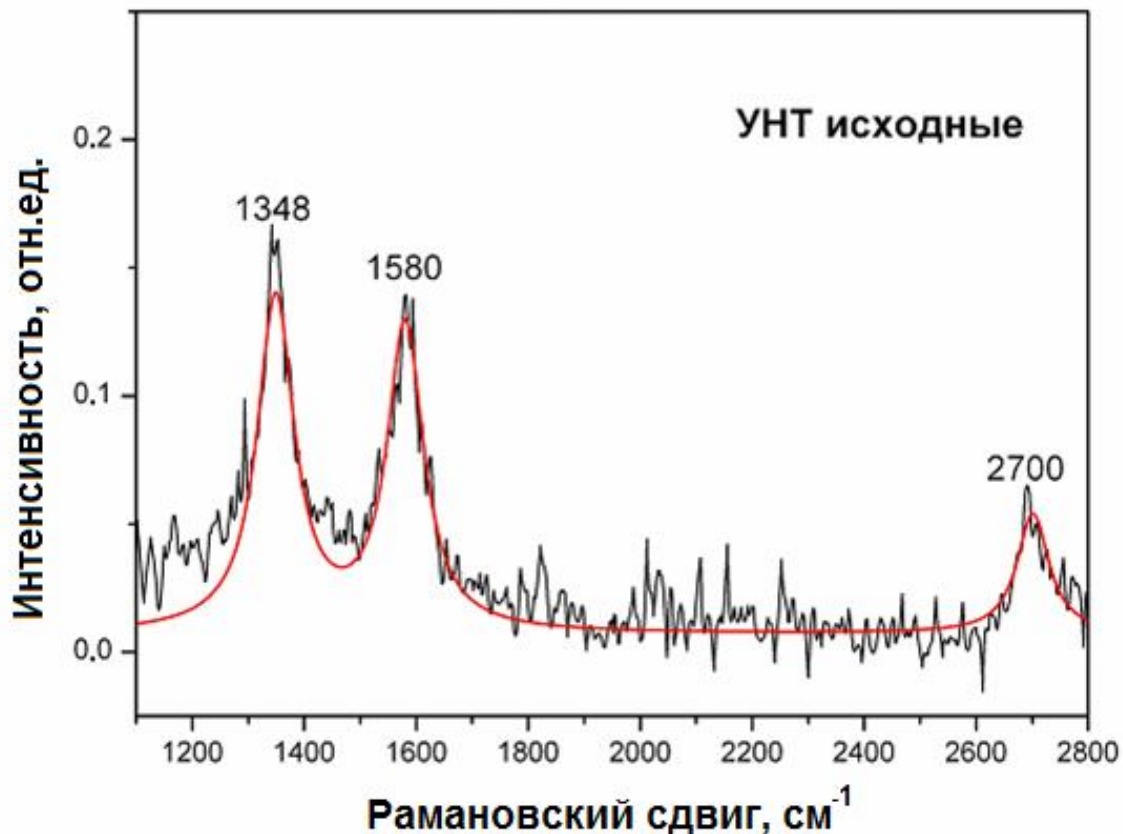


Рисунок 5.5 – Спектр КРС исходных конических УНТ (УНТисх).



Рисунок 5.6 – Спектр КРС наводороженных конических УНТ (УНТ+водород).

Во-первых, это G-полоса (1580 см^{-1}), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графитового слоя. Во-вторых, это D-полоса ($\sim 1350 \text{ см}^{-1}$), интенсивность которой характеризует дефектность образца. Наблюдаемая в области 2700 см^{-1} полоса G' (2D) интерпретируется как первый обертона D-полосы. Данная 2D-полоса имеет важное значение, т.к. ее частота близка к рамановской частоте валентных колебаний C–H связи ковалентно связанного водорода ($2800\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$). Как видно из рисунка, в наводороженном образце интенсивность линии значительно уменьшается по сравнению с исходным. Кроме того, пик сдвинулся в высокочастотную область на 10 см^{-1} . Аналогичный результат был получен авторами работ [16, 142], в которых исследовалось взаимодействие водорода с единичной углеродной плоскостью – графеном, связывали этот факт с локализацией водорода на углеродных π -орбиталях и образованием химических C–H связей. После высокотемпературного отжига, и, как следствие, десорбции водорода, интенсивность линии восстанавливалась. На основании вышеизложенного можно предположить, что в нашем случае падение

интенсивности 2D-полосы связано с сорбцией водорода путем образования C–H связи и возможной локализации водорода в межплоскостном пространстве кУНТ.

5.3. Исследование влияния водорода на структуру и электронные свойства конических углеродных нанотрубок

В рамках задачи исследования сорбционных свойств конических углеродных нанотрубок, особый интерес вызывают установление формы и позиции локализации водорода в углеродных нанотрубках и изучение физических свойств наводороженных образцов кУНТ. В ряде недавних работ [16, 142] исследовалось взаимодействие атомарного водорода с единичной углеродной плоскостью – графеном. Для получения атомарного водорода и исследования его взаимодействия с графеновой плоскостью в указанных работах использовалась водородная низкотемпературная плазма, которая подавалась в реактор, где находился образец графена. Для десорбции водорода с графеновой плоскости образец нагревался до повышенных температур. Таким образом, добавление водорода в графен является непростой задачей. Интересной особенностью изучения процессов взаимодействия водорода с графеном явилось то, что обработка в водородной плазме приводила к локализации водорода на углеродных π -орбиталях листа графена с образованием химических C–H связей. Это приводило к переходу от sp^2 к sp^3 гибридизации зонной структуры графита и, соответственно, переходу металл-полупроводник-диэлектрик.

Нами было сделано предположение, что при использовании электролитического метода водород может интеркалировать в межплоскостное пространство кУНТ и, как следствие, изменять межплоскостное расстояние в таких трубках и изменять (уменьшать) их проводимость. Для подтверждения данной гипотезы исходные и наводороженные образцы были исследованы методом рентгеновской дифракции, и была исследована их проводимость.

5.3.1. Исследования наводороженных образцов методом рентгеновской дифракции

Очень часто при исследовании УНТ, как и других твердотельных структур, используется рентгеновская дифрактометрия. Она является методом неразрушающего контроля, который позволяет получить статистическую оценку характеристик образца макроскопических размеров. Рентгеновские дифрактограммы, полученные от МУНТ, весьма похожи на дифрактограммы графита, но имеют некоторые свои особенности. Наиболее сильным рефлексом отражения на дифрактограммах и графита, и МУНТ является рефлекс (002). По его точному угловому положению с помощью формулы Вульфа-Брегга рассчитывают межслоевое расстояние. В МУНТ оно составляет около 0.34 нм. Рефлексы от УНТ обычно слабые, имеют большую полуширину и часто имеют асимметричную форму. Это объясняется наличием определенного разброса между диаметрами УНТ, которые находятся в исследуемом образце, а также присутствием в образце примесей частиц графита. По анализу данного дифракционного пика до и после электрохимической обработки можно судить о структурных изменениях в УНТ, в частности, об изменении межплоскостного расстояния.

Было установлено, что электрохимическое наводороживание приводит к изменению профиля дифракционного пика ($2\theta = 26^\circ$), соответствующего межплоскостному расстоянию в УНТ (см. Рисунок 5.7 и Рисунок 5.8).

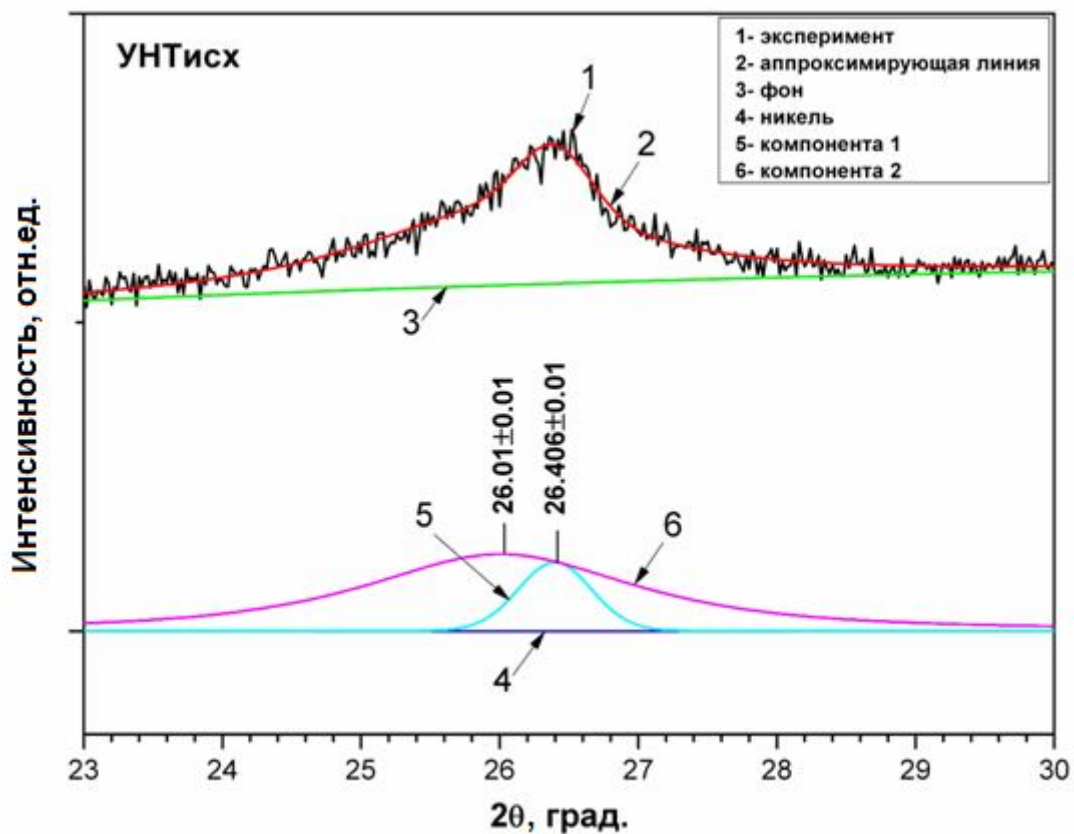


Рисунок 5.7 – Рентгенограмма исходного образца конических УНТ (УНТисх).

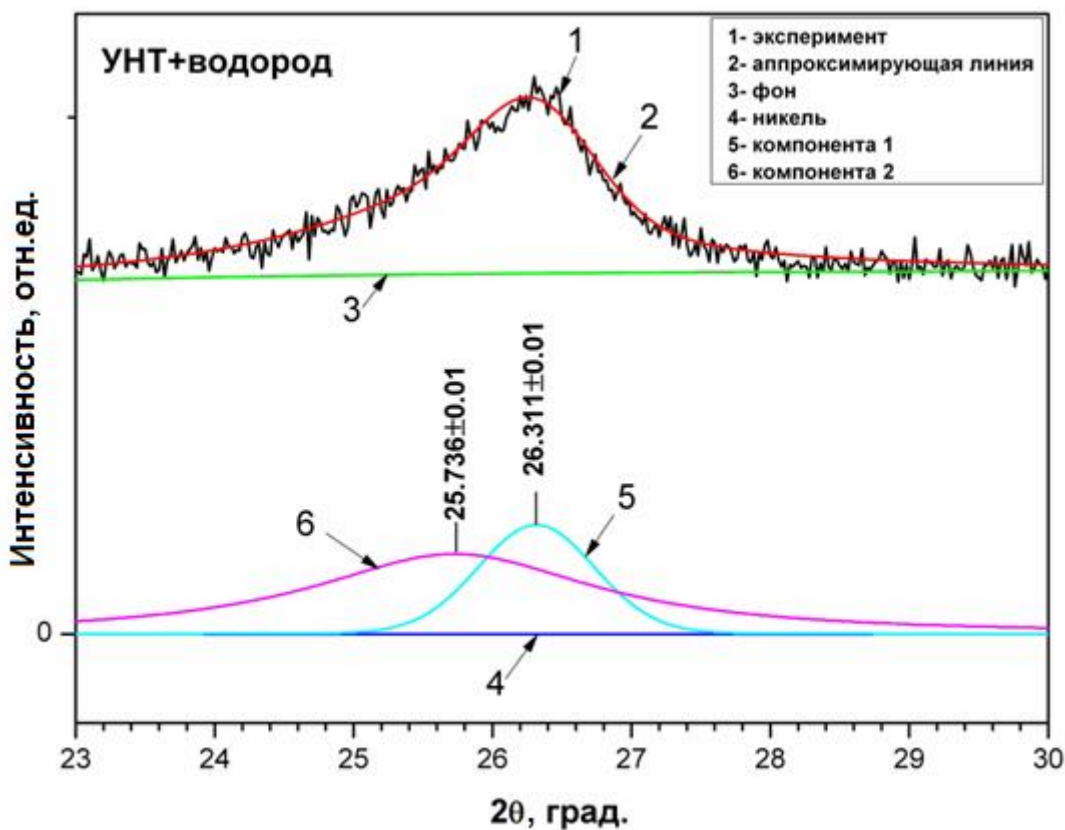


Рисунок 5.8 – Рентгенограмма образца наводороженных конических УНТ (УНТ+водород).

Для описания профиля данного пика его аппроксимирующая кривая раскладывалась на несколько компонент. Было установлено, что двух компонент вполне достаточно для тщательного описания профиля, а увеличение числа компонент не ведет к повышению точности подгонки. Эти две компоненты соответствуют частицам графита и, непосредственно, углеродным нанотрубкам, из которых состоит образец. Проведенный анализ показал, что в наводороженных образцах меняется соотношение интенсивностей компонент дифракционного пика, а также их положение друг относительно друга (Таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Структурные характеристики исходных и наводороженных кУНТ.

Образец	Компонента 1		Компонента 2		Центр тяжести дифракционного пика, 2 θ , град	$\Delta d/d$, %
	Размер ячейки (с), Å	2 θ , град	Размер ячейки (с), Å	2 θ , град		
УНТ _{исх}	6,741 ±0,005	26,41	6,841 ±0,005	26,01	26,1	1±0.1
УНТ _{+водород}	6,774 ±0,005	26,31	6,968 ±0,005	25,74	25,9	1,6±0.05

В соответствии с уравнением Вульфа-Брегга, было рассчитано, что наблюдается увеличение межплоскостного пространства с 3.42 Å до 3.48 Å. Кроме того, наблюдается увеличение микронапряжений ($\Delta d/d$) на 60%. Как известно, данные микронапряжения связаны с дефектом структуры и присутствием интеркалированных элементов.

В недавней теоретической работе [143] авторами был сделан вывод о том, что наводороживание графена может привести к появлению нового материала - графана, и что в наводороженном графене чередующиеся атомы углерода будут вытягиваться из плоскости в противоположных направлениях в результате присоединения к ним атомов водорода. В этой связи, полученные результаты могут быть связаны со структурными изменениями, происходящими при наводороживании в конических стенках УНТ, образованных единичными графитовыми слоями.

5.3.2. Исследование проводящих свойств наводороженных образцов

Для измерения проводимости порошок из углеродных нанотрубок прессовался в таблетку, которая оставалась в пресс-форме под приложенным давлением в течение 6 часов для создания однородной структуры. Омические контакты к образцам были сделаны из 0.1 мм серебряной проволоки и закреплялись с помощью серебряной пасты. Температурные зависимости проводимости измерялись четырехзондовым методом ван дер Пау в интервале температур от 77 К до 300 К. Результаты измерения проводимости представлены на Рисунок 5.9.

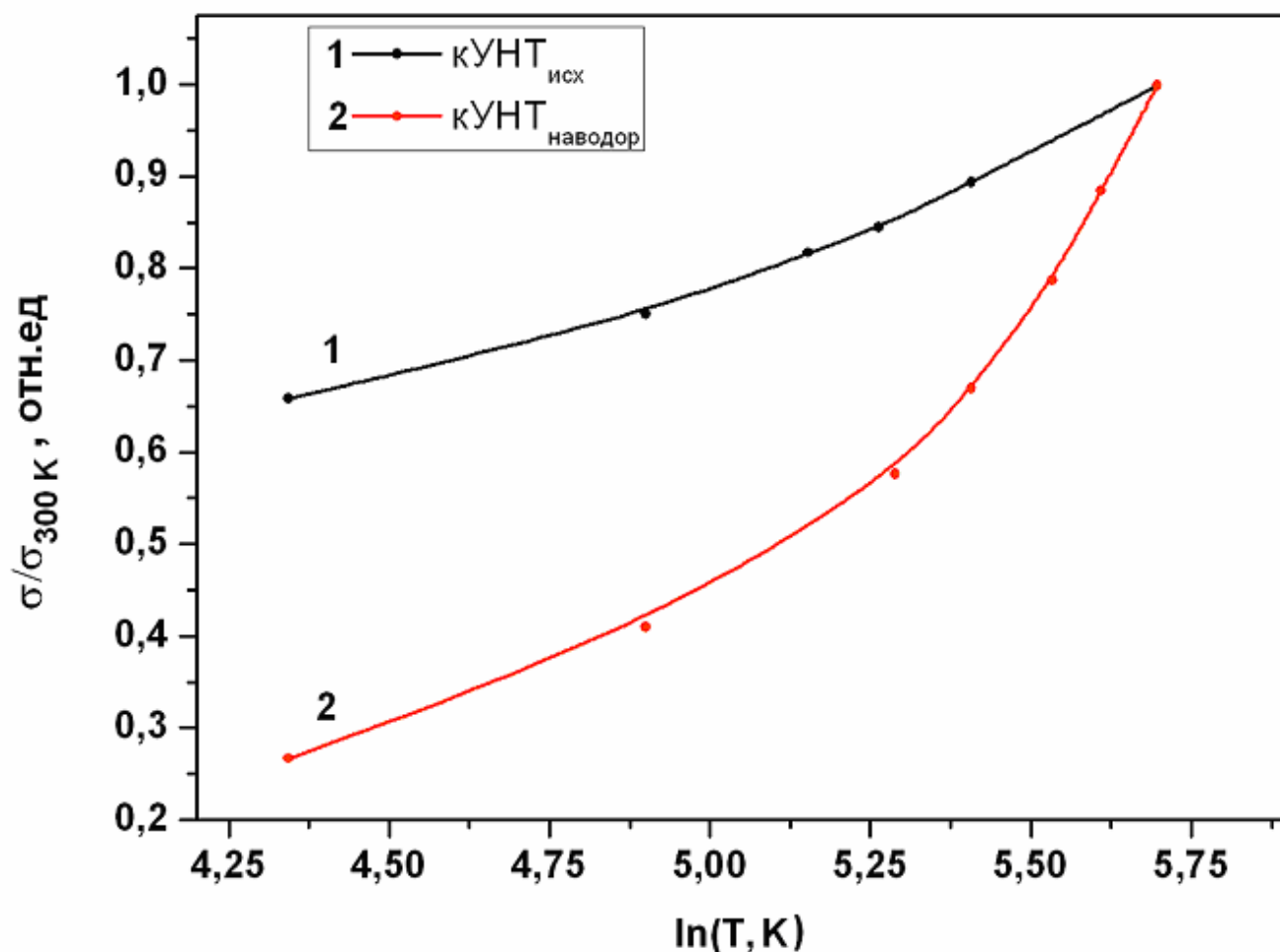


Рисунок 5.9 – Температурная зависимость проводимости конических углеродных нанотрубок. Здесь: кУНТ_{исх} – исходный образец, кУНТ_{наводор} – образец после электрохимического наводороживания, σ_{300} – проводимость при 300 К.

Как видно из рисунка, электрохимическое наводораживание приводит к снижению проводимости конических углеродных нанотрубок. Такое поведение может быть обусловлено уменьшением концентрации носителей тока в результате наводораживания. Можно предположить, что электрохимическая обработка приводит к интеркаляции водорода в межплоскостное пространство УНТ и к локализации водорода на углеродных π -связях листа графена с образованием химических C–H связей. Это, в свою очередь, приводит к переходу от sp^2 к sp^3 гибридизации зонной структуры графита и, соответственно, переходу металл-полупроводник-диэлектрик.

Температурные зависимости проводимости образцов подчиняются закону:

$$\sigma(T) = \sigma_1 + A \ln(T), \quad (5.5)$$

где σ_1 и A постоянные.

Такая зависимость проводимости характерна для двумерных проводников с локальным беспорядком. Известно, что электронная структура многослойных УНТ (диаметр > 20 нм, как и в нашем случае) подобна структуре двумерного графита [144]. Полученные результаты указывают на то, что наличие в системе водорода вносит вклад в проводимость систем на основе двумерных проводников с локальным беспорядком [145].

5.4. Выводы

Среди различных типов УНТ большое внимание привлекают конические УНТ. Характерной особенностью УНТ является то, что они имеют центральный канал, а стенки их построены из объединенных конических сегментов с открытыми концами. В данной работе проведены исследования электрохимического взаимодействия водорода с коническими УНТ. Впервые на конических УНТ получены кривые заряжения (сорбции) и разряжения (десорбции) водорода. Полученные результаты показывают, что сорбция

водорода на конических УНТ обратима. Разрядная емкость по водороду для конических УНТ составила 41.62 мАч/г, что соответствует 0.156 вес.% водорода. Рентгеноструктурным методом установлено, что электрохимическое наводороживание приводит к изменению профиля дифракционного пика ($2\theta = 26^\circ$), соответствующего межплоскостному расстоянию в УНТ. Полученные результаты указывают на структурные изменения, происходящие при наводороживании в конических стенках УНТ. Такие изменения в наводороженных образцах УНТ могут быть связаны с присоединением водорода к π -связям графитовых слоев. Проведены исследования электролитические наводороженных образцов конических УНТ методом комбинационного (романовского) рассеяния света. Было установлено, что в наводороженных образцах значительно уменьшается интенсивность спектральной линии комбинационного рассеяния света с $\nu = 2700 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходными, что обусловлено наличием в нанотрубках связанного водорода. Мы считаем, что изменение интенсивности данной линии связано с сорбцией водорода УНТ путем образования C–H связи и его возможной локализацией в межплоскостном пространстве УНТ на углеродных π -связях. Таким образом, в работе, впервые измерены температурные зависимости проводимости исходных и наводороженных образцов конических углеродных нанотрубок. Установлено, что электрохимическое наводороживание приводит к снижению проводимости конических углеродных нанотрубок. Такое поведение связывается с интеркаляцией водорода в межплоскостное пространство УНТ и взаимодействием его с π -связями углеродной плоскости с образованием химических C–H связей. Это, в свою очередь, приводит к переходу от sp^2 к sp^3 гибридизации зонной структуры графита и, соответственно, переходу металл-полупроводник-диэлектрик.

Результаты исследований, приведенные в пятой главе, опубликованы в [A5-A7], [A17-A31] и доложены на следующих конференциях: Всероссийская научно-практическая конференция «Физико-химические, биологические и медицинские аспекты нанотехнологий» (Астрахань, 2008); XI International Conference

«Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials», (Yalta, Ukraine, 2009); Всероссийская конференция «Безопасность при использовании наноматериалов и нанотехнологий» (Казань, 2009); Шестая Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики (Санкт-Петербург, 2010), 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (France, Nice, 2010); International Symposium «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications» (Moscow, 2010); V Международная молодежная научная конференция «Тинчуринские чтения» (Казань, 2010); Вторая Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для энергетики» (Москва, 2011); International Conference on Materials for Advanced Technologies (Singapore, 2011), Международная научно-техническая конференция «ИМТОМ» (Казань, 2013); 3-rd International conference «Nanomaterials: Application & Properties» (Crimea, Ukraine, 2013); 8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites (Dresden, Germany, 2014); Итоговая конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН (Казань, 2015).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты настоящей диссертации заключаются в следующем:

1. *In situ* методами мюонной спиновой спектроскопии и ЯМР исследован процесс диссоциации метанола на углерод-металлическом нанокompозите Vulcan XC-72/Pt-Ru. Обнаружен сигнал мюонного спинового резонанса (ALC-резонанс) от промежуточного продукта диссоциации метанола – формальдегида, и определено время его существования в данной системе. Методом ЯМР наблюдается линия протонного резонанса от водорода, образовавшегося в процессе диссоциации метанола. Таким образом, показано, что методы мюонной спиновой спектроскопии и ЯМР позволяют исследовать *in-situ* процессы разложения сложных молекулярных систем на поверхности катализаторов.
2. Синтезированы и исследованы электрокаталитические свойства композитов на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц, образующихся на поверхности УНТ в процессе синтеза. Обнаружено, что данные композиты работают как эффективные катализаторы окисления низкомолекулярных спиртов в щелочных средах.
3. Проведены исследования взаимодействия водорода с коническими углеродными нанотрубками. Получены гальваностатические кривые сорбции и десорбции водорода. Обнаружено увеличение межплоскостного расстояния в конических углеродных нанотрубках и изменение их проводящих свойств. Показано, что данные изменения структурных и электронных свойств конических углеродных нанотрубок обусловлены локализацией водорода на углеродных π -связях графеновых плоскостей.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке эффективных электродов топливных элементов, электрохимических конденсаторов нового поколения, а также представляют интерес при изучении взаимодействия водорода с другими углеродными наноструктурными материалами, изучении процессов электролитического интеркалирования

водорода в углеродные наноматрицы и закономерностей образования углерод-водородных связей.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

μ SR – мюонный метод исследования

ALC – avoided level crossing (мюонные исследования в продольном магнитном поле)

CVD – chemical vapor deposition (химическое осаждение из газовой фазы)

ppm – (parts per million) – миллионная доля

ВЭ – вспомогательный электрод

кУНТ – конические углеродные нанотрубки

КРС – комбинационное рассеяние света

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РЭ – рабочий электрод

РИТ – регулируемый источник тока

ТЭ – топливный элемент

УНС – углеродные наноструктуры

УНТ – углеродные нанотрубки

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЭС – электрод сравнения

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении автор работы выражает огромную благодарность научному руководителю Сулейманову Наилу Муратовичу за постановку задачи и научное руководство, сотрудникам группы роста кристаллов КФТИ КазНЦ РАН Куковицкому Евгению Филипповичу и Шустову Владимиру Алексеевичу за научное сотрудничество, приготовление образцов и исследования образцов методом рентгеновской дифракции, сотрудникам лаборатории физики и химии поверхности КФТИ КазНЦ РАН Зиганшиной Суфии Асхатовне и Бухараеву Анастасу Ахметовичу за помощь в проведении исследований каталитических свойств образцов и обсуждение результатов, сотруднику лаборатории быстропротекающих молекулярных процессов КФТИ КазНЦ РАН Курбатовой Надежде Васильевне за исследования образцов методом КРС. Автор также выражает благодарность сотруднику лаборатории физики перспективных материалов КФТИ КазНЦ РАН Валидову Айдару Азатовичу, заведующему кафедрой физики КГЭУ Матухину Вадиму Леонидовичу и доценту кафедры физики КГЭУ Сахратову Юрию Азатовичу за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carbon nanotubes with Pt-Ru catalyst for methanol fuel cell / E. Frackowiak, G. Lota, T. Cacciaguerra, F. Beguin // *Electrochem. Commun.* – 2006. – Vol. 8. – P. 129-132.
2. Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes / C. Wang, M. Waje, X. Wang, et al. // *Nano Letters.* – 2004. – Vol. 4, no. 2. – P. 345-348.
3. Carbon nanotube architectures as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells / W. Zhang, P. Sherrell, A.I. Minett, et al. // *Energy and Environmental science.* – 2010. – Vol. 3, no. 9. – P. 1286-1293.
4. Frackowiak, E. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors / E. Frackowiak, F. Beguin // *Carbon.* – 2001. – Vol. 39. – P. 937–950.
5. Pan, H. Carbon nanotubes for supercapacitor / H. Pan, J. Li, Y.P. Feng // *Nanoscale Res. Lett.* – 2010. – Vol. 5, no. 3. – P. 654-668.
6. Freestanding functionalized carbon nanotube-based electrode for solid-state asymmetric supercapacitors / X. Xiao, T. Lii, Z. Peng, et al. // *Nano Energy.* – 2014. – Vol. 6. – P. 1-9.
7. Hybrid materials for supercapacitor application / A. Malak, K. Fic, C. Vix-Guterl, E. Fracowiak // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – Vol. 14. – P. 811-816.
8. Тарасевич, М.Р. Топливные элементы прямого окисления спиртов / М.Р. Тарасевич, А.В. Кузов // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2010. – Т. 7, №87. – С. 86-108.
9. Abdel Rahim, M.A. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium / M.A. Abdel Rahim, R.M. Abdel Hameed, M.W. Khalil // *J. Power Sources.* – 2004. – Vol. 134. – P. 160-169.
10. Skowronski, J.M. Electrooxidation of methanol in alkaline solution on composite electrodes / J.M. Skowronski, A. Wazny // *Materials Science.* – 2006. – Vol. 24, no. 1. – P. 291-297.

11. Youngmi, Y. Electrocatalytic oxidation of ethanol on nanoporous Ni electrode in alkaline media / Y. Youngmi, U. Sunghyun, L. Jaeyoung // *Electrocatalysis*. – 2010. – Vol. 1, no. 2. – P. 104-107.
12. Determination of the DC electrical conductivity of multiwalled carbon nanotube films and graphene layers from noncontact time-domain terahertz measurements / E. Dadrasnia, H. Lamela, M.B. Kuppam, et al. // *Advances in Condensed Matter Physics*. – 2014. – Vol. 1. – P. 1-6.
13. Potential of nanocarbons and related substances as adsorbents and chemical storage materials for H₂, CO₂ and other gases / C.N.R. Rao, U. Maitra, K.S. Subrahmanyam, et al. // *Indian J. Chem.* – 2012. – Vol. 51A. – P. 15.
14. Mechanics of hydrogen storage in carbon nanotubes / Y.L. Chen, B. Liu, J. Wu, et al. // *J. of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2008. – Vol. 56. – P. 3224.
15. Krishnamurthy, G. Synthesis of carbon nanotubes and carbon spheres and study of their hydrogen storage property by electrochemical method / G. Krishnamurthy, R. Namitha, S. Agarwal // *Procedia Materials Science*. – 2014. – Vol. 5. – P. 1056.
16. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, et al. // *Science*. – 2009. – Vol. 323. – P. 610.
17. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
18. The wondrous world of carbon nanotubes (a review of current carbon nanotube technologies) / M. Daenen, R.D. de Fouw, B. Hamers, et al. // *Eindhoven Univ. of Technology*. – 2003. – P. 93.
19. Rakov, E.G. Methods for preparation of carbon nanotubes / E.G. Rakov // *Russ. Chem.* – 2000. – Vol. 69. – P. 35-52.
20. Kingston, C.T. Fabrication of carbon nanotubes / C.T. Kingston, B. Simard // *Anal. Lett.* – 2003. – Vol. 36. – P. 3119-3145.

21. Perspectives of single-wall carbon nanotube production in the arc discharge process / A.V. Krestinin, N.A. Kiselev, A.V. Raevskii, et al. // *Euras.Chem. Tech. J.* – 2003. – Vol. 5. – P. 7-18.
22. Guo, T. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization / T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess // *Chemical Physics Letters.* – 1995. – Vol. 243. – P. 49-54.
23. Carbon nanotubes: a solar approach / D. Lapalze, P. Bernier, W.K. Maser, et al. // *Carbon.* – 1998. – P. 685-688.
24. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide / P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 313. – P. 91-97.
25. Catalytic synthesis of carbon nanofibers / K.B.K. Teo, R. Singh, M. Chhowalla, W.I. Milne. // *In Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* / ed.H.S. Halwa. –Am. Sci. Pub., 2003. – P. 1-22.
26. Lowtemperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol / S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, et al. // *Chem.Phys.Lett.* – 2002. – Vol. 360. – P. 229-234.
27. Geng, J. Direct conversion of nickel stearate into carbon nanotubes or pure-phase metallic Ni nanoparticles encapsulated in polyhedral graphite cages / J. Geng, D. Jefferson, B. Johnson // *J. Mat. Chem.* – 2005. – Vol. 15. – P. 844-849.
28. Исследование влияния вида, размера, и концентрации частиц катализатора на образование углеродных нанотрубок при каталитическом пиролизе углеводородов / С.Ю. Царева, Е.В. Жариков, И.В. Аношкин, А.Н. Коваленко // *Электроника.* – 2003. – Т. 1. – С. 20-24.
29. Magnetic noise measurements using cross-correlated Hall sensor arrays / G. Jung, M. Ocio, Y. Paltiel, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 20. – P. 359.
30. Preparation of multiwalled carbon nanotubes by DC arc discharge under a nitrogen atmosphere / S. Cui, P. Scharff, C. Siegmund, et al. // *Carbon.* – 2002. – Vol. 411. – P. 1645-1687.

31. Vázquez, E. Microwave-assisted purification of HiPCO carbon nanotubes / E. Vázquez, V. Georgakilas, M. Prato // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 2308-2309.
32. Microwave digestion and acidic treatment procedures for the purification of multi-walled carbon nanotubes / C.-M. Chen, M. Chen, Y.-W. Peng, et al. // *Diamond & Related Materials.* – 2005. – Vol. 14. – P. 798-803.
33. Purification of multi-walled CNT through microwave heating of nitric acid in a closed vessel / F. Ko, C. Lee, C. Ko, T. Chu // *Carbon.* – 2005. – Vol. 43. – P. 727-733.
34. Кирикова, М.Н. Физико-химические свойства функционализированных многостенных углеродных нанотрубок : дисс... канд. хим. наук : 02.00.04 / Кирикова Марина Николаевна. – М., 2009. – 150 с.
35. Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes / E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset // *J. Mater. Chem.* – 2000. – Vol. 10. – P. 249-252.
36. Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography / E. Farkas, M.E. Anderson, Z.H. Chen, A.G. Rinzler // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 363, no. 1-2. – P. 111-116.
37. Zheng, B. CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst / B. Zheng, Y. Li, J. Liu // *Appl. Phys. A.* – 2002. – Vol. 74. – P. 345-348.
38. High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst / B. Louis, G. Gulino, R. Vieira, et al. // *Catalysis Today.* – 2005. – Vol. 102-103. – P. 23-28.
39. Catalytic materials based on aluminium hydroxide for the large scale production of bundles of multi-walled (MWNT) carbon nanotubes / H. Kathyayini, I. Willems, A. Fonseca, et al. // *Catalysis Commun.* – 2006. – Vol. 7. – P. 140-147.
40. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of hydrocarbons / F. Li, H.M. Cheng, Y.T. Xing, et al. // *Carbon.* – 2000. – Vol. 38. – P. 2041-2045.

41. Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method / C.-M. Chen, M. Chen, F.-C. Leu, et al. // *Diamond and Related Materials*. – 2004. – Vol. 13. – P. 1182-1186.
42. Аношкин, И.В. Химическое модифицирование и фракционирование тонких многослойных углеродных нанотрубок : дисс... канд. хим. наук : 02.00.04 / Аношкин Илья Викторович. – М., 2008. – 137 с.
43. Huang, W. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high temperature annealing / W. Huang, Y. Wang, F. Wei // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41. – P. 2585-2590.
44. Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures / R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E.C. Dickey // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39. – P. 1681-1687.
45. Purification of nanotubes / T. Ebbesen, A. Ajatan, H. Hiura, T. Tanigaki // *Nature*. – 1994. – Vol. 367. – P. 519-520.
46. Effect of purification treatment on adsorption characteristics of carbon nanotubes / M. Chen, H.-W. Yu, J.-H. Chen, H.-Sh. Koo // *Diamond & Related Materials*. – 2007. – Vol. 16. – P. 1110-1115.
47. Morishita, K. Scanning electron microscope observation of the purification behaviour of carbon nanotubes / K. Morishita, T. Takarada // *J. Mat. Science*. – 1999. – Vol. 34. – P. 1169-1174.
48. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing / S. Park, Y.C. Choi, K.S. Kim, D.C. Chung // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39. – P. 655-661.
49. Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide / M.R. Smith, S.W. Hedges, R. LaCount, et al. // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41. – P. 1221-1230.
50. Structural change of α -Carbon nanotube through annealing / H. Nishino, R. Nishida, K. Okimi, et al. // *Chem. Lett*. – 2004. – Vol. 33, no. 2. – P. 162-164.
51. Purification procedure of carbon nanotubes / L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, et al. // *Synthetic Metals*. – 1999. – Vol. 103. – P. 2492-2493.

52. High-yield purification process of single-walled carbon nanotubes / J. Moon, K. An, Y. Lee, et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105, no. 24. – P. 5677-5681.
53. Scarselli, M. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes / M. Scarselli, P. Castrucci, M. Crescenzi // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – Vol. 24. – P. 313202.
54. Hamada, N. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules / N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 68. – P.1579.
55. Wang, T. Chirality dependence of the thermal conductivity of carbon nanotubes / T. Wang, L. Sun, Wang Z. // *Nanotechnology.* – 2004. – Vol. 15. – P. 936-939.
56. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2006. – 140 с.
57. Ajayan, P.M. Nanometre-size tubes of carbon / P.M Ajayan, T.W. Ebbesen // *Rep. Prog. Phys.* – 1997. – Vol. 60. – P. 1025-1062.
58. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // *Успехи физ. наук.* – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401-438.
59. Bhushan, B. *Springer Handbook of Nanotechnology* / B. Bhushan // Springer. – 2004. – P. 39-90.
60. Carbon nanotubes from polyethylene precursors: structure and structural changes caused by thermal and chemical treatment revealed by HREM / A. Kiselev, J. Sloan, D.N. Zakharov, et al. // *Carbon.* – 1998. – Vol. 36. – P. 1149-1157.
61. Modeling of fishbone type carbon nanofibers: A theoretical study / Y.A. Zhu, Zh.J. Sui, T.J. Zhao, et al. // *Carbon.* – 2005. – Vol. 43. – P. 1694-1699.
62. Surface Structure of Untreated Parallel and Fishbone Carbon Nanofibres: An Infrared Study / T.G. Ros, J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger // *Chem.Phys.Chem.* – 2002. – Vol. 2. – P. 200-214.
63. Baker, R.T.K. Catalytic growth of carbon filaments / R.T.K. Baker // *Carbon.* – 1999. – Vol. 27. – P. 315-323.
64. Morphology and crystalline order in catalytic carbons / M. Audier, A. Oberlin, M. Oberlin, et al. // *Carbon, No.* – 1981. – Vol. 19. – P. 217-224.

65. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
66. Reich, S. Carbon nanotubes. Basic concepts and physical properties / S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. – Berlin: Wiley-VCH Verlag, 2003. – 218 pp.
67. McEuen, P.L. Electron transport in single-walled carbon nanotubes / P.L. McEuen, J.-Y. Park // MRS Bulletin. – 2004. – Vol. 29. – P. 272.
68. Yao, Z. Electrical transport through single-wall carbon nanotubes / Z. Yao, C. Dekker, P. Avouris. – Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. – P. 448.
69. Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀ / R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46. – P. 1804-1811.
70. Intercalation into carbon nanotubes / V.Z. Mordkovich, M. Baxendale, S. Yoshimura, R.P.H. Chang // Carbon. – 1996. – Vol. 34. – P. 1301-1303.
71. Korsun, O.M. Control of carbon nanotube electronic properties by lithium cation intercalation / O.M. Korsun, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – Vol. 5, no. 23. – P. 4129-4133.
72. Influences of both carbon supports and heat-treatment of supported catalyst on electrochemical oxidation of methanol / M. Uchida, Y. Aoyama, M. Tanabe // J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 8, no. 142. – P. 2572-2576.
73. High performance of low electrocatalysts loading on CNT directly grown on carbon cloth for DMFC / C.H. Wang, H.Y. Du, Y.T. Tsai, et al. // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 171. – P. 55-62.
74. Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation / Z. Cui, L. Changpeng, L. Jianhui, X. Wei // Electrochim. Acta. – 2008. – Vol. 53. – P. 7807.
75. Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation / Z.L. Liu, Yi. Xing, G. Bing, et al. // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 167. – P. 272-280.

76. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes / M. Carmo, V.A. Paganin, J.M. Rosolen, E.R. Gonzalez // *Journal of Power Sources*. – 2005. – Vol. 142. – P. 169-176.
77. Герасимов, Е.В. Платина на углеродных носителях – катализатор процессов в низкотемпературных топливных элементах / Е.В. Герасимов, Б.П. Тарасов // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2009. – Т. 8, № 76. – С. 25-37.
78. Preparation and performance of novel MEA with multi catalyst layer structure for PEFC by magnetron sputter deposition technique / C.-H. Wan, M.-T. Lin, Q.-H. Zhuang, C.-H. Lin // *Surface and Coating Technology*. – 2006. – Vol. 1-2, no. 201. – P. 214-222.
79. Sputter deposition of Pt nanoclusters and thin films on PEM fuel cell electrodes / M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, et al. // *Surface and Coating Technology*. – 2005. – Vol. 200. – P. 1325-1329.
80. Микро и нанотехнологии для портативных топливных элементов / А.Г. Забродский, С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, и др. // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – Т. 2. – С. 54-59.
81. Sepulveda-Escribano, A. Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties / A. Sepulveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodriguez-Reinoso // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 173. – P. 247-257.
82. Active area and particle size of Pt particles synthesized from $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ on a carbon support / Y. Verde, G. Alonso-Nuñez, M. Miki-Yoshida, et al. // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 107-108. – P. 826-830.
83. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell / F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, et al. // *J. Appl. Electrochem*. – 2004. – Vol. 34. – P.439-446.
84. Relationship among the physicochemical properties, electrocatalytic performance and kinetics of carbon supported Pt catalyst for ethanol oxidation /

- Z.-H. Teng, Y.-J. Wang, B. Wu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol. 84. – P. 400-407.
85. Preparation of Pt nanoparticles on carbon nanotubes and graphite nanofibers via selfregulated reduction / C.-L. Lee, Y.-C. Ju, P.-T. Chou, et al. // *Electrochem. Commun.* – 2005. – Vol. 4, no. 7. – P. 453-458.
86. Highly dispersed Pt catalysts on singlewalled carbon nanotubes and their role in methanol oxidation / A. Kongkanand, K. Vinodgopal, S. Kuwabata, P.V. Kamat // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 16185-16189.
87. Симунин, М.М. Разработка и исследование технологических основ создания углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола : дисс... канд. техн. наук : 05.27.06 / Симунин Михаил Максимович. – М., 2009. – 137 с.
88. Wu, G. Remarkable support effect of SWNTs in Pt catalyst for methanol electrooxidation / G. Wu, Y.-Sh. Chen, B.-Q Xu // *Electrochem. Comm.* – 2005. – Vol. 7. – P. 1237-1243.
89. Microwave synthesis of polymer-embedded Pt–Ru catalyst for direct methanol fuel cell / F. Benseba, A.A. Farah, D.S. Wang, et al. // *J Phys Chem B*. – 2005. – Vol. 109. – P. 15339-15344.
90. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
91. Bonnemann, H. Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications / H. Bonnemann, R. M. Richards // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – P. 2455-2480.
92. Сергеев, Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии / Г.Б. Сергеев // *Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*. –2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 22-29.
93. Heiz, U. Fundamental aspects of catalysis on supported metal clusters / U. Heiz, E.L. Bullock // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol. 14. – P. 564-577.
94. Лебедев, Д.В. Получение и исследование металлических наночастиц на поверхности высокоориентированного пиролитического графита и диоксида кремния методами сканирующей зондовоймикроскопии : дисс...

канд. физ.-мат. наук : 01.04.17 / Лебедев Денис Владимирович. – Казань, 2012. – 121 с.

95. Long term performance study of a direct methanol fuel cell fed with alcohol blends / T.J. Leo, A.R. Miguel, E. Navarro, E. Mora // *Energies*. – 2013. – Vol. 6. – P. 282-293.
96. Andreadis, G.M. A model-based parametric analysis of a direct ethanol polymer electrolyte membrane fuel cell performance / G.M. Andreadis, A.K.M. Podias, P.E. Tsiakaras // *J. Power Sources*. – 2009. – Vol. 194. – P. 397-407.
97. Leon, A. *Hydrogen Technology: Mobile and Portable Applications* / A. Leon. – Berlin: Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 2008. – 688 p.
98. In situ muSR and NMR investigation of methanol dissociation on carbon-supported nanoscaled Pt-Ru catalyst / N.M. Suleimanov, S.M. Khantimerov, R. Scheuermann, et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 17. – P. 2115-2121.
99. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells / K.-Yu. Chan, J. Ding, J. Ren, et al. // *J. Mat.Chem.* – 2004. – Vol. 14. – P. 505-516.
100. Watanabe, M. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms / M. Watanabe, S. Motoo // *J. Electroanal. Chem.* – 1975. – Vol. 60. – P. 267-277.
101. Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys / H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 617-625.
102. CO adsorption and oxidation on Pt and Pt-Ru alloys: dependence on substrate composition / R. Ianniello, V.M. Schmidt, U. Stimming, et al. // *Electrochimica Acta*. – 1994. – Vol. 39. – P. 1863-1869.
103. Simple and low-cost preparation method for highly dispersed PtRu/C catalysts / B. Yang, Q.Y. Lu, Y. Wang, et al. // *Chem. Mater.* – 2003. – Vol. 15. – P. 3552-3557.

104. Porous carbon supports prepared by ultrasonic spray pyrolysis for direct methanol fuel cell electrodes / J.H. Bang, K. Han, S.E. Skrabalac, et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – P. 10959-10964.
105. Electrooxidation of ethanol on carbon nanotubes–nickel nanoparticles composites in alkaline media / N.M. Suleimanov, S.M. Khantimerov, E.F. Kukovitsky, V.L. Matukhin, et al. // *J. Solid State Electrochemistry.* – 2008. – Vol. 12. – P. 1021-1023.
106. Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation / C. Xu, Y. Hu, J. Rong, et al. // *Electrochemistry Communications.* – 2007. – Vol. 9. – P. 2009-2012.
107. Jin, G.-P. Electrodeposition of nickel nanoparticles on functional MWCNT surfaces for ethanol oxidation / G.-P. Jin, Y.-F. Ding, P.-P. Zhehg. // *Journal of Power Sources.* – 2007. – Vol. 166. – P. 80-86.
108. Ren, L. Self-assembled free-standing three-dimensional nickel nanoparticle/graphene aerogel for direct ethanol fuel cells / L. Ren, K.S. Hui, K.N. Hui // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – Vol. 1. – P. 5689.
109. Fleischmann, M. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution / M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher // *J. Electroanal. Chem.* – 1975. – Vol. 31. – P. 39-45.
110. El-Shafei, A.A. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium / A.A. El-Shafei // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – Vol. 471. – P. 89-95.
111. Roy, P.S. The size-dependent anode-catalytic activity of nickel-supported palladium nanoparticles for ethanol alkaline fuel cells / P.S. Roy, J. Bagchia, S.K. Bhattacharya // *Catal. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 2. – P. 2302-2310.
112. Infrared spectral comparison of electrochemical carbon monoxide adlayers formed by direct chemisorption and methanol dissociation on carbon-supported platinum nanoparticles / S. Park, Y.Y. Tong, A. Wieckowski, M.J. Weaver // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18. – P. 3233-3240.

113. Size effects of platinum particles on the electrooxidation of methanol in an aqueous solution of HClO_4 / Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto, Y. Murakami // *Electrochemistry Communications*. – 2000. – Vol. 2. – P. 671-674.
114. Electroless synthesis of nanostructured nickel and nickelboron tubes and their performance as unsupported ethanol electrooxidation catalysts / F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaser // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Vol. 222. – P. 243-252.
115. Wang, Q. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores / Q. Wang, K. Johnson // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110. – P. 577-586.
116. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191-1231.
117. Тарасов, Б.П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства / Б.П.Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 150-166.
118. Zhou, L. Studies on the mechanism and capacity of hydrogen uptake by physisorption-based materials / L. Zhou, Y. Zhou, Y. Sun // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2006. – Vol. 31. – P. 259-264.
119. Darkrim, F.L. Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes / F.L. Darkrim, P. Malbrunot, G.P. Tartaglia // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2002. – Vol. 27. – P. 193-202.
120. Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials / C. Nutzenadel, A. Zuttel, D. Chartouni, L. Schlapbach // *Electrochem Solid-State Lett.* – 1999. – Vol. 2. – P. 30-32.
121. Measuring hydrogen storage capacity of carbon nanotubes by high-pressure microbalance / W. Pan, X. Zhang, S. Li, et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2005. – Vol. 30. – P. 719-722.
122. High H_2 uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures / P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan // *Science*. – 1999. – Vol. 285. – P. 91-93.

123. Investigation of electrochemically hydrogenated carbon nanotubes / S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov, E.F. Kukovitsky, et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – P. 1236-1238.
124. Effect of electrochemical treatment on structural properties of conical carbon nanotubes / S.M. Khantimerov, V.A. Shustov, N.V. Kurbatova, et al. // *Applied Physics A*. – 2013. – Vol. 113. – P.597-602.
125. Matsuo, Y. Electrochemical lithiation of carbon prepared from pyrolysis of graphite oxide / Y. Matsuo, Y.J. Sugie // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – Vol. 144. – P. 2011-2014.
126. Rietveld texture analysis from diffraction images / L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, et al. // *Z. Kristallogr.* – 2007. – Vol. 26. – P. 125-130.
127. Gatteschia, D. Molecular magnets and magnetic nanoparticles: new opportunities for μ SR investigations / D. Gatteschia, P. Carrettab, A. Lascialfarib // *Eighth Int.Conf. on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance μ SR'99*. – 2000. – P.94-105.
128. Reid, I.D. Surface-adsorbed free radicals observed by positive-muon avoided-level-crossing resonance / I.D. Reid, T. Azuma, E. Roduner // *Nature*. – 1990. – Vol. 345. – P. 328-330.
129. Positive Muons and Muonium in Matter / J.H. Brewer, K.M. Crowe, F.N. Gygax, A. Schenck // *In: Muon physics* / Ed. by Hughes V.M., Wu C.S. – New York: Academic Press, 1975. – 315 p.
130. Carbon nanotubes of polyethylene / E.F. Kukovitsky, L.A. Chernozatonsky, S.G. L'vov, N.N. Mel'nik // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 266. – P. 323.
131. Абрагам, А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. – 467-563 с.
132. Shen K. ^1H and ^2H NMR of Hydrogen Adsorption on Carbon Nanotubes / K. Shen, T. Pietra // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 9937-9942.
133. CNT-network modified Ni nanostructured arrays for high performance non-enzymatic glucose sensors / J. Zhu, J. Jiang, J. Liu, et al. // *RSC Adv*. – 2011. – Vol. 1. – P. 1020-1025.

134. Pfeifer, H. NMR of Solid Surfaces / H. Pfeifer. – Berlin: Springer-Verlag, 1994. – 215 p.
135. Taraszewska J. Electrocatalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode modified by nickel hydroxide formed by ex situ chemical precipitation / J. Taraszewska, G. Roslonek // J. Electroanal. Chem. – 1994. – Vol. 364. – P. 209-215.
136. Chen, J. Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on MnO₂/MWNTs nanocomposite / J. Chen, W.D. Zhang, J.S. Ye // Electrochem. Commun. – 2008. – Vol. 10. – P. 1268.
137. Hydrogenation of Single-Walled Carbon Nanotubes / A. Nikitin, H. Ogasawara, D. Mann, et al. // PRL. – 2005. – Vol. 95. – P. 225507.
138. Electrochemical characterization of carbon nanotubes for hydrogen storage / I. Lombardi, M. Bestetti, C. Mazzocchia, et al. // Electrochem. Solid State Lett. – 2004. – Vol. 7. – P. 115-118.
139. Belin, T. Characterization methods of carbon nanotubes: a review / T. Belin, F. Epron// Materials Science and Engineering B. – 2005. – Vol. 119. – P. 105-118.
140. Удовицкий, В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок / В.Г. Удовицкий // Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 4. – С. 351-373.
141. Kavan, L. Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures / L. Kavan, L. Dunsch // Chem.Phys.Chem. – 2007. – Vol. 8. – P. 974-998.
142. Roco, M.C. Nanotechnology research directions / M.C. Roco, R.S. Williams. – Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2000. – 360 pp.
143. Sofo, J.O. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon / J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P.1534011-1534014.
144. Kotosonov, A.S. Magnetic properties of boron-doped carbon nanotubes / A.S. Kotosonov, D.V. Shilo // Mol. Materials. – 2000. – V. 13, no. 1-4. – P. 113-116.

145. Altshuler, B.L. Interaction Effects in Disordered Fermi Systems in Two Dimensions / B.L. Altshuler, A.G. Aronov, P.A. Lee // Phys. Rev. Lett. – 1980. – Vol. 44. – P.1288-1291.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [A1]. In situ muSR and NMR investigation of methanol dissociation on carbon-supported nanoscaled Pt-Ru catalyst [Текст] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, R. Scheuermann, et al. // J. Solid State Electrochem. – 2013. – Vol. 17. – P. 2115-2121.
- [A2]. Fuel Cell Electrodes Based on Carbon Nanotube/Metallic Nanoparticles Hybrids Formed on Porous Stainless Steel Pellets [Text] / **S.M. Khantimerov**, E.F. Kukovitsky, N.A. Sainov, N.M. Suleimanov // Inter. J. Chem. Eng. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1-4.
- [A3]. Применение углеродных наноструктурных материалов в топливных элементах [Текст] / Н.М.Сулейманов, В.Л. Матухин, Е.Ф. Куковицкий, **С.М. Хантимеров** // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – №. 6. – С. 89-90.
- [A4]. Electrooxidation of ethanol on carbon nanotube-nickel nanoparticles composites in alkaline media [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, E.F. Kukovitsky, V.L. Matukhin // J. Solid State Electrochem. – 2008. – Vol. 12. – P. 1021-1023.
- [A5]. Effect of electrochemical treatment on structural properties of conical carbon nanotubes [Text] / **S.M. Khantimerov**, V.A. Shustov, N.V.Kurbatova, et al. // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. – 2013. – Vol. 113. – P. 597-602.
- [A6]. Investigation of electrochemically hydrogenated carbon nanotubes [Текст] / **S.M. Khantimerov**, N.M. Suleimanov, E.F. Kukovitsky, et. al. // Inter. J. Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 1236-1238.
- [A7]. Нанотехнологии в энергетике [Текст] / Ю.Я. Петрушенко, В.Л. Матухин, **С.М. Хантимеров** и др. // Энергетика Татарстана. – 2011. – № 1.– С. 16-24.
- [A8]. Methanol-to-hydrogen decomposition and electrochemical hydrogen absorption in carbon nanostructures [Text] / N. Suleimanov, **S. Khantimerov**, E. Kukovitsky, et al. // Materials for advanced technologies: Book of abstracts of the International Conference, Singapore, 28 June - 03 July 2009. – Singapore, 2009. – P. 25.
- [A9]. In situ muSR and NMR investigations of methanol dissociation on carbon supported nanoscaled catalysts [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, R. Scheuermann, et al. // Chemical and Process Engineering: Proceedings of 18-th

International Congress, Prague, Czech Republic, 24-28 August 2008. – Prague, 2008. – P. 665.

[A10]. Methanol (ethanol) to hydrogen decomposition on carbon-metal nanostructured composites [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, E.F. Kukovitsky, et al. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Conference messages of XI International Conference, Yalta, Ukraine, 25 – 31 August 2009. – Kiev, 2009. – P. 706-707.

[A11]. **Хантимеров, С.М.** Исследование каталитических свойств композитов на основе углеродных нанотрубок и наночастиц никеля и их использование в качестве электродов топливных элементов [Текст] / С.М. Хантимеров, С.А. Зиганшина // Итоговая конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН: Сборник материалов, Казань, Россия, 23 марта 2006. – Казань: КФТИ КазНЦ РАН, 2006. – С. 59-62.

[A12]. **Хантимеров, С.М.** Электроокисление этанола на углерод-никелевых нанокompозитах в щелочной среде [Текст] / С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов, Е.Ф. Куковицкий // Ежегодник КФТИ КазНЦ РАН. – Казань: КФТИ КазНЦ РАН, 2007. – С. 113-115.

[A13]. Сулейманов, Н.М. Топливные элементы на углеродных нанотрубках [Текст] / Н.М. Сулейманов, Е.Ф. Куковицкий, **С.М. Хантимеров**, В.Л. Матухин // Нанотехнологии в электронике, энергетике, экологии и медицине: Материалы 11-го международного семинара, Санкт-Петербург, Россия, 19-23 ноября 2007. – Санкт-Петербург, 2007. – С. 70.

[A14]. **Хантимеров, С.М.** Электроокисление этанола на углерод-никелевых нанокompозитах в щелочной среде [Текст] / С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов, Е.Ф. Куковицкий, В.Л. Матухин // Физические проблемы водородной энергетики: Тезисы докладов Четвертой Российской конференции, Санкт-Петербург, Россия, 26-28 ноября 2007. – Санкт-Петербург, 2007. – С. 130-131.

[A15]. Suleimanov, N.M. The use of carbon nanostructured materials for fuel cells [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, E.F. Kukovitsky, V.L. Matukhin //

Materials for Advanced Technologies: Book of abstracts of the International Conference, Singapore, 1-6 July 2007. – Singapore, 2007. – P. 27.

[A16]. Сулейманов, Н.М. Применение углерод-металлических нанокompозитов для топливных элементов [Текст] / Н.М. Сулейманов, В.Л. Матухин, Е.Ф. Куковицкий, **С.М. Хантимеров** // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Материалы VII международной научной конференции, Кисловодск, Россия, 17-22 сент. 2007. – Кисловодск, 2007. – С. 218.

[A17]. **Хантимеров, С.М.** Углеродные наноструктурные материалы для водородной энергетики [Текст] / С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов, Е.Ф. Куковицкий // Физико-химические, биологические и медицинские аспекты нанотехнологий: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, Астрахань, Россия, 22-24 сент. 2008. – Астрахань: Астрах. ун-т, 2008. – С. 43-44.

[A18]. Сулейманов, Н.М. Углеродные нанотрубки как среды для хранения водорода и электрохимических преобразований [Текст] / Н.М. Сулейманов, **С.М. Хантимеров** // Безопасность при использовании наноматериалов и нанотехнологий: Материалы всероссийской конференции, Казань, Россия, 29-30 апр. 2009. – Казань, 2009. – С. 22.

[A19]. **Хантимеров, С.М.** Хранение водорода в углеродных наноструктурных материалах [Текст] / С.М. Хантимеров, Ю.А. Сахратов // Тинчуринские чтения: Материалы V Международной молодежной научной конференции, Казань, Россия, 28-29 апр. 2010. – Казань: Изд-во Казан. гос. энерг. ун-та, 2010. – С. 26.

[A20]. Electrochemical study of conic carbon nanotubes as hydrogen storage systems [Text] / **S. Khantimerov**, N. Suleimanov, E. Kukovitsky, et al. // Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications: Book of abstracts of the International Symposium, Moscow, Russia, 19-23 July 2010. – Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2010. – P. 390.

[A21]. Hydrogen storage properties of conic carbon nanotubes [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, E.F. Kukovitsky, et. al. // Electrochemistry from

Biology to Physics: Proceedings of the 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, France, 26 Sept. - 1 Oct. 2010. – Nice, 2010. – P. 129.

[A22]. Электрохимическое исследование многослойных углеродных нанотрубок как систем для хранения водорода [Текст] / **С.М. Хантимеров**, Н.М. Сулейманов, Е.Ф. Куковицкий и др. // Физические проблемы водородной энергетики: тезисы докладов Шестой российской конференции, Санкт-Петербург, 22-24 ноября 2010. – СПб., 2010. – С. 28-29.

[A23]. Изучение углеродных нанотрубок, гидрированных электрохимическим методом [Электронный ресурс] / **С.М. Хантимеров**, М.Г. Севастьянов, Ю.А. Сахратов и др. // Функциональные наноматериалы для энергетики: Вторая всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых, Москва, Россия, 26-28 апр. 2011. – Москва, 2010. – (CD-ROM).

[A24]. Исследование влияния электрохимической обработки на структурные свойства углеродных нанотрубок [Текст] / **С.М. Хантимеров**, Е.Ф. Куковицкий, В.А. Шустов и др. // Ежегодник КФТИ КазНЦ РАН. – Казань: Изд-во КФТИ КазНЦ РАН, 2011. – С. 68-73.

[A25]. Conic carbon nanotubes as medium for hydrogen storage [Text] / N. Suleimanov, **S. Khantimerov**, E. Kukovitsky, et al. // Materials for advanced technologies: Book of abstracts of the International Conference, Singapore, 1-6 July 2011. – Singapore, 2011. – P. 141.

[A26]. New materials based on carbon-metal nanocomposites for supercapacitor application [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, I.A. Faizrahmanov, et al. // Nanomaterials: Application & Properties '2013: Proceedings of the 3-rd International conference, Crimea, Ukraine, 16-21 Sept. 2013. – Sumy State University Publishing, 2013. – P. 04NEA08:1-2.

[A27]. Investigation of electrochemically hydrogenated carbon nanotubes [Text] / **S.M. Khantimerov**, **N.M. Suleimanov**, **E.F. Kukovitsky**, et al. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Conference messages of XI International Conference, Yalta, Ukraine, 25 – 31 August 2009. – Kiev, 2009. – P. 620-621.

- [A28]. Севастьянов, М.Г. Экранирующие материалы на основе углеродных наноструктур с регулируемыми электрофизическими свойствами [Текст] / М.Г. Севастьянов, **С.М. Хантимеров**, Н.М. Сулейманов // Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы: Материалы международной научно-технической конференции, Казань, Россия, 11-13 сент. 2013. – Казань, 2014. – С. 256-258.
- [A29]. **Хантимеров, С.М.** Системы накопления, преобразования и выработки энергии на основе наноструктурных композитных материалов [Текст] / С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов, В.Л. Матухин // В кн.: Наноматериалы и нанотехнологии в энергетике / под ред. Э.В. Шамсутдинова и О.С. Зуевой. – Казань: КГЭУ, 2014. – С. 110-129.
- [A30]. **Khantimerov, S.M.** Electromagnetic interference shielding effect of modified carbon nanotubes/polymer composites [Text] / S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // Nanostructured Polymers and Nanocomposites: Book of abstracts of the 8th ECNP International Conference, Dresden, Germany, 16-19 Sept. 2014. – Dresden, 2014. – P.114.
- [A31]. **Хантимеров, С.М.** Интеркаляция и модификация структурных и электрофизических свойств углеродных нанотрубок [Текст] / С.М. Хантимеров, Д.Р. Абдуллин // Итоговая конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН: Сборник материалов, Казань, Россия, 24 марта 2015. – Казань: КФТИ КазНЦ РАН, 2015. – С. 9-12.