

На правах рукописи

Коцарева Клара Викторовна

**СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОСИСТЕМ НА
ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ОКСИДОВ Ni, Co, Mo, W и Si**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Специальность 02.00.01

Неорганическая химия

Москва 2017

Работа выполнена в лаборатории функциональной керамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук
Трусова Елена Алексеевна
с.н.с., лаборатория функциональной керамики, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН

Официальные оппоненты: чл.-корр. РАН, доктор химических наук
Гудилин Евгений Алексеевич,
заместитель декана факультета наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова

доктор химических наук Буслаева Елена Юрьевна, в.н.с. лаборатории химии обменных кластеров, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»

Защита диссертации состоится « 25 » января _____ 2018 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.04 ИМЕТ РАН по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, БКЗ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.060.04
кандидат геолого-минералогических наук

С.Н. Ивичева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Композиты на основе графена и наноструктурированных оксидов Co, Mo, Ni и W являются перспективными высоковольтными исходными для создания новых материалов широкого спектра применения: анодов Li-батарей, (фото)катализаторов, суперконденсаторов, транзисторов, сенсорных материалов, солнечных батарей, топливных элементов, электрохромных устройств. Однако большой объем публикаций, посвященных графену и композитам на его основе, практически не сфокусирован на исследовании особенностей процессов формирования гибридных структур, знание которых необходимо для создания технологических подходов. Поэтому закономерности в ряду «условия синтеза – структура – физико-химические свойства» для этого вида наноматериалов остаются слабо изученными, что делает необходимым поиск новых подходов к синтезу композитных структур, позволяющих получать их количественно с высокой воспроизводимостью по структурным и физико-химическим параметрам.

Цель работы заключалась в создании способа синтеза и исследовании химических особенностей гибридных наноструктур на основе графена и оксидов Co, Mo, Ni, W и Si. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- 1) разработать золь-гель метод синтеза нанопорошков CoO_x , MoO_3 , NiO и WO_3 и бинарных композитов на их основе с использованием в качестве стабилизаторов золь (Стаб) тетраэтиламмоний гидроксида (ТЭАГ), N,N-диметилоктиламина (ДМОА) и гексаметилентетрамина (ГМТА), а также ацетилацетона (AcAc) – как комплексообразователя;
- 2) установить влияние природы источника металла, мольного отношения Стаб/металл и режима прокаливания на фазовый состав, морфологию и физико-химические свойства разработанных нанопорошков;
- 3) разработать метод получения 2D- и 3D-графеновых наночастиц с помощью ультразвуковой (УЗ) эксфолиации синтетического графита в кислой среде с использованием ДМОА в качестве стабилизатора микросуспензии;
- 4) разработать способ синтеза гибридных наноструктур, состоящих из графена и оксидов Co, Mo, Ni и W, путем сочетания золь-гель метода и приемов сонохимии;
- 5) синтезировать гибридные структуры на основе наноразмерного SiO_2 и графена;

б) исследовать фазовый состав, морфологию и характер взаимодействия компонентов в синтезированных гибридных наноструктурах с привлечением комплекса инструментальных методов: ПЭМ и ПЭМВР, СЭМ, рентгеновской дифракции, УФ-, ИК- и КРС-спектроскопии, элементного анализа.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем: разработан с использованием ТЭАГ, ДМОА, ГМТА золь-гель синтез наночастиц оксидов Co, Mo, Ni и W с размерами кристаллитов от 10 нм (1); установлены оптимальные условия для достижения максимальной дисперсности оксидов (10-30 нм): мольное отношение Стаб/металл в реакционной смеси, равное 2 (6 для WO₃), и сжатый режим термообработки (за исключением Co₃O₄) (2); впервые предложен способ фиксации графеновых листов на границе ДМОА-вода в кислой среде (3); разработан и химически обоснован способ получения гибридных наноструктур на основе графена и оксидов Co, Mo, Ni, W и Si путем сочетания золь-гель метода и ультразвукового воздействия на синтетический графит (4); установлено, что при синтезе предложенным способом графеновые листы играют двоякую роль: структурообразующего агента (темплата) в ходе гелеобразования и текстурирующего компонента при последующем формировании гибридных наноструктур (5).

Практическая ценность и теоретическая значимость работы.

Все полученные результаты являются оригинальными. Предложенный способ синтеза в «мягких» условиях с использованием ДМОА наночастиц оксидов Co, Ni, Mo и W, а также бинарных оксид-оксидных композитов и графен-металлоксидных гибридных наноструктур на их основе является научной основой для создания физико-химического подхода к созданию инновационной технологии наноматериалов, включающей приемы молекулярного дизайна. Разработанный способ позволяет направленно синтезировать гибридные (нано)частицы с определенным типом упаковки структурных элементов. Анализ физико-химических характеристик, полученных первых модельных гибридных наноструктур и бинарных металлоксидных композитов, позволяет предположить высокий потенциал их применения при создании функциональных наноматериалов широкого спектра применения. В совокупности полученные результаты открывают возможности создания экологически приемлемой экономической технологии, адаптируемой к условиям отечественного производства.

На защиту выносятся: модифицированный золь-гель синтез наночастиц оксидов Co, Ni, Mo, W и бинарных композитов на их основе (1); закономерности влияния природы источника металла и стабилизатора золя, мольного отношения компонентов реакционной смеси, режима термообработки на морфологию и фазовый состав синтезированных наночастиц (2); способ фиксации графеновых листов на границе ДМОА-вода при величине рН среды, равной 3 (3); способ получения графеновых композитов на основе наноструктурированных оксидов Co, Mo, Ni, W и Si в «мягких» условиях путем сочетания золь-гель метода и ультразвуковой эксфолиации синтетического графита (4).

Апробация работы. Полученные результаты доложены автором на IX-XI Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» ИМЕТ РАН, 2012-2014 гг. (Москва), на конференциях «Nanomeeting-2011» и «Nanomeeting-2013» (Минск), на 15-м международном конгрессе по катализу (Мюнхен) 2012 г., на 13-м международном керамическом конгрессе 2014 г. (Италия), на XII международной конференции по наноматериалам NANO2014 (Москва), на конференциях Золь-гель 2014 (Суздаль) и CARBON 2015 (Ю. Корея), на 18-й конференции по золь-гель технологии (Япония) 2015 г., на 10-й международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк) 2016 г., на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург) 2016 г., на Всероссийских конференциях «Графен: молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2015 и 2017 гг.) и др. (всего 29 тезисов). Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН при поддержке РФФИ: гранты №№ 13-03-00350_a, 14-02-00517_a и 14-03-31007 мол_a.

Публикации и личный вклад автора. Основное содержание работы изложено в 38 научных публикациях, 3 из которых – статьи в журналах из списка ВАК, 4 – в международных журналах и сериальных изданиях. Автор лично синтезировала все разработанные порошки, принимала участие в интерпретации результатов инструментального исследования синтезированных объектов, ею сделано 13 устных презентаций на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 217 ссылок. Диссертация изложена на 217 страницах, включает 14 таблиц, 10 схем, 166 рисунков и 3 приложения.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Е.А. Трусовой, заведующему лабораторией функциональной керамики ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. Белоусову В.В., кандидатам химических наук Е.В. Шелехову, С.В. Куцеву, С.В. Писареву, А.Н. Кириченко, С.С. Абрамчуку, д.х.н. Г.Н. Бондаренко, к.т.н. А.А. Ашмарину, к.ф.-м.н. И.А. Пережогину, к.т.н. И.Ю. Сапронову, к.х.н. А.С. Галкину, к.т.н. А. Алпатову и д.х.н. В.М. Когану за проведение инструментального анализа синтезированных систем, к.х.н. А.А. Фадеевой (Хрущёвой) и к.х.н. К.В. Вохминцеву за каждодневную товарищескую поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели исследования, научная новизна и практическая значимость результатов.

В главе 1 представлен анализ публикаций (1998-2016 гг.) по синтезу нанопорошков оксидов Co, Ni, Mo W и графеновых композитов на их основе с разными соотношениями компонентов, которые являются актуальными полупродуктами для создания новых материалов широкого спектра применения: анодов Li-батарей, (фото)катализаторов, суперконденсаторов, транзисторов, сенсоров, солнечных батарей, топливных элементов, электрохромных устройств. Проанализировано влияние состава реакционной смеси, природы прекурсоров и условий синтеза, а также режима прокаливания на структуру и фазовую чистоту порошков. Основное внимание уделено процессам формирования гибридных структур, знание которых является необходимым для создания технологических подходов. На основании результатов анализа публикаций обоснована постановка задачи, сформулированы актуальность и цели исследования.

В главе 2 описаны синтезы нанопорошков оксидов Co, Ni, Mo и W золь-гель методом, отличающимся использованием низкомолекулярных органических Стаб: ГМТА, ДМОА, ТЭАГ. В качестве источников металлов (Me) использовали неорганические соли в виде 0,014-0,400 М растворов в деионизованной воде. Величина мольного отношения Стаб/Me составляла 0,3÷6,0. АсАс использовали в качестве комплексообразователя. Термообработку золь проводили при 500°C в

течение 1 ч, используя два графика повышения температуры (Рис. 1). В режиме 1 общая продолжительность термообработки составляла 6 ч, в режиме 2 – 4½ ч.

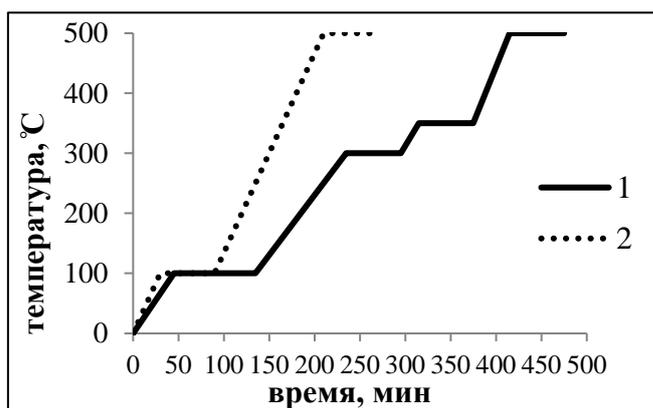


Рис. 1. Режимы прокаливании

Суспензию графена получали ультразвуковой эксфолиацией синтетического графита (НПО «УНИХИМТЕК») с размером частиц 600-800 мкм в эмульсии ДМОА-вода, изменяя продолжительность обработки от 15 мин. до 10 ч и pH среды от 3 до 10. Полученную суспензию отделяли от

непрореагировавшего графита декантацией после седиментации в течение 12 ч.

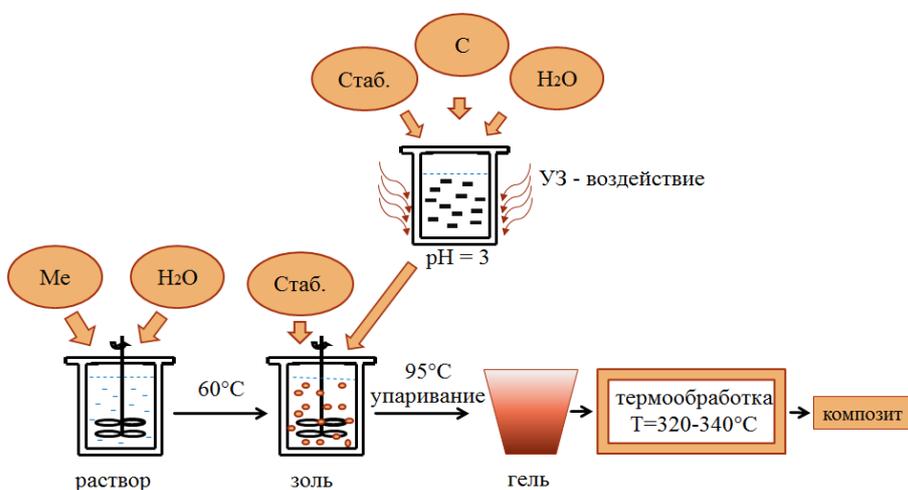


Рис. 2. Схема синтеза графеновых композитов

Графеновые композиты синтезировали путем сочетания золь-гель метода и ультразвуковой эксфолиации синтетического графита (Рис. 2). ДМОА использовали и для фиксации графено-

вых листов в суспензии, и в

качестве стабилизатора золя. Термообработку синтезированных гелей проводили при 320-340°C в течение 3 ч на воздухе.

Для характеристики синтезированных объектов были использованы: рентгеновская дифракция, ПЭМ и ПЭМВР, СЭМ, адсорбция-десорбция N₂, Фурье-ИК-, УФ-Вид.- и КРС-спектроскопия. Расчет среднего размера кристаллитов выполнен с использованием метода Ритвельда с точностью до 0,15-1,50%.

Возможности практического использования полученных теоретических результатов продемонстрированы на примере модельных катализаторов, протестированных в синтезе спиртов из CO и H₂. Для этого синтезирована серия каталитических систем с использованием в качестве мезопористого носителя разработанных ранее Al₂O₃ и Ti_{0.03}Si_{0.97}O₂ (Na- и H-формы) [1], прокаленных при

500°C. Каталитически-активную фазу инкорпорировали в поровое пространство носителя с использованием смешанного золь или путем нанесения прокаленных оксидов Co, Ni и Mo из наносuspension.

В главе 3 проведено обсуждение полученных результатов по синтезу и структурным особенностям разработанных нанопорошков оксидов Co, Ni, Mo, W, бинарных композитов на их основе и гибридных наносистем. Продемонстрирована эффективность использования ДМОА для фиксации графеновых листов в эмульсии; показаны возможности для создания инновационных технологий получения гибридных графен-керамических композитов на основе золь-гель метода, включающих приемы молекулярного дизайна.

Оксид молибдена

Синтез MoO₃ проводили модифицированным золь-гель методом (Таблица №1) при использовании в качестве стабилизаторов золь GMТА и ДМОА. Полученные порошки состояли из наностержней с размерами 30÷50×30÷50×L (L≤2500) нм, при доле микродеформаций, не превышающей 0,22%. Наивысшую дисперсность удавалось достичь при мольном отношении Стаб/(NH₄)₆Mo₇O₂₄ (Стаб/Mo₇), равном 2, используя режим термообработки №2.

Таблица № 1. Условия синтеза, результаты рентгеновской дифракции и адсорбции-десорбции N₂ для порошков MoO₃

№ №	Стаб	Стаб/Mo ₇ , мол.	Режим термообработки	d _{ср} , нм	Доля микродеформаций, %	S _{уд} , м ² /Г
1	ГМТА	1/1	1	180	0,10	3,4
2	ГМТА	1/1	2	200	0,10	3,7
3	ГМТА	2/1	1	167	0,19	1,0
4	ГМТА	2/1	2	82	0,13	5,3
5	ГМТА	3/1	1	250	0,09	0,8
6	ГМТА	3/1	2	220	0,10	1,0
7	ГМТА	4/1	1	1000	0,07	0,7
8	ГМТА	4/1	2	560	0,09	0,9
9	ДМОА	1/1	1	133	0,14	-
10	ДМОА	1/1	2	146	0,20	-
11	ДМОА	2/1	1	160	0,14	-
12	ДМОА	2/1	2	84	0,18	6,4
13	ДМОА	3/1	1	103	0,18	-
14	ДМОА	3/1	2	177	0,14	-
15	ДМОА	4/1	1	106	0,22	-
16	ДМОА	4/1	2	118	0,15	-

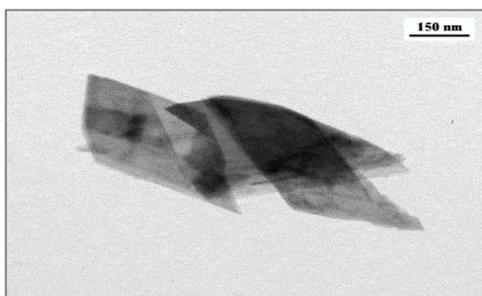


Рис. 3. Микрофотография (ПЭМ) порошка MoO_3

По данным ПЭМ, бóльшая часть кристаллитов в порошке MoO_3 – это стержни и параллелепипеды, со стороной от 100 нм (Рис. 3). Установлено, что при использовании комплексообразователя АсАс стержни MoO_3 состояли из 2D слоев (Рис. 4а и 4б), принимающих различную конфигурацию: складывающихся зигзагообразно, уложенных

параллельно или сворачивающихся в виде «катушки». Об этом свидетельствуют наложение рефлексов на картине электронной дифракции (Рис. 4в) и наличие волнообразной поверхности (муара) нанометровых слоев (Рис. 4г). Оцененная по данным ПЭМ толщина слоев MoO_3 составляла 1,7-2,3 нм (Рис. 4д и е).

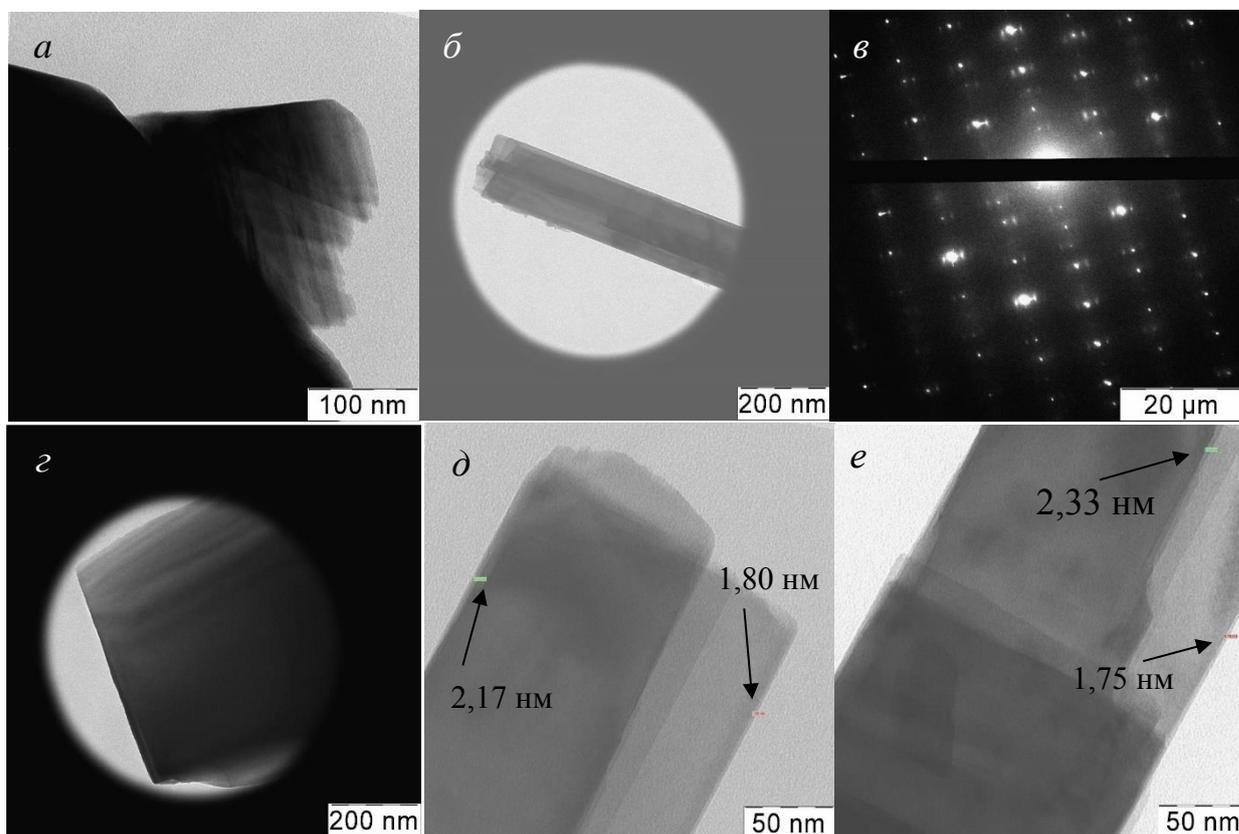


Рис. 4. Микрофотографии (ПЭМ) порошка MoO_3 , синтезированного с использованием АсАс (а, б, г, д, е), и электронная дифракция на нем (в).

Механизм формирования наноструктурированного MoO_3 представлен на Схеме 1. Для формирования золя в раствор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ добавляли ГМТА. В частицах золя гептамолибдат-ион координировал на своей поверхности шесть ионов аммония и в водной среде связывал ГМТА во вторую координационную сферу посредством мостиковых водородных связей. При термообработке синтезированного геля в

результате разложения комплекса с выделением H_2O , CO_2 и NO_x формировался кристаллический MoO_3 .

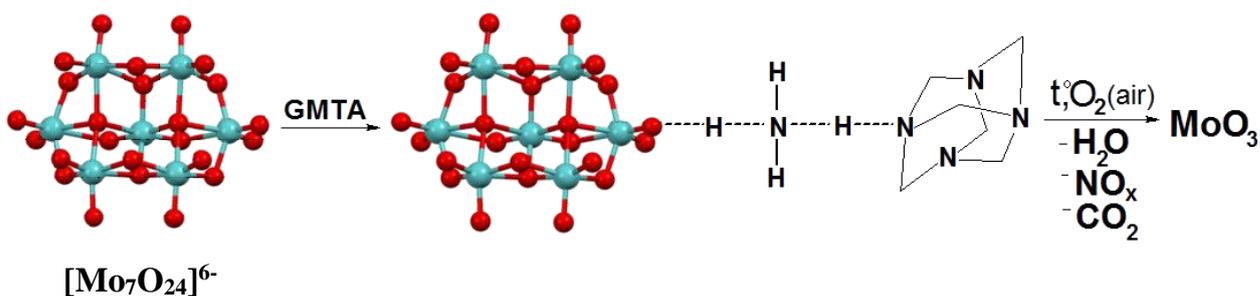


Схема 1. Предполагаемый механизм формирования наночастиц MoO_3

Оксид вольфрама

Синтез WO_3 проводили модифицированным золь-гель методом при использовании в качестве стабилизатора золя ГМТА или ДМОА. Анализ Рис. 5 показывает, что использование обоих стабилизаторов золя позволяет получать нанопорошки с размером кристаллитов менее 80 нм. Однако при использовании ГМТА частицы WO_3 имели размеры в среднем на 10-20 нм меньше, чем при использовании ДМОА. Наивысшую дисперсность удавалось достичь при мольных отношениях ДМОА и ГМТА к $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ ($Стаб/W_{12}$), равных 6, используя режим термообработки №2.

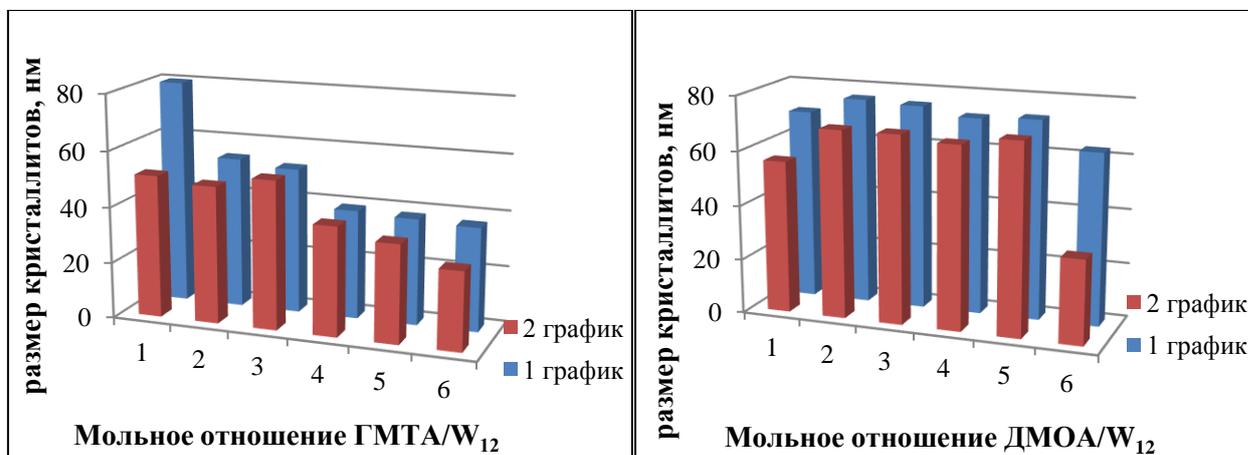


Рис. 5. Влияние величины мольного отношения Стаб/ W_{12} на размер кристаллитов WO_3 при различных режимах термообработки

Предполагаемый механизм формирования наноструктурированного WO_3 представлен на Схеме 2. В раствор $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ добавляли ДМОА для формирования золя. В частицах золя паравольфрамат-ион был окружен десятью ионами аммония, которые в водной среде связывали ДМОА во вторую координационную сферу посредством мостиковых водородных связей. При

термообработке синтезированного геля формировались кристаллиты WO_3 в результате разложения комплекса с выделением: H_2O , CO_2 и NO_x .

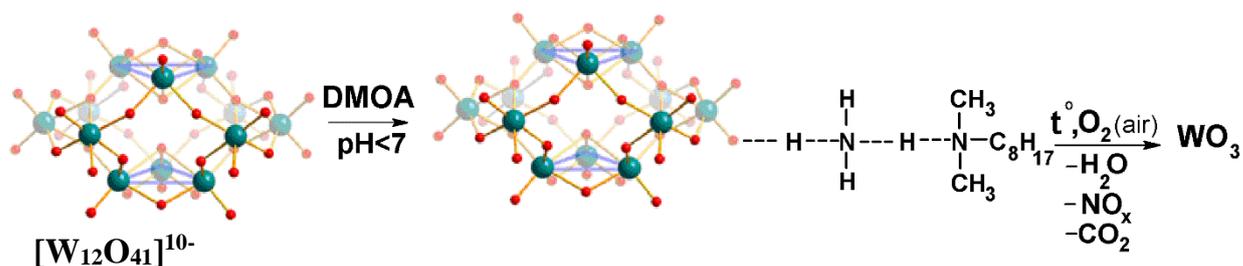


Схема 2. Предполагаемый механизм формирования наночастиц WO_3

Оксид кобальта

Анализ Таблицы №2 показал, что на фазовый состав и дисперсность порошков оксида кобальта влияют природа исходной соли и стабилизатора, мольное отношение Стаб/Со, начальная концентрация раствора соли и режим термообработки.

Таблица №2. Условия синтеза и результаты рентгеновской дифракции для синтезированных оксидов кобальта

№ №	Со-содержащее исходное	Конц. р-ра соли, М	Стаб	Стаб/Со, мол	Режим термооб- работки	СоО/ Со ₃ О ₄ , вес. %	d _{ср.} СоО/ Со ₃ О ₄ , нм
1	CoC ₂ O ₄	0,25	ГМТА	2	1	0/100	-/21
2	CoC ₂ O ₄	0,25	ГМТА	2	2	0/100	-/22
3	CoC ₂ O ₄	0,05	ГМТА	2	1	0/100	-/36
4	CoC ₂ O ₄	0,05	ГМТА	2	2	0/100	-/40
5	CoCl ₂ ×6H ₂ O	0,25	ГМТА	1	1	6/94	28/35
					2	5/95	50/49
6	CoCl ₂ ×6H ₂ O	0,25	ГМТА	2	1	26/74	170/30
					3	7/93	50/28
7	CoCl ₂ ×6H ₂ O	0,25	ГМТА	3	1	11/89	58/37
					2	11/89	58/37
8	CoCl ₂ ×6H ₂ O	0,25	ГМТА	4	1	4/96	40/41
					2	9/91	40/43
9	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,25	ДМОА	1	1	0/100	-/30
10	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,25	ДМОА	1	2	0/100	-/29
11	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,25	ДМОА	2	1	0/100	-/22
12	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,25	ДМОА	2	2	0/100	-/31
13	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,25	ДМОА	3	1	0/100	-/26
14	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,25	ДМОА	3	2	0/100	-/30
15	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,25	ДМОА	4	1	0/100	-/28
16	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,25	ДМОА	4	2	0/100	-/30

Однофазные порошки шпинели Co_3O_4 удается получить при использовании в качестве источника металла CoC_2O_4 или $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, наивысшую дисперсность достигали при мольном отношении ДМОА и ГМТА к источнику Со, равном 2, и режиме термообработки №1. Предполагаемый механизм формирования наночастиц

шпинели Co_3O_4 в условиях синтеза разработанным способом при мольном отношении ДМОА/Co = 1 представлен на Схеме 3.

На начальном этапе происходит гидролиз исходной соли, нитрата кобальта,

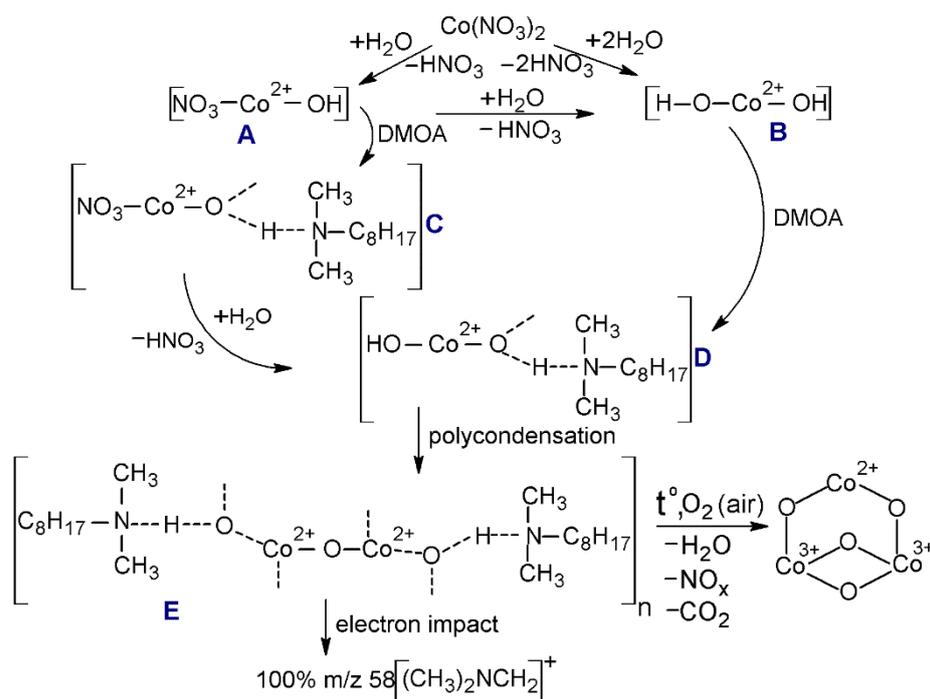


Схема 3. Предполагаемый механизм формирования наночастиц шпинели Co_3O_4

который протекает в две стадии. В результате в жидком субстрате образуются гидросинитрат (А) и гидроксид (В) кобальта(II). Количество гидроксида (В) многократно меньше, чем гидросинитрата (А). В ходе формирования и последующей стабилизации золя

эти структуры взаимодействуют с ДМОА и переходят последовательно в комплексы С и D. Далее по реакции поликонденсации формируется 3D олигомерный гель с элементарным звеном E, представляющим собой биядерный комплекс, в котором формируется ближний порядок будущей шпинели. Последующая термообработка геля приводит к формированию кристаллитов Co_3O_4 с фазовой чистотой 99% (образец № 9, Таблица 2). Факт включения ДМОА в состав геля был установлен по данным масс-спектрометрического анализа: 100%-ный пик с $m/z = 58$ обусловлен присутствием катион-радикала $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]^+$.

Оксид никеля

По данным рентгеновской дифракции, все порошки NiO были хорошо окристаллизованы, средний размер кристаллитов составлял во всем эксперименте 26-200 нм (Таблица №3). Эффект природы стабилизатора золя хорошо наблюдается при сравнении образцов 1, 2 и 3. Так, в случае использования ГМТА (образец 1), который является более сильным восстановителем, чем другие использованные N-содержащие, доля Ni^0 достигала 29 вес.%, тогда как в случае использования ДМОА

и ТЭАГ она не превышала 4 вес.% и 3 вес.%, соответственно, при этом в присутствии комплексообразователя АсАс влияние природы стабилизатора проявлялось более ярко.

Таблица №3. Условия синтеза и данные рентгеновской дифракции для порошков оксида никеля

№ №	Ni- содержащее исходное	АсАс в реакционной смеси	Стаб/Ni, мол.	Режим термо- обработки	Ni ⁰ /NiO вес.%	d _{ср} , Ni ⁰ /NiO нм
1	Ni(Ас) ₂ ·4H ₂ O	да	ГМТА/Ni = 1/3	1	29/71	92/26
2	Ni(Ас) ₂ ·4H ₂ O	да	ТЭАГ/Ni = 5/1	1	3/97	-/37
3	Ni(Ас) ₂ ·4H ₂ O	да	ДМОА/Ni = 1/1	1	4/96	100/27
4	Ni(Ас) ₂ ·4H ₂ O	нет	ДМОА/Ni = 1/1	1	0/100	-/34
5	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	нет	ГМТА/Ni = 1/3	1	5/95	-/200
6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	нет	ГМТА/Ni = 1/3	2	3/97	-/200
7	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	нет	ГМТА/Ni = 1/2	1	6/94	-/100
8	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	нет	ГМТА/Ni = 1/2	2	1/99	-/100
9	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	нет	ГМТА/Ni = 1/1	1	3/97	>100/65
10	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	нет	ГМТА/Ni = 1/1	2	2/98	>100/64
11	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	нет	ГМТА/Ni = 2/1	1	7/93	-/50
12	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	нет	ГМТА/Ni = 2/1	2	1/99	-/48
13	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	да	ГМТА/Ni = 1/3	1	36/64	>100/85
14	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	да	ГМТА/Ni = 1/3	2	38/96	>100/48
15	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	да	ГМТА/Ni = 1/2	1	40/60	>100/97
16	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	да	ГМТА/Ni = 1/2	2	1/99	>100/31
17	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	да	ГМТА/Ni = 1/1	1	11/89	>100/54
18	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	да	ГМТА/Ni = 1/1	2	0,6/99,4	>100/41
19	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	да	ГМТА/Ni = 2/1	1	10/90	>100/64
20	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	да	ГМТА/Ni = 2/1	2	1/99	>100/44

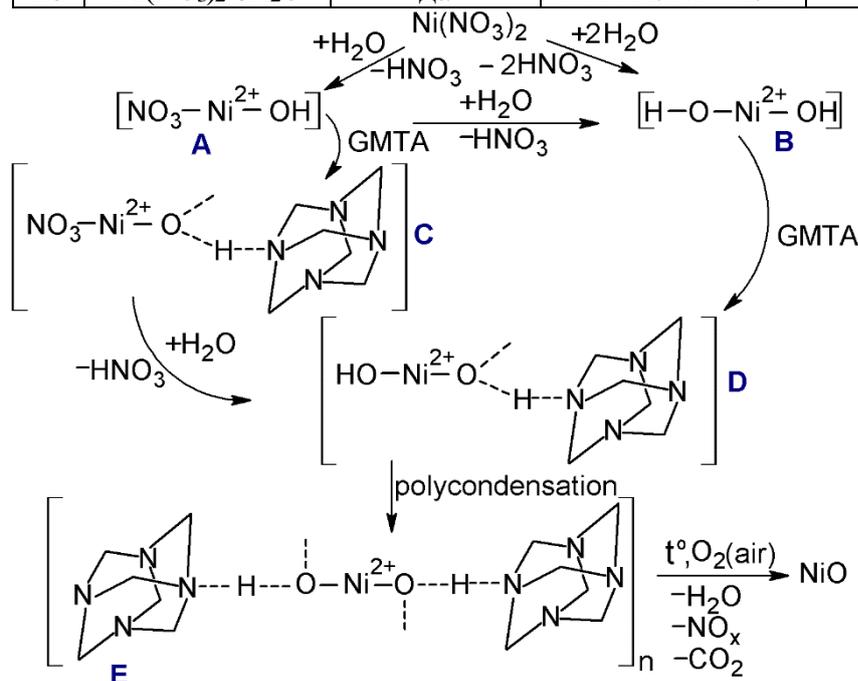


Схема 4. Предполагаемый механизм формирования наночастиц NiO

Предполагаемый механизм формирования наноструктурированного NiO представлен на Схеме 4. Гидролиз исходной соли, нитрата никеля, протекает в две стадии с образованием интермедиатов А и В при многократном количественном преобладании гидроксинитрата А.

При добавлении в водный раствор соли ГМТА при мольной отношении ГМТА/Ni = 2 происходит формирование комплекса **С**, где ГМТА входит во вторую координационную сферу Ni²⁺ посредством мостиковой водородной связи. Затем происходят дальнейший гидролиз с образованием интермедиата **Д** и включение в координационную сферу Ni²⁺ второй молекулы ГМТА в качестве лиганда с образованием комплекса **Е** в результате реакции конденсации. Олигомеризация последнего в ходе упаривания приводит к образованию 3D геля, в результате прокаливании которого при 500°C формируется нанокристаллический NiO.

Бинарные композиты

Полученные бинарные композиты (Таблица №4) состояли из оксидов двух металлов из следующего ряда: Co, Ni, Mo, W, а также шпинелей, доля которых составляла 8-48 вес.%.

Таблица №4. Условия синтезов и данные рентгеновской дифракции для синтезированных бинарных оксидных порошков

№ №	Исходные соли, Me1/Me2, мол.	Стаб, AcAc (металл)	Данные РФА		
			Фазовый состав	Содержание, вес. %	d _{ср} , нм
1	CoCl ₂ ·6H ₂ O, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O Co/Mo ₇ = 1/3	ГМТА AcAc(Co)	MoO ₃	51	150
			CoO	1	-
			CoMoO ₄	48	50
2	CoCl ₂ ·6H ₂ O, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O Co/Mo ₇ = 3/1	ГМТА AcAc(Co)	CoO	8	49
			Co ₃ O ₄	28	18
			MoO ₂	28	32
			MoO ₃	2	-
			CoMoO ₄	34	54
3	CoC ₂ O ₄ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O Co/Mo ₇ = 1/3	ГМТА AcAc(Co)	MoO ₃	42	
			MoCoO ₄	51	
			HMoO ₃	4	
			CoOOH	3	
4	Ni(Ac) ₂ ·4H ₂ O, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O Ni/Mo ₇ = 2/1	ГМТА AcAc(Ni)	Ni ⁰	34	26
			NiO	26	10
			NiMoO ₄	40	15
5	Ni(Ac) ₂ ·4H ₂ O, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O Ni/Mo ₇ = 1/3	ГМТА AcAc(Ni)	MoO ₃	62	100
			NiMoO ₄	38	-
6	Ni(Ac) ₂ ·4H ₂ O, (NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·10H ₂ O Ni/W ₁₂ = 1/3	ГМТА AcAc(Ni)	WO ₃	90	22
			WNiO ₄	8	40
			NiO	2	-

Практически все компоненты смесей частично входили в состав высокодисперсной

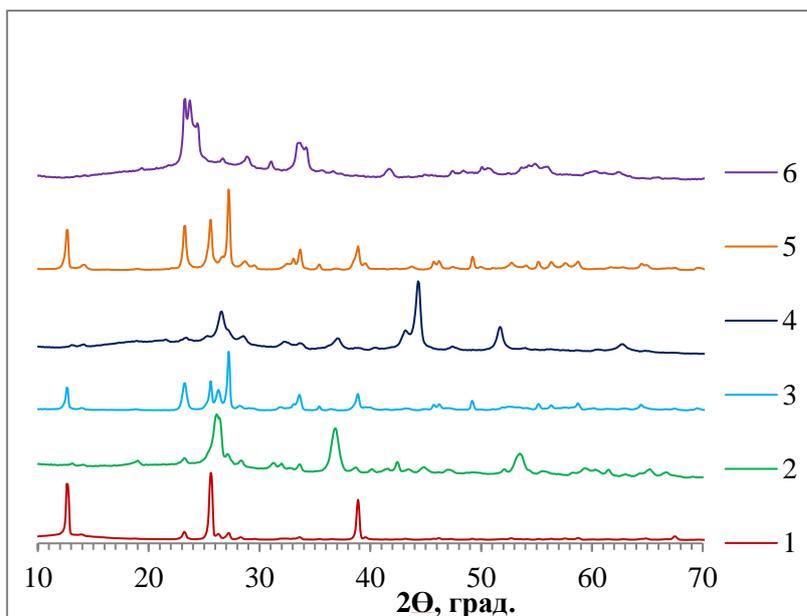
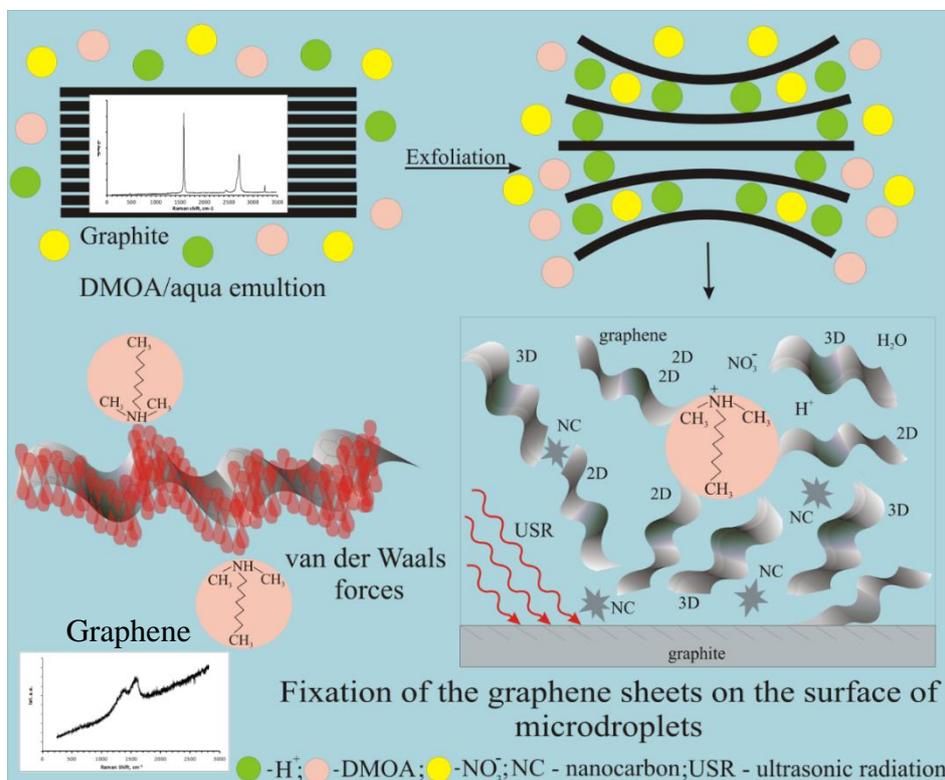


Рис. 6. Дифрактограммы бинарных оксидных композиций (нумерация Таблицы №4)

рентгеноаморфной фазовой составляющей. Полученные порошки представляли собой ультрадисперсные системы с размерами кристаллитов менее 100 нм, за исключением Со-Мо-композиата, полученного при мольном отношении Со/Мо₇, равном 1/3 (1).

Графеновые структуры

На Рис.7 показан механизм формирования графеновых листов. Процесс включает 3 стадии: набухание поверхностных слоев графита и их расслоение (1), образование



дисперсии графеновых листов (2) и стабилизация полученной наносuspension путем фиксации листов на поверхности микрокапель ДМОА (3). На первом этапе происходит интеркаляция нитрат-ионов между слоями графита. На втором этапе про-

Рис. 7. Механизм образования графеновых листов в эмульсии и КРС-спектры (вставки).

тонированные атомы азота ДМОА взаимодействуют посредством кулоновских сил с графеновыми листами, в результате

взаимодействуют посредством кулоновских сил с графеновыми листами, в результате

чего на третьем этапе происходят фиксация последних на поверхности микрокапель ДМОА и стабилизация коллоида в результате ван-дер-ваальсова взаимодействия частиц графена и микрокапель ДМОА. При этом параллельно идет самосборка некоторых 1-2-слойных листов графена за счет ковалентных связей с образованием 3D форм.

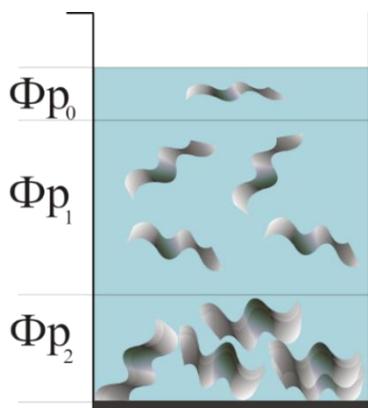


Рис. 8. Фракции суспензии графена

Полученную суспензию разделяли на 3 части: легкую, среднюю и «тяжелую» (Рис. 8). Легкая фракция содержала тонкие листы, повторяющие форму капель диспергированной органической среды (Рис. 9а). В этом случае электронная дифракция соответствовала 1-2-слойному графену (Рис. 9б). Помимо покрытия коллоидных частиц ДМОА графен в коллоиде также присутствовал в виде 2D пластин (Рис. 9в) толщиной в несколько слоев, внутри которых сохранились полости от высохших капель дисперсионной среды.

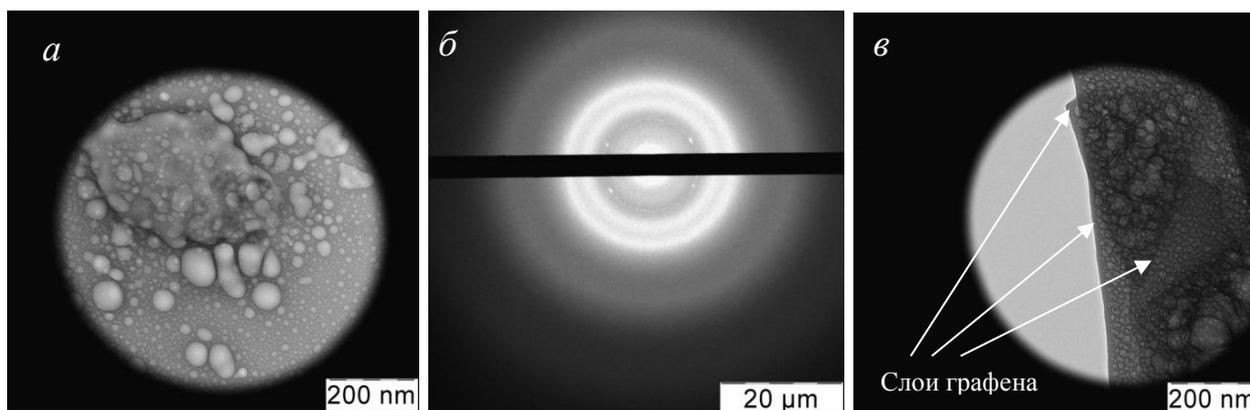


Рис. 9. Темнопольные микрофотографии ПЭМ (а и в) суспензии графена (Fr_0) в микроэмульсии ДМОА-вода и дифракция электронов на ней (б).

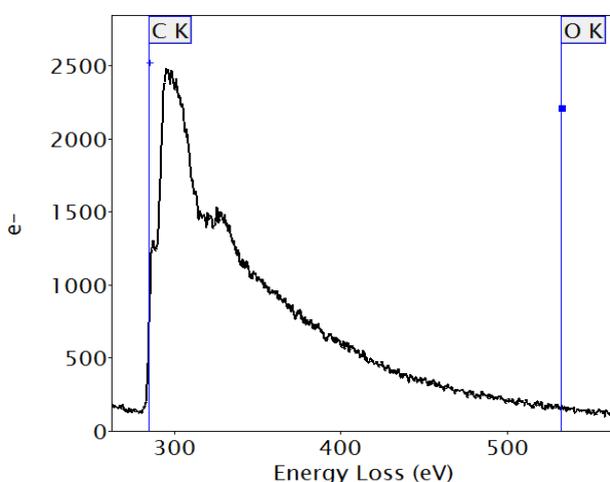


Рис. 10. EELS анализ полученной дисперсии графена

По данным EELS анализа (Рис. 10), полученные чешуйки состояли только из графена без примеси оксида, о чем свидетельствует отсутствие пика 532 eV, характерного для оксида графена. В то же время широкий пик с центром, соответствующим 284 eV, свидетельствует о переходе $1s \rightarrow \pi^*$ и указывает на наличие в системе атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации.

Средняя фракция состояла из листов, которые не имели плоской конфигурации, а принимали форму случайно деформированных слоев. Их толщина, оцененная на изгибах, составляла 10-23 нм, что соответствует 25-65 слоям графена (Рис. 11а).

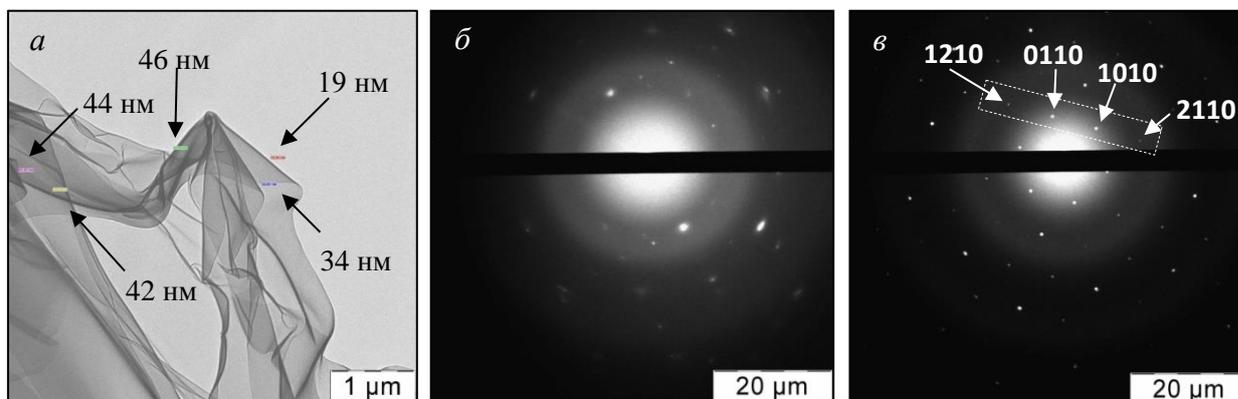


Рис 11. Микрофотография фракции Fr_1 , полученная с помощью ПЭМ (а), и дифракция электронов в разных ее областях (б и в).

Электронная дифракция свидетельствовала о разнонаправленной ориентации слоев и отсутствии предпочтительной их ориентации в мембране, а также о ее переменной толщине (Рис. 11б). Однако наблюдались и участки 1-2-слойного графена, о чем свидетельствовало отношение интенсивностей рефлексов $I\{1100\}/I\{2110\} > 1$ (Рис. 11в).

Также в средней фракции присутствовали ленты толщиной 4-8 нм и длиной до нескольких микрон с перегибами хаотичной ориентации (Рис. 12а), состоявшие из 7-20 слоев. Наблюдаемый при темнопольной съемке «муар» свидетельствует о преобладающей доле 1-2-слойного графена в составе 2D структур (Рис. 12 б и в).

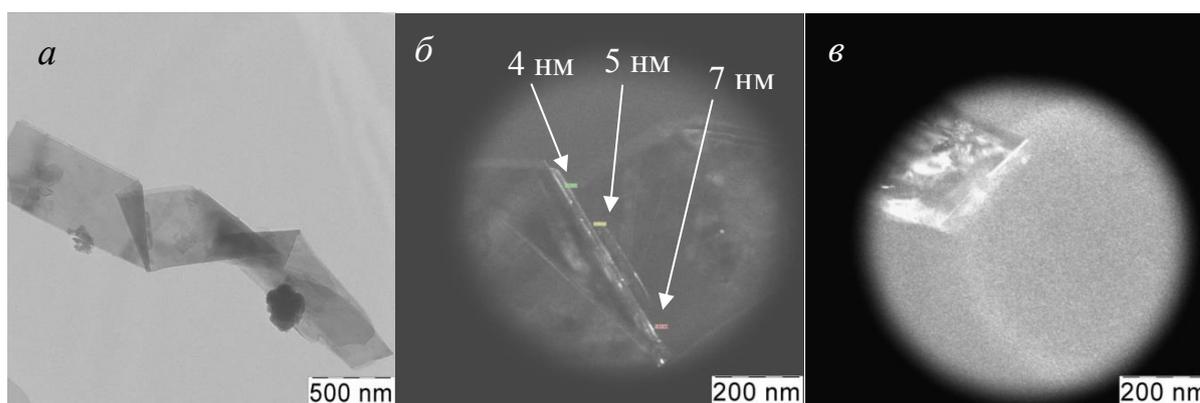


Рис. 12. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, графеновых лент при обычной съемке (а) и в темнопольном режиме (б и в).

В «тяжелой» фракции наблюдались кластеры и многослойные пакеты с линейными размерами 100÷200×300÷500 нм (Рис. 13а и в). «Муаровый узор» (Рис. 13б)

свидетельствует о том, что в данном блоке листы удалены друг от друга настолько, что не взаимодействуют между собой, но создают условия для модуляции колебаний одного слоя атомов углерода другим ближайшим соседним слоем. Как известно, этот эффект возникает вследствие смещения одного слоя графена относительно другого на некоторый угол ($\sim 9^\circ$) вследствие взаимного отталкивания sp^2 -электронных орбиталей. При этом электронная дифракция соответствовала 1-2-слойному графену (Рис. 13з), а в многослойных пакетах электронная дифракция соответствовала регулярно упакованной гексагональной структуре (Рис. 13д).

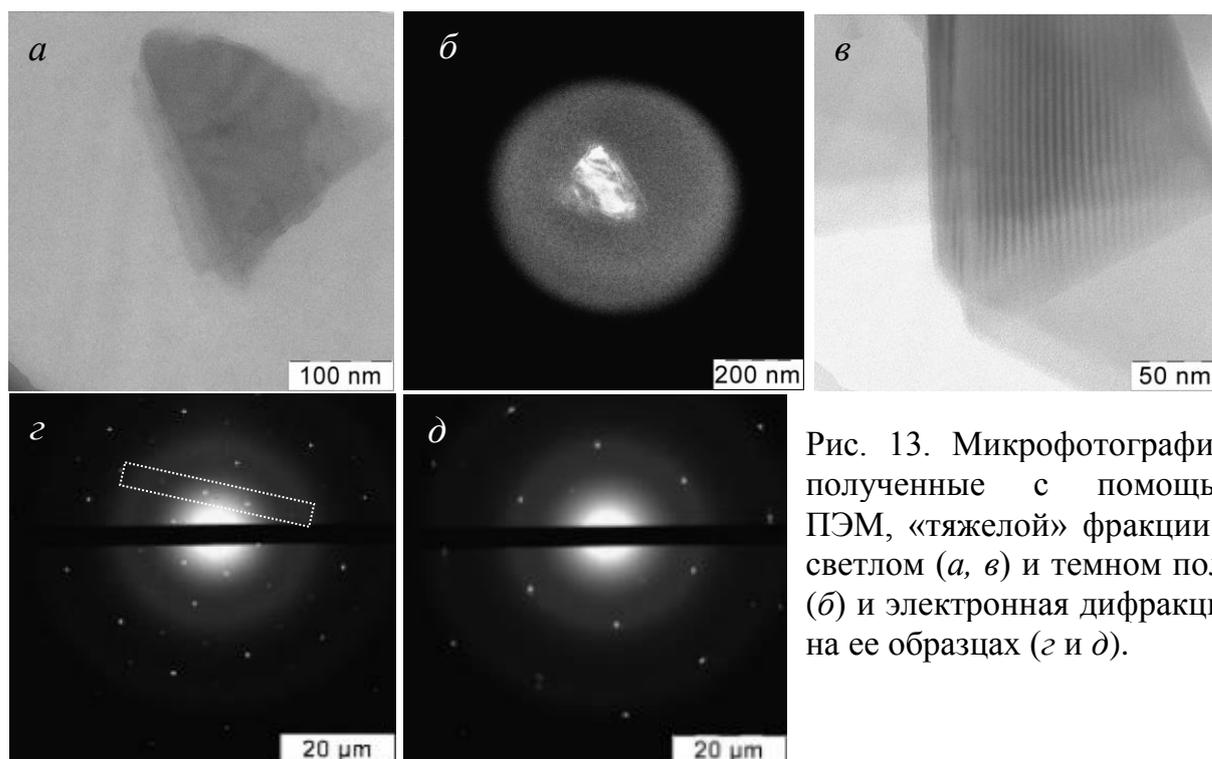


Рис. 13. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, «тяжелой» фракции в светлом (*a*, *в*) и темном поле (*б*) и электронная дифракция на ее образцах (*з* и *д*).

Гибридные наноструктуры

Гибридные наноструктуры на основе оксидов металлов или кремния и графена синтезировали, используя графеновые суспензии, полученные при разной продолжительности ультразвуковой эксфолиации: от 15 мин. до 10 ч. Установлено, что использование суспензии, полученной при более продолжительной эксфолиации, приводит к получению гибридных частиц с увеличенной толщиной графеновых листов. Так, если УЗ обработку графита проводили в течение 15 мин., гибридные частицы графен- MoO_3 состояли из стержней MoO_3 , которые были упакованы в микрогранулы, покрытые тонкими прозрачными пленками (Рис. 14 *a*). На Рис. 14 *б* наблюдается наложение дифракционных картин на MoO_3 (кубическая решетка) и графене (гексагональная упаковка). Наличие дуплетов свидетельствует о

частичном разупорядочении слоев графена, вызванном напряжениями вследствие формирования интерфейсного слоя на границе графен- MoO_3 .

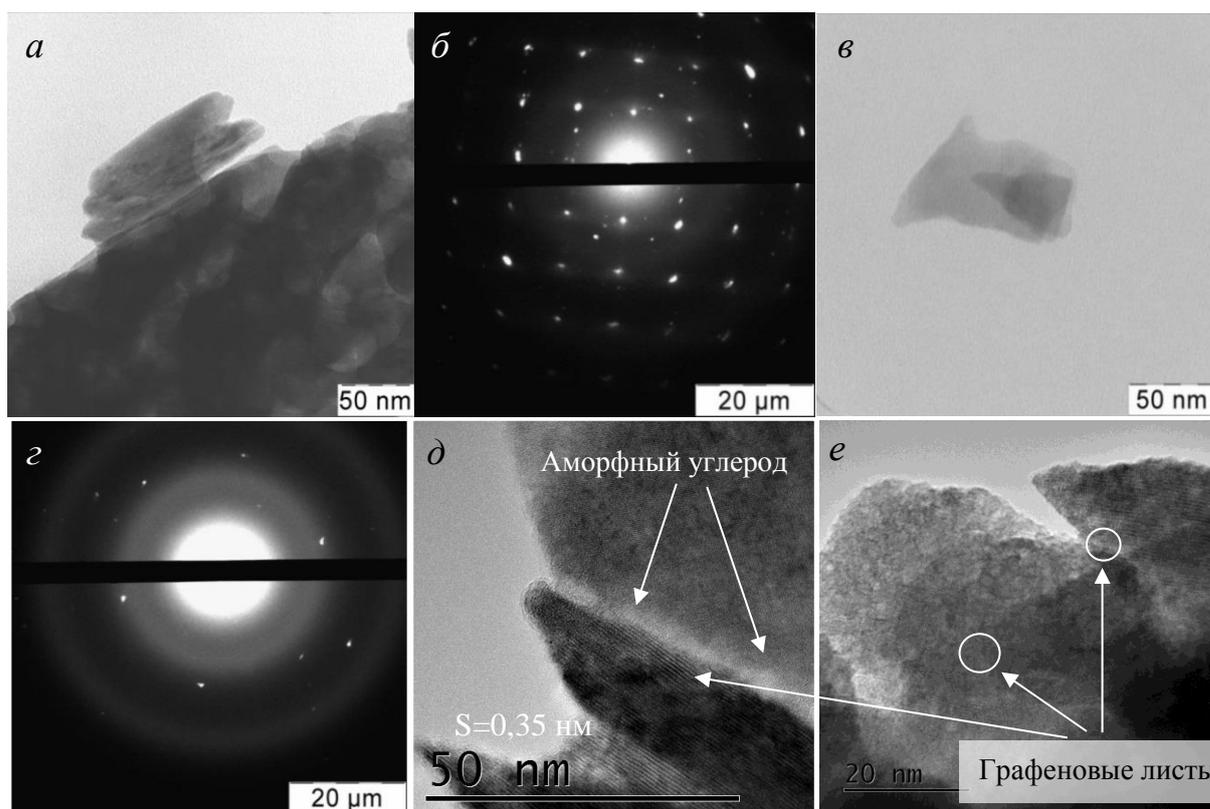


Рис. 14. Данные ПЭМ для гибридных частиц графен- MoO_3 , синтезированных с использованием графеновых суспензий, полученных при 15 минутной (а-с) и 10-часовой эксфолиации (д, е): а, в, д, е – микрофотографии, б и г – дифракция электронов на частицах а и в, соответственно. S – межплоскостное расстояния в графене.

Иная картина дифракции электронов наблюдается в случае, когда в составе частицы преобладает графен. На Рис. 14в показан кристаллит MoO_3 внутри оболочки из графена. Дифракция электронов на этой гибридной частице представлена главным образом рефлексами, соответствующими графену (Рис. 14г). При использовании в синтезе композита графеновой суспензии, полученной при 10-тичасовой ультразвуковой эксфолиации, прослойки между стержнями MoO_3 формировались в виде как нанокуглерода, так и графеновых слоев, о чем свидетельствует межплоскостное расстояние 0,35 нм (Рис. 14д). На поверхности гибридных частиц при этом наблюдались полупрозрачные пластины графена в виде «чешуек» (Рис. 14е).

Полученные гибридные системы являются ван-дер-вандерваальсовыми, где не происходит химического взаимодействия между графеном и MoO_3 . В ИК-спектрах поглощения для образцов, синтезированных с использованием графеновых

суспензий, полученных при различной продолжительности ультразвуковой

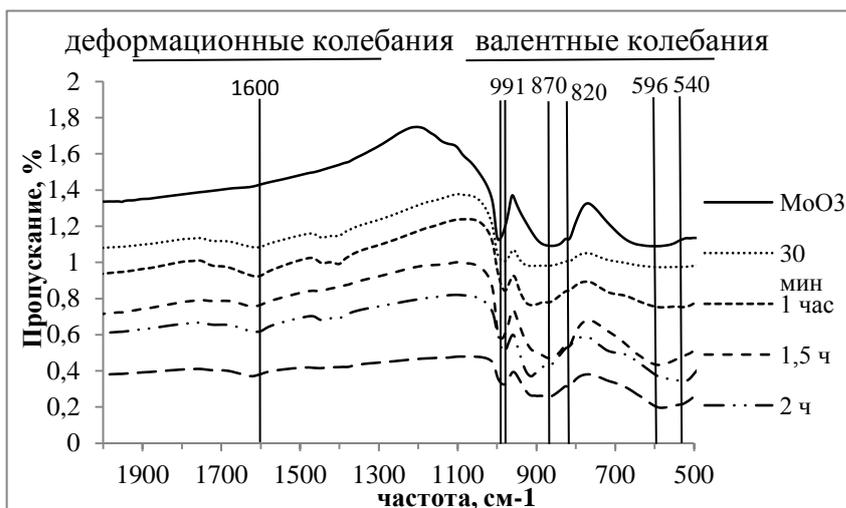


Рис. 15. ИК-спектры композитов графен-MoO₃, синтезированных с использованием суспензий графена, полученных при различной продолжительности ультразвуковой эксфолиации.

эксфолиации графита, наблюдаются основные полосы поглощения α-MoO₃. Небольшое смещение полосы 991 см⁻¹ в область 978 см⁻¹ связано с удлинением связей O=Mo⁶⁺ на поверхности нано-

структур (Рис. 15). Кроме того, наблюдается уширение полосы 870 см⁻¹, в некоторых спектрах

она смещается до 910 см⁻¹, что указывает на изменение симметрии в группе Mo-O-Mo за счет нековалентного взаимодействия с графеном.

По данным ПЭМ, гибридные наночастицы графен-WO₃ состояли из стержней с размерами 1÷3×1÷3×20÷50 нм, плотно упакованных параллельно друг другу (Рис. 16а), по-видимому, благодаря текстурирующему эффекту графеновых листов.

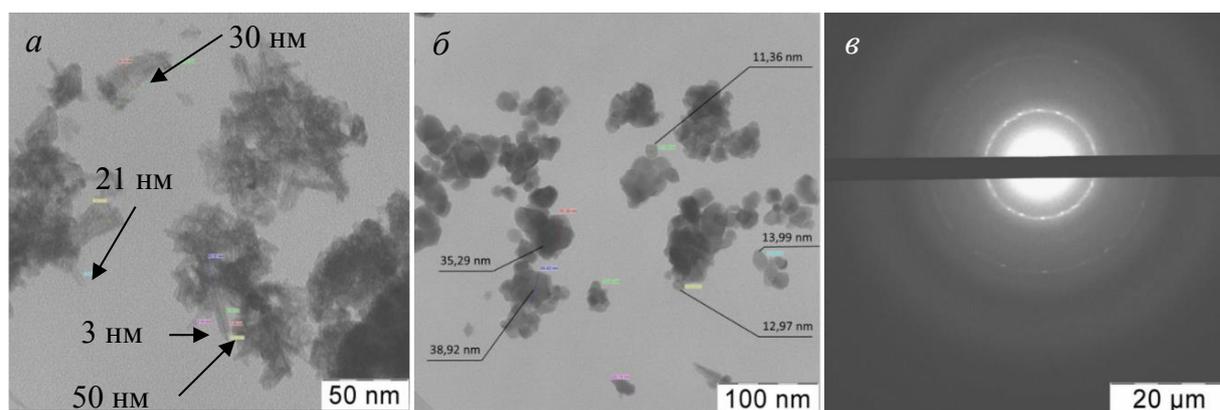


Рис. 16. Микрофотографии (ПЭМ): гибридных наночастиц графен-WO₃ (а), чистого WO₃ (б) и дифракция электронов на гибридных наночастицах графен-WO₃ (в).

При наличии в золе графена наблюдается анизотропный рост кристаллитов WO₃, что приводит к получению стержней в отличие от чистого WO₃, формирующегося в виде кристаллитов с практически равными между собой сторонами 10-40 нм (Рис. 16б). Установлено, что кристаллизация WO₃ в отсутствие графена протекает при более высоких температурах. Как установлено, разложение органо-

неорганического геля только завершается при 360°C, потеря веса прекращается в области 400°C, и активное фазообразование происходит в интервале температур 400-500°C. При формировании гибридных наночастиц уже при 340°C наблюдается активное фазообразование строго ориентированных вдоль листов графена кристаллитов, дисперсность которых практически на порядок выше, чем в случае чистого WO₃. Картина дифракции электронов соответствует совокупности разноориентированных ультрадисперсных кристаллитов (Рис. 16в).

На Рис. 17а схематично показана структура гибридных наночастиц графен-WO₃, сформированных из плотно упакованных и параллельно ориентированных стержней WO₃. Только наличие графеновых листов или лент может обеспечить такую ориентацию кристаллитов в гибридных наночастицах, которые, по-видимому, формируются из совокупности 1D металлоксидных структур под контролем углеродной сетки. В результате ван-дер-ваальсова взаимодействия sp²-электроны ориентируют заряженные частицы золь вдоль цепей из углеродных циклов. Данные ИК-спектроскопии подтверждают отсутствие химических связей между графеном и WO₃, спектр полностью соответствует последнему (Рис. 17б).

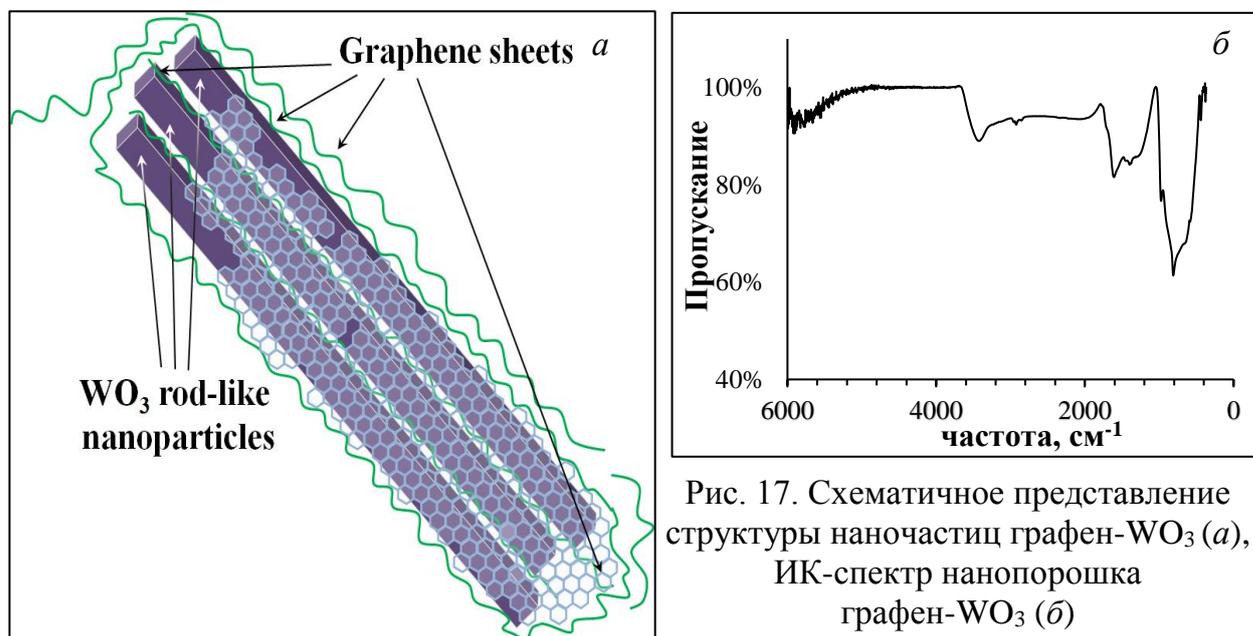


Рис. 17. Схематичное представление структуры наночастиц графен-WO₃ (а), ИК-спектр нанопорошка графен-WO₃ (б)

По данным ПЭМ, нанопорошок графен-Co₃O₄ состоял из конгломератов с размерами 40-110 нм, в которых кристаллиты Co₃O₄ имели размеры от 10 до 40 нм (Рис. 18а). При этом следует отметить, что кристаллиты чистого Co₃O₄, синтезированного в тех же условиях, не образовывали агломератов и имели размер 30-50 нм (Рис. 18б). На фотографии композита можно наблюдать графен-

содержащие частицы типа «ядро-оболочка» размером 50-80 нм, которые

инкапсулируют отдельные кристаллиты Co_3O_4 .

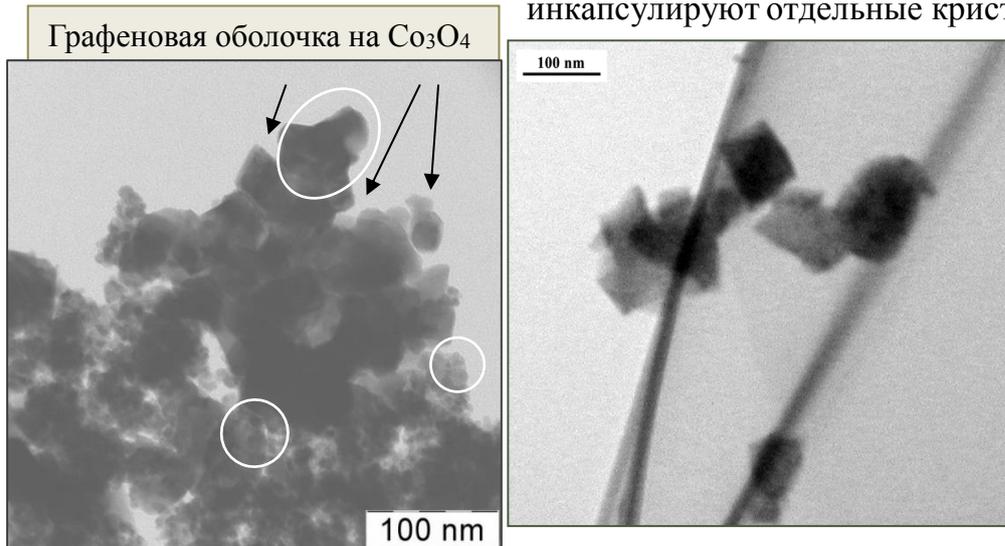


Рис. 18. Микрофотографии (ПЭМ) гибридных наночастиц графен- Co_3O_4 (а) и чистого Co_3O_4 (б)

В ИК-спектре гибридного нанопорошка графен- Co_3O_4 (Рис. 19) наблюдаются две характерные по-

лосы: 567 см^{-1} , обуслов-

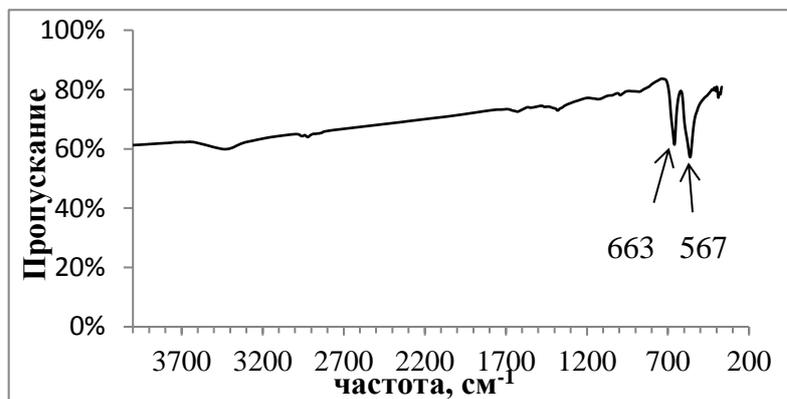


Рис. 19. ИК-спектр нанопорошка графен- Co_3O_4

ленная колебаниями связи Co-O при октаэдрическом положении (Co^{3+}), и 663 см^{-1} , связанная с колебаниями связи Co-O в тетраэдрических узлах (Co^{2+}). При этом отсутствуют полосы, указывающие на образование новых химических связей в гибридных наночастицах:

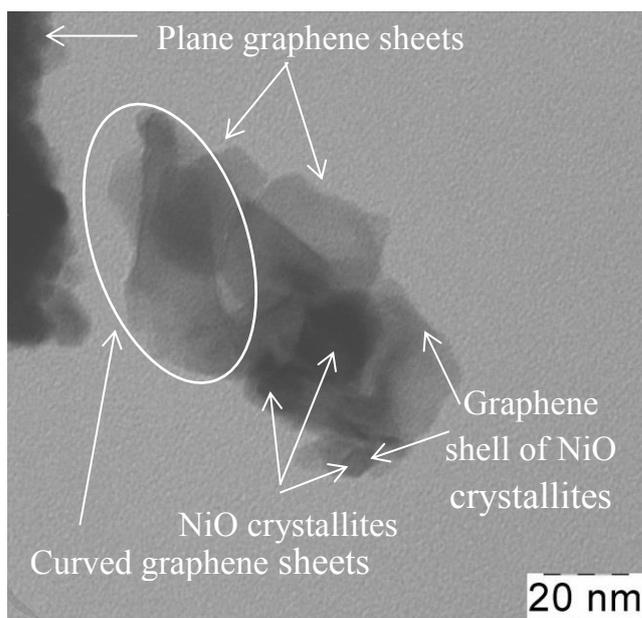


Рис. 20. Микрофотография ПЭМ гибридных наночастиц графен- NiO

ИК-спектр полностью соответствует шпинели Co_3O_4 . По данным ПЭМ, гибридные наночастицы графен- NiO состояли из монокристаллов оксида никеля с размерами 10-20 нм, «окутанных» тонким полупрозрачным слоем графена. При этом наблюдалось несколько видов графеновых листов: первый – планарный графен толщиной $\sim 1\text{ нм}$, на котором кристаллиты NiO зафиксированы с обеих сторон; второй – «curved

graphene» с толщиной не более 1 нм, покрывающий скопление кристаллитов; и третий тип, так называемый «shell graphene», повторяющий форму кристаллитов NiO и имеющий толщину около 8 нм (Рис. 20).

Путем нанесения графена из суспензии на прокаленный при 500°C SiO₂ с размером кристаллитов до 20 нм (Рис. 21а) синтезированы гибридные наноструктуры графен-SiO₂ (Рис. 21б). По данным ПЭМ, они состояли из упорядоченных слоев кристаллитов SiO₂, покрытых 1-2-слойным графеном, на что указывает «муар» на темнопольной микрофотографии ПЭМ (Рис. 21в). Сравнение картин дифракции электронов на SiO₂ и гибридных структурах (Рис. 21г и 21д) указывает на присутствие в последних кроме SiO₂ 1-2-слойного графена. Наличие двойных отражений {0110} и {1010} свидетельствует о возникновении механических напряжений в листах графена и изменении в результате этого электронной плотности на их изгибах. Совокупность этих эффектов указывает на то, что форма гибридных частиц влияет на локальную кривизну графенового покрытия и, следовательно, SiO₂ и графен образуют единую структуру.

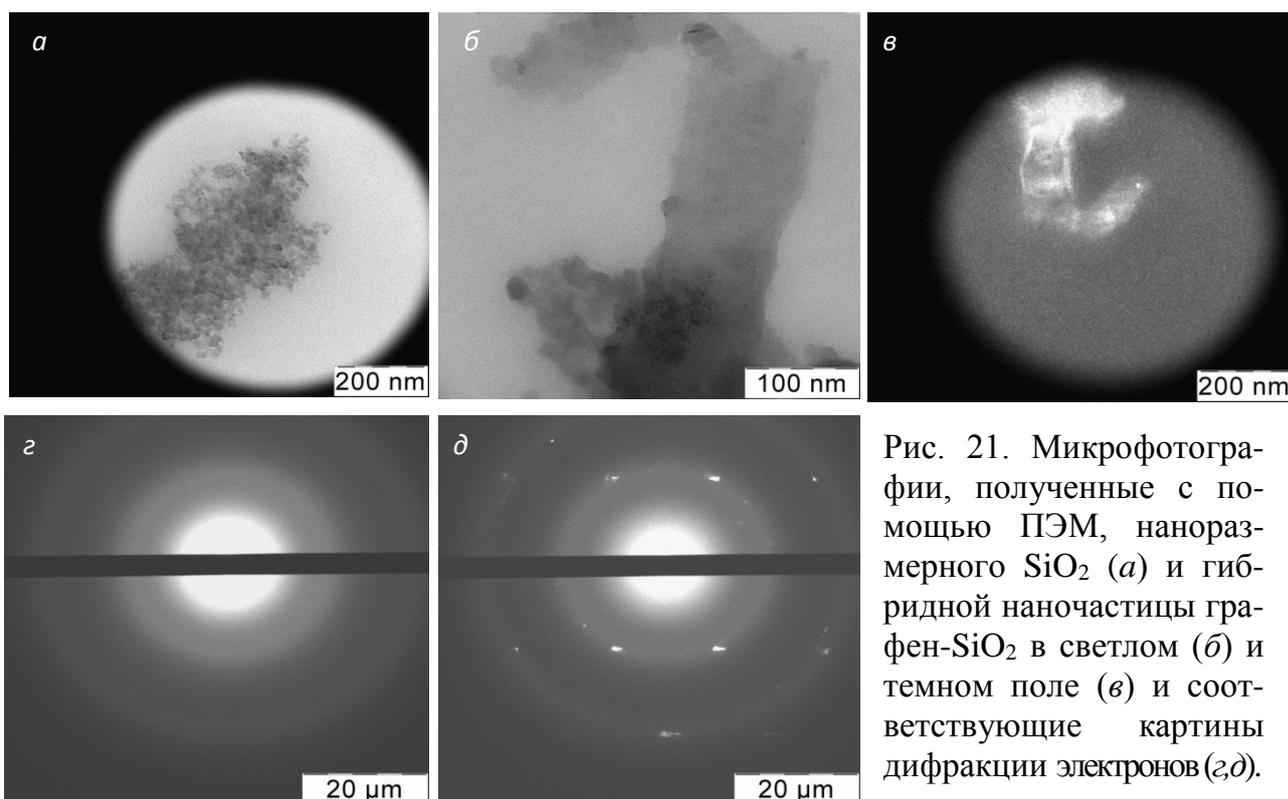


Рис. 21. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, наноразмерного SiO₂ (а) и гибридной наночастицы графен-SiO₂ в светлом (б) и темном поле (в) и соответствующие картины дифракции электронов (г,д).

На Рис. 22 предложена схема образования гибридных наночастиц на основе графена и оксидов металлов. Формирование 3D-олигомерного геля из синтезированного золя в присутствии ДМОА происходит под влиянием графеновых листов.

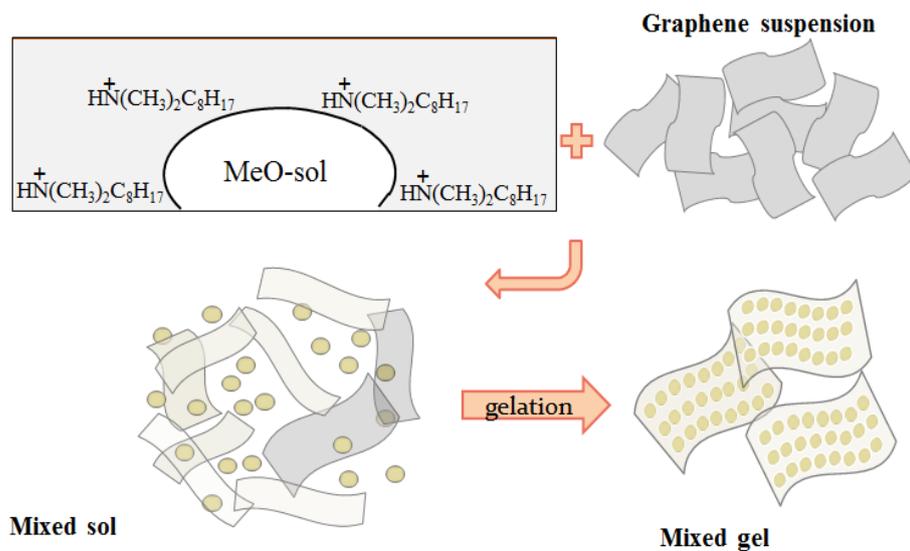


Рис. 22. Схема формирования гибридных наночастиц из золя и графеновой суспензии.

Они упорядочивают частицы золя на своей поверхности за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия и ориентируют направление роста олигомерных цепей в геле. В ходе последующей термообработки это

приводит к анизотропному росту кристаллов, ориентация которых сохраняется по направлению цепей углеродных циклов в графене.

Практическое использование полученных в работе теоретических результатов.

Теоретический опыт, полученный при выполнении работы, был использован для синтеза наноструктурированных каталитических систем. На основе продажного $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ и разработанного ранее мезопористого $\text{Ti}_{0,03}\text{Si}_{0,97}\text{O}_2$ [1] была синтезирована серия Ni-Mo- и CoMo-оксидных модельных катализаторов, тестирование которых в синтезе спиртов из CO и H_2 показало селективность 50-85% по спиртам $\text{C}_1\text{-C}_4$ в интервале рабочих температур 280-360°C.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения золь-гель методом нано- и субмикронных порошков оксидов W, Mo, Ni и Co и бинарных композитов на их основе с размером кристаллитов 10-200 нм с использованием ДМОА, ГМТА, ТЭАГ.
2. Впервые синтезированы слоистые наночастицы MoO_3 , образованные листами толщиной до 2,5 нм, при использовании АсАс в качестве комплексообразователя.
3. Впервые при ультразвуковой эксфолиации использована эмульсия ДМОА-вода (рН=3) для фиксации на границе раздела фаз графеновых листов, не содержащих кислородных функциональных групп.
4. Разработан способ синтеза гибридных наноструктур на основе графена и оксидов W, Mo, Ni, Co и Si в «мягких» условиях путем сочетания золь-гель метода и

ультразвуковой эксфолиации синтетического графита, позволяющий сформировать на поверхности кристаллитов оксидов металлов слой графена без образования карбидов. Показано, что синтезированные гибридные наноструктуры являются ван-дер-ваальсовыми системами.

5. Установлено, что в композитных и гибридных частицах, полученных из смешанных зольей или смеси золя и графеновой суспензии, соответственно, дисперсность кристаллитов оксидов металлов в 3-10 раз выше, чем при синтезе индивидуальных оксидов в тех же условиях золеобразования.

6. Установлено, что при синтезе предложенным способом графеновые листы играют двойную роль: структурообразующего агента (темплата) в ходе гелеобразования и текстурирующего компонента при последующем формировании гибридных наноструктур.

Цитированная литература

1. E.A. Trusova. Obtaining of Ultradispersed and Mesoporous Raw Products by Wet and Combined Methods. Materials Science and Engineering. Conference Series. 47 (2013) 012043 (6 pp).

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. В.С. Дорохов, Д.И. Ишутенко, П.А. Никульшин, **К.В. Коцарева**, Е.А. Трусова, Т.Н. Бондаренко, О.Л. Елисеев, А.Л. Лapidус, Н.Н., Рождественская, В.М. Коган. Изучение превращения синтез-газа в спирты на нанесенных сульфидированных CoMo-катализаторах, промотированных калием // Кинетика и катализ, 2013, том 54, № 2, с. 1–10. Список ВАК (V.S. Dorokhov, D.I. Ishutenko, P.A. Nikulshin, **K.V. Kotsareva**, E.A. Trusova, T.N. Bondarenko, O.L. Eliseev, A.L. Lapidus, N.N. Rozhdestvenskaya, V.M. Kogan, Conversion of synthesis gas into alcohols on supported cobalt–molybdenum sulfide catalysts promoted with potassium // Kinetics and Catalysis, 2013, Vol. 54, No. 2, pp. 243-252.)

2. Е.А. Трусова, **К.В. Kotsareva**, Laboratory technology of VI and VIII groups metals oxides ultradispersed powders ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, С.Н. Кам // Physics, chemistry and application of nanostructures, 2013, pp. 271-274.

3. Е.А. Трусова, **К.В. Коцарева**, Е.В. Шелехов, С.В. Куцев, Получение модифицированным золь-гель методом ультрадисперсных порошков оксидов кобальта, никеля, молибдена, вольфрама и композитов на их основе // Российские нанотехнологии, 2014, №1-2, с. 80-88. Список ВАК.

(Е.А. Trusova, **K.V. Kotsareva**, E.V. Shelekhov, S.V. Kutsev, Modified sol-gel synthesis of ultradispersed powders of cobalt, nickel, molybdenum, tungsten oxides and composites based on them // Nanotechnologies in Russia, 2014, Vol. 9, Nos. 5–6, pp. 325–338.)

4. Е.А. Трусова, **К.В. Коцарева**, Получение растворными методами ультрадисперсных порошков WO₃ и С-содержащих композитов на их основе // Перспективные материалы, 2014, №5, с. 65-71. Список ВАК

5. Е.А. Трусова, **К.В. Kotsareva**, Preparation of highlydispersed powders of cobalt, nickel, molybdenum and tungsten oxides by sol-gel technique // Advances in Science and Technology, 2014, Vol. 87, pp. 42-47.

6. Е. Трусова, **К. Kotsareva**, А. Kirichenko, S. Abramchuk, I. Perezhogin, Sonochemical preparation and subsequent fixation of oxygen-free graphene sheets at N,N-dimethyloktylamine-aqua boundary // Advances in Materials Science and Engineering, 2017, Article ID 6026437 (13 p).

7. E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, Preparation of ultradispersed NiO and MoO₃ by using of low molecular weight sol stabilizers. Proceedings of the 2013 World Congress on Advances in Nano, Biomechanics, Robotics and Energy Research edited by Chang-Koon Choi, Seoul, Korea, 25-28 August, 2013, pp. 778-784.
8. E.A. Trusova, A.A. Khrusheva, **K.V. Kotsareva**, K.V. Vokhmintcev, The laboratory technology for nanodispersed raw products and fine-grained ceramics. Proceedings of the 2014 World Congress on Civil, Environmental and Materials Research edited by Chang-Koon Choi, Busan, Korea, 24-28 August, 2014, Article ID M4E.4.MR363_231F-2 (6 p).
9. Trusova E.A., Kirichenko A.N., Abramchuk S.S., **Kotsareva K.V.**, Polyakov S.N., Galkin A.S., Role of graphene sheets in formation of metal oxides bases hybrid nanostructures. Proceeding of XIV China-Russian Symposium "Advanced Materials and Technologies", Sanya, China, Nov 28 – Dec 01, 2017, (8 p).
10. **K. Kotsareva**, E. Trusova, V. Dorokhov, V. Kogan, Alcohols synthesis catalysts based on Ni-, Co- and Mo-oxides nanoparticles incorporated in mesoporous γ -Al₂O₃ and Ti_{0,03}Si_{0,97}O₂. Abstracts of 15th international congress on catalysis in Munich, Germany, 2012, P.2036.
11. **К.В. Коцарева**, Получение модифицированным золь-гель методом ультрадисперсного оксида молибдена. Сборник материалов Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Инновации в материаловедении», Москва 2013, с. 160.
12. Е.А. Трусова, **К.В. Коцарева**, Получение ультрадисперсных порошков оксидов кобальта, никеля, молибдена и вольфрама модифицированным золь-гель методом. Сборник материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам, г. Звенигород, 23-27 сентября, 2013, с. 44-46.
13. E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, Preparation of ultradispersed powders of cobalt, nickel, molybdenum and tungsten oxides by sol-gel technique. Abstracts of 13th International Ceramics Congress, Montecatini Terme, Italy, June 8-13, 2014, CA-1: L16.
14. E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, Nanocomposite based on carbon fiber and tungsten: synthesis by wet method, structure and catalytic properties. Abstracts of World Conference on Carbon «Carbon materials Ubiquitous and Sustainable Life», Jeju, Korea, June 29-July 4, 2014, POT3-01.
15. E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, G.N. Bondarenko, Influence of acetylacetone on the morphology of MoO₃ rods obtained by modified sol-gel synthesis. Abstracts of XII International conference of nanostructured materials, Lomonosov Moscow State University, 13-18 July 2014, p. 181.
16. E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, Nanocomposites based on Co, Ni, Mo and W oxides obtained by wet methods. Abstracts of XII International conference of nanostructured materials, Lomonosov Moscow State University, 13-18 July, 2014, p. 522.
17. E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, A.N. Kirichenko, Cobalt, nickel, molybdenum and tungsten oxides-carbon nanocomposites synthesis by combination of sol-gel and sonochemical techniques, XVIII International Sol-Gel Conference, Kyoto, Japan, September 6-11, 2015, O-Tu-401.
18. Е.А. Трусова, **К.В. Коцарева**, А.Н. Кириченко, С-содержащие нанокompозиты на основе оксидов кобальта, никеля, молибдена и вольфрама. Программа и сборник тезисов докладов первой российской конференции «Графен: молекула и 2D кристалл» Новосибирск, 8 - 12 сентября, 2015, с. 135.
19. Е.А. Трусова, **К.В. Коцарева**, А.Н. Кириченко, Получение графен-керамических композитов на основе ультрадисперсных порошков оксидов кобальта, никеля, молибдена и вольфрама. Сборник тезисов докладов десятой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, Троицк, 6-8 июня, 2016, с. 221-222.
20. **К.В. Коцарева**, Е.А. Трусова, А.Н. Кириченко, И.А. Пережогин, Получение графена на границе вода-N,N-диметилоктиламин. Сборник тезисов докладов десятой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, Троицк, 6-8 июня, 2016, с. 223-224.
21. **К.В. Коцарева**, Е.А. Трусова, А.Н. Кириченко, Способ получения гибридных наноматериалов типа «графен-оксид металла или кремния». Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26-30 сентября, 2016, с. 371.
22. E. Trusova, **K. Kotsareva**, A. Kirichenko, Synthesis of composite nanoparticles consisting of graphene and metal oxides or silica. ICCPS-13. 13th International Conference on Ceramic Processing Science, Nara, Japan, May 8-11, 2016, p. 176.