

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ имени А.А. БАЙКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

КОЦАРЕВА Клара Викторовна

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

**02.00.01 – Неорганическая химия**

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Научный руководитель  
к.х.н. Трусова Е.А.**

Москва 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1.</b> Современное состояние работ по синтезу нанопорошков на основе оксидов Co, Ni, Mo, W и Si (литературный обзор).....	8
1.1. Введение.....	8
1.2. Методы получения наноструктурированных оксидов Mo, W, Ni, Co.....	11
1.3. Особенности физико-химических свойств графена и композитов на его основе .....	43
1.4. Методы получения графен-керамических композитов.....	50
1.5. Перспективы использования разработанных наноструктурированных графеновых композитов на основе оксидов Mo, W, Ni, Co и Si .....	66
1.6. Заключение .....	70
<b>ГЛАВА 2.</b> Экспериментальная часть.....	72
2.1. Синтез нанопорошков оксидов металлов Mo, W, Co и Ni.....	72
2.1.1. Оксид молибдена.....	72
2.1.2. Оксид вольфрама.....	72
2.1.3. Оксид кобальта .....	73
2.1.4. Оксида никеля.....	73
2.2. Синтез бинарных композитов на основе оксидов Co, Ni, Mo и W .....	74
2.2.1. Наночастицы на основе оксидов Co и Mo .....	74
2.2.2. Наночастицы на основе оксидов Ni и Mo.....	74
2.2.3. Наночастицы на основе оксидов Ni и W .....	75
2.3. Получение графеновых структур .....	75
2.4. Синтез гибридных наноструктур.....	76
2.4.1. Графен-MoO <sub>3</sub> .....	76
2.4.2. Графен-WO <sub>3</sub> .....	77
2.4.3. Графен-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	77
2.4.4. Графен-NiO .....	78
2.4.5. Графен-SiO <sub>2</sub> .....	78
2.5. Получение катализаторов на основе мезопористых носителей и	

разработанных оксидных композитов .....	79
2.6. Инструментальные методы исследования синтезированных порошков ...	80
2.6.1. Рентгеновская дифракция.....	80
2.6.2. Электронная микроскопия .....	81
2.6.3. Сканирующая лазерная микроскопия .....	81
2.6.4. Исследование поверхности и пористости порошков .....	82
2.6.5. Фурье-ИК-спектроскопия.....	82
2.6.6. УФ-вид.-спектроскопия .....	82
2.6.7. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) .....	83
2.6.8. Элементный анализ .....	83
2.6.9. Метод ядерного магнитного резонанса .....	83
2.6.10. Газовая хроматография.....	83
2.7. Исследование каталитической активности синтезированных модельных систем .....	84
<b>ГЛАВА 3. Обсуждение результатов .....</b>	<b>85</b>
3.1. Ультрадисперсные порошки .....	85
3.1.1. Оксид молибдена.....	87
3.1.2. Оксид вольфрама.....	99
3.1.3. Оксид кобальта .....	105
3.1.4. Оксид никеля .....	113
3.2. Бинарные композиты на основе оксидов Co, Ni, Mo и W .....	120
3.3. Графеновые структуры .....	125
3.4. Гибридные наноструктуры.....	137
3.4.1. Графен-MoO <sub>3</sub> .....	140
3.4.2. Графен-WO <sub>3</sub> .....	152
3.4.3. Графен-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	162
3.4.4. Графен-NiO .....	166
3.4.5. Графен-SiO <sub>2</sub> .....	169
3.4.6. Схема формирования гибридных наноструктур.....	171
3.5. Перспективы практического использования полученных результатов ...	174

<b>ВЫВОДЫ</b> .....	176
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	177
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	198

## ВВЕДЕНИЕ

Композиты на основе графена и наноструктурированных оксидов Co, Mo, Ni, W и Si 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.

Диссертация 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.

**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  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{MoO}_3$ , NiO и  $\text{WO}_3$  и бинарных композитов на их основе с использованием в качестве стабилизаторов золя (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 микроэмульсии;
- 4) разработать способ синтеза гибридных наночастиц, состоящих из графена и оксидов Co, Mo, Ni и W путем сочетания золь-гель метода и приемов сонохимии;
- 5) синтезировать гибридные наночастицы на основе SiO<sub>2</sub> и графена;
- 6) 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 20 нм (1); установлены оптимальные условия для достижения максимальной дисперсности оксидов (10-30 нм): мольное отношение стабилизатор/металл в реакционной смеси, равное 2 (6 для WO<sub>3</sub>), и сжатый режим термообработки (за исключением Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (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 двойную 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 наночастиц оксидов Co, Ni, Mo и W, а также бинарных оксид-оксидных композитов и графен-оксидных гибридных наноструктур на их основе в «мягких условиях» с использованием ДМОА 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 компонентов. Анализ физико-химических характеристик полученных первых модельных гибридных наноструктур и бинарных металл-оксидных 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.

**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 десятой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк), на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург), на Всероссийских конференциях «Графен: молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2015 и 2017 гг.) и др. (всего 29 тезисов).

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Е.А. Трусовой, заведующему лаборатории 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, 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 (Хрущевой) и к.х.н. К.В. Вохминцеву за каждодневную товарищескую поддержку.

## ГЛАВА 1

### Современное состояние работ по синтезу нанопорошков на основе оксидов

#### Co, Ni, Mo, W и Si

#### (литературный обзор)

#### 1.1. Введение.

Ультрадисперсные (наноразмерные) порошки оксидов металлов привлекают внимание исследователей во многих областях науки и отраслях промышленности, связанных с наукоемкими технологиями. Повышенный интерес к таким объектам связан с их уникальными физическими и химическими свойствами, обусловленными размерами частиц (кластеров, кристаллитов) 1-100 нм. Наноразмерным структурам соответствует такое состояние вещества, когда проявляются и доминируют принципиально новые свойства, к ним относятся квантовые и размерный эффекты, высокая энергоемкость, определяющая повышенную активность в химических реакциях, процессах сорбции, спекания, горения и т.п. Наноструктуры также обладают уникальными механическими, электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами [1, 2].

Ультрадисперсные порошки не только имеют высокую удельную поверхность, но и отличаются высоким отношением величин поверхности и объема. Эти особенности делают наносистемы идеальными полупродуктами для получения композитных материалов, систем с повышенной реакционной способностью, средств векторной доставки лекарственных препаратов в организме человека, химических аккумуляторов энергии (с использованием водорода или природного газа) и др. Высокая удельная поверхность и пониженная температура агломерации ультрадисперсных порошков оксидов металлов делает их незаменимыми полупродуктами для получения мелкозернистой керамики [3], которая в ближайшие десятилетия будет наиболее востребованным материалом для многих приложений: катодов и анодов источников питания нового поколения [4, 5], катализаторов нефтехимических процессов [6, 7], газовых сенсоров, электрохромных устройств [8], многослойных



керамических конденсаторов [9]. Использование ультрадисперсных порошков позволяет получать материалы с высокими плотностью и электропроводностью, что является важным для развития производства малоразмерных быстродействующих электронных устройств с большим набором функций и одновременно с низким потреблением энергии благодаря наличию специфических взаимодействий внутри сложных наноструктур и низким потерям энергии в окружающую среду [10].

Оксиды кобальта, никеля, молибдена и вольфрама благодаря своим уникальным свойствам являются важными полупродуктами для получения новых материалов и нашли свое применение в различных отраслях промышленности.

Так, оксид кобальта имеет широкий спектр применения в различных областях, где важную роль играют зависящие от размера структура, форма наночастиц, фазовый состав, химическая однородность и поверхность полученного порошка. Оксид кобальта используют в производстве стекла, фарфора, красителей и пигментов, эмали, катализаторов и их носителей [11-13], керамических материалов для электроники [14], суперконденсаторов [15], анодов для Li-ионных батарей [16-18], газовых сенсоров оксидов азота (NO, NO<sub>2</sub>), аммиака, метана, водорода и монооксида углерода [19-20], магнитных материалов [21], адсорбентов [22], а также электрохромных устройств [8, 23].

Ультрадисперсный оксид никеля благодаря объемному, квантовому, поверхностному и туннельному эффектам обладает более ярковыраженными электронными свойствами, чем микронный NiO. Это позволяет использовать его в производстве солнечных батарей [24], сенсоров для контроля содержания сероводорода и метана в атмосфере [25-26], а также биосенсоров ацетилхолина [27] и глюкозы [28], электрохромных устройств [23, 29], керметных электродов для высокотемпературных электрохимических устройств [30], анодов для Li-ионных батарей [31], суперконденсаторов [32], магнитных наноматериалов [33, 34], катализаторов нефтехимии (в процессах обессеривания, дехлорирования, синтезе Фишера-Тропша, в частности, для получения спиртов, парового риформинга метана) [11, 35-39], адсорбентов тяжелых металлов [40], в процессе

электрохимического разложения воды [41], для получения антиферромагнитных покрытий и проводящих пленок p-типа [5, 42].

Оксид молибдена (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей в различных областях. Он применяется как составная часть керамических глин, глазурей, эмалей и красителей.  $\text{MoO}_3$  используют в качестве катализатора в органическом синтезе [43], при переработке нефти [11, 44-45] (крекинг, гидроочистка, риформинг), добавляют как присадку к моторным маслам. Молибден-керамические мембраны применяют для разделения углеводородов [46]. Наноразмерный оксид молибдена имеет большой потенциал применения в медицине: в качестве носителя лекарственных средств [47-48], в составе лекарств при дефиците сульфит-оксидазы [49], он также является компонентом антибактериальных покрытий, обладающих высокой активностью против бактерий кишечной палочки, синегнойной палочки, золотистого стафилококка и пневмонии клебсиеллы [50]. Материалы на основе оксида молибдена (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев [51-52], газовых сенсоров двуокиси азота, аммиака и сероводорода [53-54], анодов Li-ионных батарей [55-56], металлокерамических покрытий и светоперераспределяющих фильтров. Основными регулирующими элементами в этих устройствах являются тонкие слои оксида молибдена (VI).

Особое место среди оксидов переходных металлов также занимает триоксид вольфрама. Изменение оптических свойств систем на основе триоксида вольфрама под воздействием газовых сред представляет интерес для физики и химии твёрдого тела в связи с необходимостью создания датчиков для измерения и контроля концентрации в воздухе  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  в реальных условиях [57-59].

Также  $\text{WO}_3$  привлекает внимание исследователей благодаря многообразию своих хромогенных свойств (электро-, фото- и газохромный эффекты) [60-62], которые перспективны для различных приложений: «умные» стекла, антибликовые зеркала заднего вида, зеркала с управляемым коэффициентом отражения, неэмиссионные индикаторные устройства.

Оксид вольфрама широко применяется в качестве катализатора в нефтехимии [5], а также в качестве фотокатализатора [63], в частности фотоанода для разложения воды [64, 65].

Оксиды вольфрама и молибдена используются в виде защитных пленок на поверхности никеля с определенным набором функциональных свойств: износостойкость, твердость, жаропрочность, коррозионная стойкость [66].

Также наноразмерные оксиды никеля, молибдена и вольфрама нашли свое применение в пиротехнике в качестве окислителей [67].

Уникальные свойства нанодисперсных систем вызывают огромный интерес исследователей и потребителей. Получение ультрадисперсных порошков оксидов кобальта, никеля, молибдена и вольфрама связано с рядом проблем: необходимо разработать научно обоснованные способы получения материалов с заданными свойствами: высокой химической чистотой продукта, требуемыми фазовым составом и дисперсностью, определенной формой частиц, особыми электрическими и оптическими характеристиками. В связи с этим актуальным является поиск новых методов синтеза ультрадисперсных оксидов металлов и установление корреляции между условиями синтеза, составом и структурой материала и его физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

## **1.2. Методы получения наноструктурированных оксидов Mo, W, Ni, Co**

Все методы получения наноматериалов можно разделить на две группы: физические и химические. К физическим относятся механическое измельчение, распыление, конденсация из паровой фазы в вакууме или при пониженном давлении инертного газа, интенсивная пластическая деформация и др. К химическим методам относят электрическое диспергирование с образованием коллоидов при электрическом разряде в жидкости, метод химического осаждения (соосаждения), методы восстановления и разложения, золь-гель синтез, гидротермальный метод и пр. Используются также комбинированные методы,

при которых испарение или конденсация сопровождаются химическими реакциями между материалом и окружающим газом.

### Методы получения оксида кобальта

Наноразмерный оксид кобальта получают методами термического разложения, химического осаждения, золь-гель синтезом, сольво- и гидротермальными методами (Таблица 1).

Анализ сводной Таблицы 1 показывает, что известные методы получения оксида кобальта позволяют получать порошки различной морфологии в широком диапазоне размеров кристаллитов, при этом характеристики конечного продукта зависят от условий синтеза. Так, в работе [68] показано, что на характер роста нанокристаллов влияют адсорбированные органические молекулы: олеиламин и трифенилфосфин, обладающие высокой поверхностной энергией, благодаря чему энергия грани кристалла может быть селективно понижена, и последующий его рост будет происходить вдоль внешних граней, что приведет к формированию 1D структур (Рис.1).

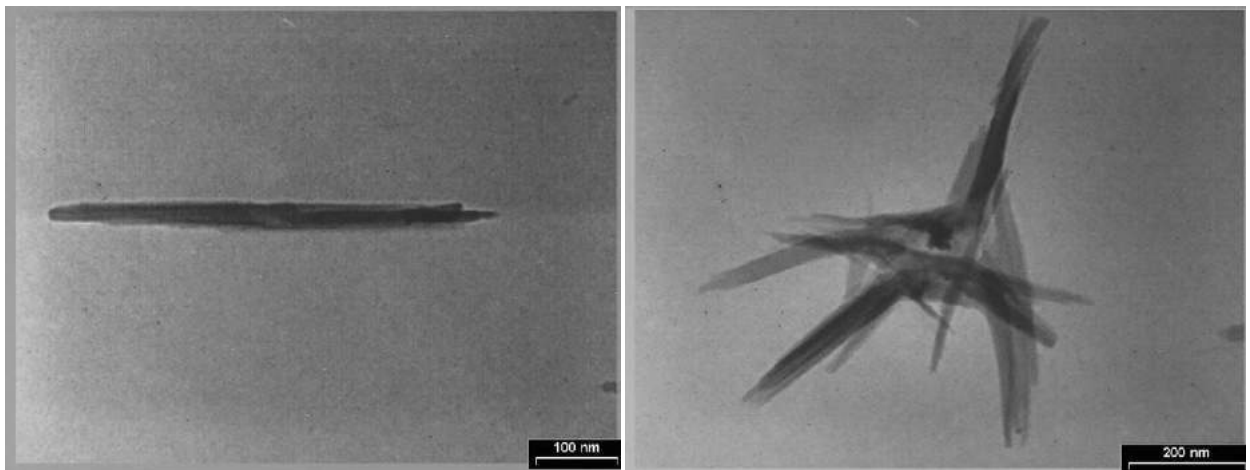


Рис. 1. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, стержней  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтезированных термическим разложением оксалата кобальта [68].

Таблица 1. Методы получения и морфологические особенности порошков оксидов кобальта

№№	Метод	Детали метода	Морфология	Лит. источник
1	Термическое разложение	Разложение оксалата кобальта в олеиламине и трифенилфосфине при 240°C.	Стержни $\text{Co}_3\text{O}_4$ с диаметром 20 нм и длиной около 500 нм	68
2	Термическое разложение	Разложение ацетилацетоната кобальта в олеиламине при 200°C. Время реакции: 1-5 ч. Атмосфера: аргон.	Гексагональные пирамидообразные кристаллы $\text{CoO}$ с размером 40-83 нм, и кубические со стороной 24-33 нм	69
3	Химическое осаждение	Источники металла: нитрат или хлорид кобальта. Осадители: карбонат натрия, щавелевая кислота и аммиак. ПАВ: полидиметилсилоксан, полиэтиленгликоль, Тритон X-100, додецилсульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия, тетрадодецилбромид аммония. Термообработка: в восстановительной среде при 1000°C или окислительной атмосфере при 700°C.	Пластинчатые агрегаты с размером 100-2000 нм	70
4	Золь-гель синтез	Источник металла: нитрат кобальта. Растворитель: вода, этанол, 1-пропанол. ПАВ: лимонная кислота, полидиметилсилоксан, этилацетат. Термообработка: в восстановительной среде при 1000°C или окислительной атмосфере при 700°C.	Сферические кристаллы с диаметром 70-100 нм	70

Продолжение Таблицы 1

5	Золь-гель синтез	<p>Источник металла: ацетат кобальта.</p> <p>Растворитель: метанол.</p> <p>Термообработка: на воздухе, в атмосфере азота, <math>H_2/Ar</math> (33% <math>H_2</math>) в диапазоне температур от 200°C до 700°C.</p>	Кубические кристаллиты $CoO$ с размером 9-20 нм	71
6	Сольвотермальный метод	<p>Источники металла: <math>Co(As)_2 \cdot 4H_2O</math> или <math>Co(NO_3)_2 \cdot 9H_2O</math>.</p> <p>Растворитель: этанол.</p> <p>ПАВ: додецилбензолсульфонат натрия.</p> <p>Автоклав: 180°C в течение 5 ч.</p> <p>Термообработка: на воздухе при 250°C в течение 16 ч.</p>	Сферические кристаллы $Co_3O_4$ диаметром 70 нм	72
7	Гидротермальный метод	<p>Источники металла: <math>CoCl_2</math>, <math>CoSO_4</math>, или <math>Co(NO_3)_2</math>.</p> <p>Растворитель: вода.</p> <p>Осадитель: Карбонат аммония.</p> <p>Автоклав: 120°C в течение 0,5 ч.</p> <p>Термообработка: на воздухе при 500°C в течение 3 ч.</p>	Кристаллиты различной морфологии с размерами 30-48 нм	73
8	CVD-метод	<p>Источник металла: ацетилацетонат кобальта.</p> <p>Растворитель: толуол.</p> <p>Давление: 1,33 кПа</p> <p>Температура осаждения: 300-600°C.</p>	Разноориентированные кристаллы с размерами граней 100-300 нм	74

В работе [69] показано, что регулировать форму и размер нанокристаллов в процессе пиролиза можно путем изменения концентрации прекурсора в олеиламине и температуры реакции. Показано, что соотношение модификаций гексагональной и кубической можно контролировать, влияя на кинетику процесса: быстрый нагрев приводит к формированию гексагональной фазы, а медленный – кубической, при этом нагрев продолжительностью от 30 мин. до 3 ч приводит к получению смешенного продукта. Размеры полученных кристаллитов гексагонального оксида кобальта составлял 40-83 нм (Рис. 2 а, b, с), а кубического – 24-33 нм (Рис. 2, дифрактограммы d, e, f).

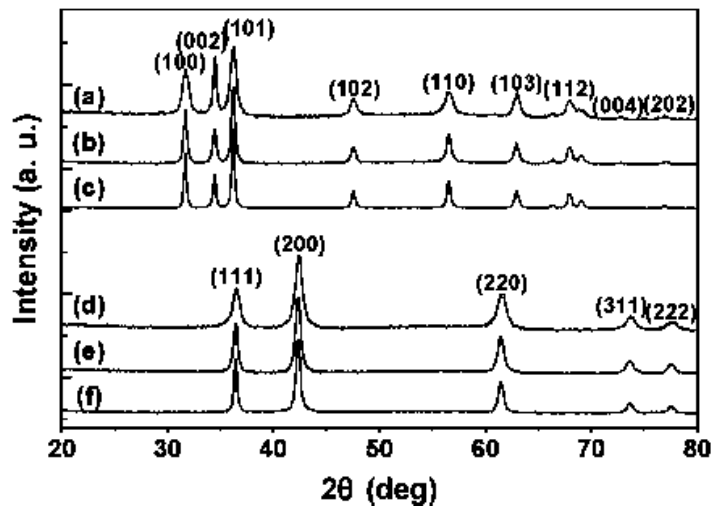


Рис. 2. Дифрактограммы гексагонального и кубического  $\text{CoO}$ , полученного термическим разложением оксалата кобальта [69].

На примере метода химического осаждения (№3 Таблица 1) установлено, что на размер и форму кристаллитов влияют природа осадителя, природа и исходная концентрация прекурсора, а также наличие и характер ПАВ. Так, частицы, полученные с помощью  $\text{CoCO}_3$  без добавления ПАВ, представляли собой пластинчатые агрегаты (Рис. 3а). При добавлении полидиметилсилоксана эта форма сохранялась, но размер пластин уменьшался (Рис. 3б). Использование в качестве источника металла  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  приводило к формированию более мелких аморфных частиц (Рис. 3в).

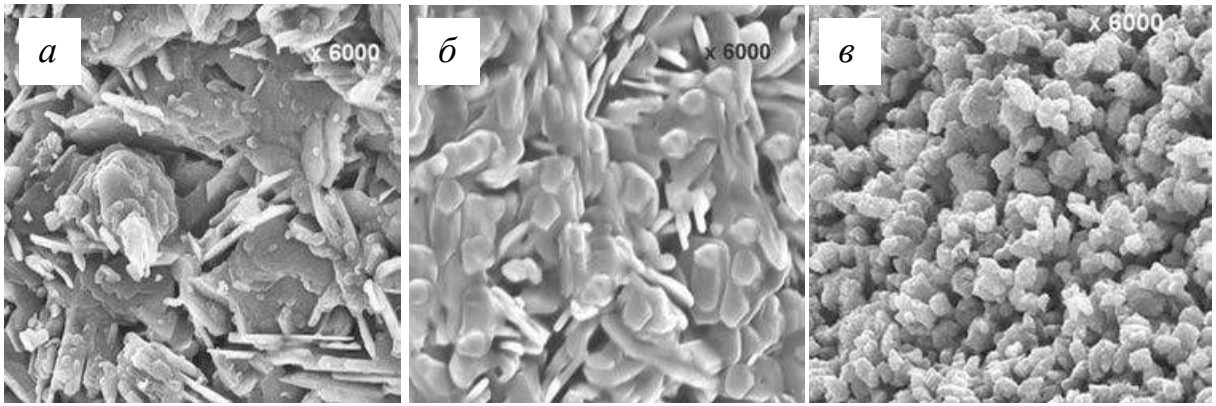


Рис 3. Микрофотографии, полученные с помощью СЭМ, порошков  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтезированных из:  $\text{CoCO}_3$  (а),  $\text{CoCO}_3$  в присутствии полидиметилсилоксана (б) и  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  (в) [70].

Установлено, что для получения шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$  необходима термообработка образцов при  $700^\circ\text{C}$  в среде воздуха, тогда как получение  $\text{CoO}$  требует инертной атмосферы и более высокой температуры –  $1000^\circ\text{C}$ .

Авторы работы [70] также установили, что золь-гель синтез позволяет получить кристаллиты  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$  сферической формы с узким распределением по размерам, более однородные по форме по сравнению с кристаллитами, полученными методом осаждения (Рис. 4).

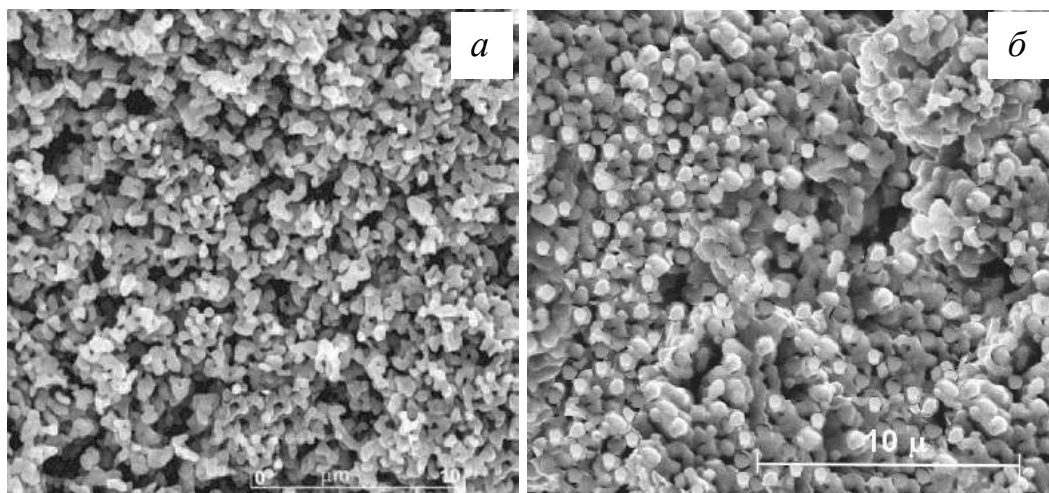


Рис. 4. Микрофотографии, полученные с помощью СЭМ, порошков  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (а) и  $\text{CoO}$  (б), синтезированных золь-гель методом [70].



В работе [71] авторы показали, что условия термообработки (температура и атмосфера) также играют большую роль в формировании кристаллитов. Так, порошок  $\text{CoO}$ , прокаленный при  $300^\circ\text{C}$ , имел средний размер кристаллитов 9 нм. Повышение температуры прокаливания до  $700^\circ\text{C}$  приводило к формированию более крупных кристаллитов – 20 нм, при этом в порошке преобладала фаза полностью восстановленного кобальта (Рис. 5).

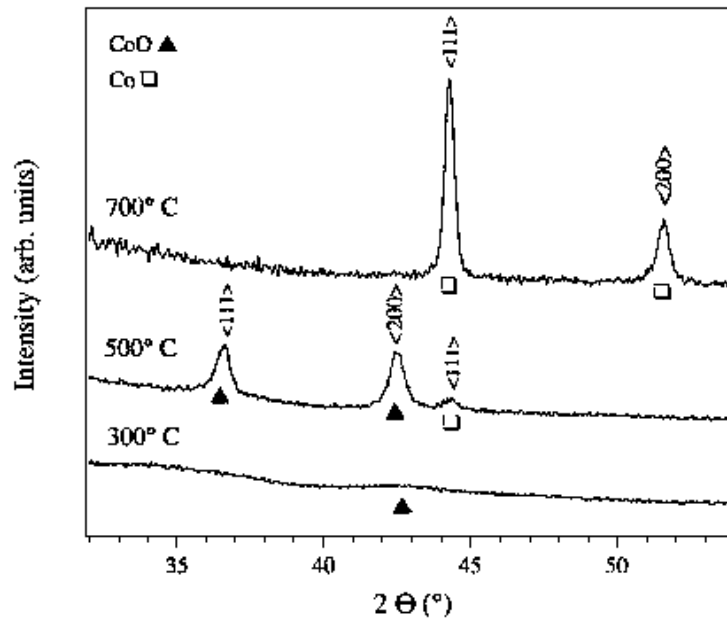


Рис. 5. Дифрактограммы порошков  $\text{CoO}$ , прокаленных при  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{H}_2/\text{Ar}$  [71].

На примере работы [72] показана роль додецилбензолсульфоната натрия, который выступает не только в качестве стабилизатора в сольвотермальном процессе, но и окислителя в процессе термообработки. Сольвотермальный процесс позволяет получить сферические кристаллиты  $\text{Co}_3\text{O}_4$  со средним размером, по данным рентгенофазового анализа, 70 нм, что полностью согласуется с данными ПЭМ (Рис. 6), но он включает продолжительную термическую обработку и требует сложного оборудования, что теоретически может привести к высоким затратам при использовании данной технологии в промышленном масштабе.

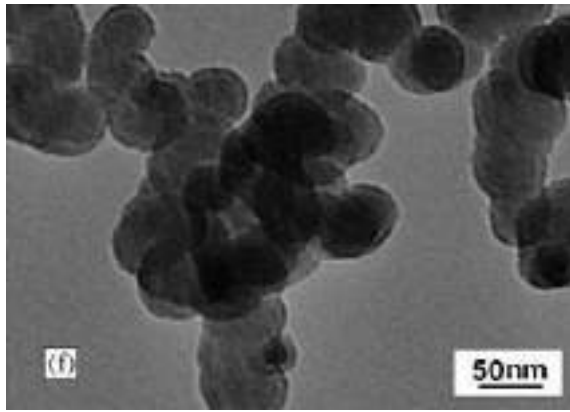


Рис. 6. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ, порошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтезированного сольвотермальным методом [72].

В работе [73] гидротермальным методом получены наночастицы шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , что подтверждено данными ИК-Фурье спектроскопии: полоса в области  $659\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связи  $\text{Me-O}$ , где  $\text{Me}$  представлен тетракоординированным  $\text{Co}^{2+}$ , в то время как полоса  $559\text{ см}^{-1}$  относится к связи  $\text{Me-O}$  октаэдрокоординированного  $\text{Co}^{3+}$ .

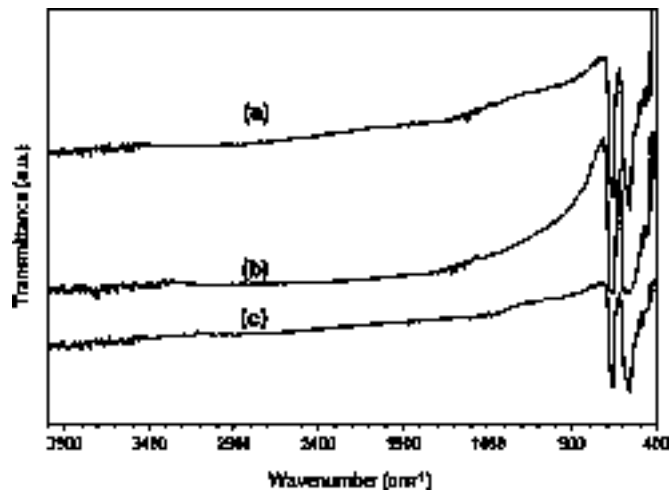


Рис. 7. ИК-Фурье спектр порошков  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтезированных гидротермальным методом при использовании в качестве источников металлов  $\text{CoSO}_4$  (a),  $\text{CoCl}_2$  (b),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (c) [73].

Авторами показано, что форма наночастиц зависит от выбора источника металла. Так, при использовании в качестве исходного сульфата кобальта,

частицы имеют форму пластин с размерами 46-150 нм (Рис. 8*а*), при использовании хлорида кобальта – гексагональную структуру со средним размером 45 нм (Рис. 8*б*), а при использовании нитрата кобальта – кубическую структуру со средним размером, по данным рентгенофазового анализа, 29 нм (Рис. 8*в*).

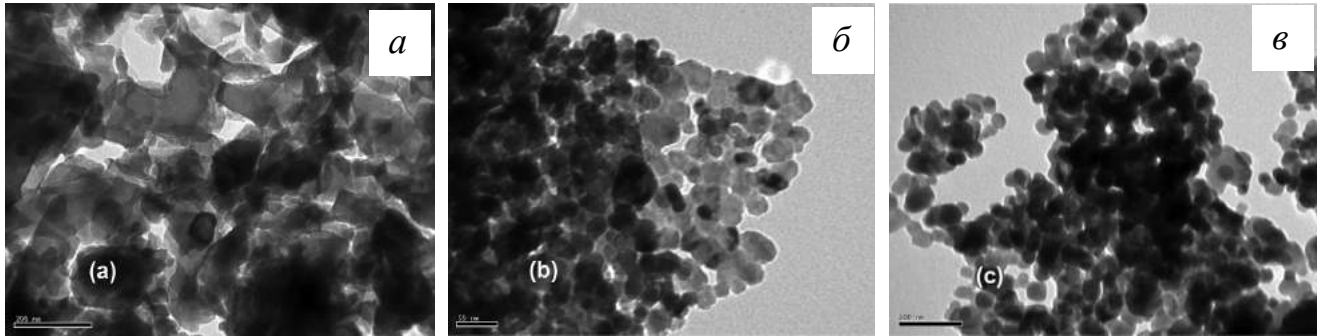


Рис. 8. Микрофотографии (ПЭМ) порошков  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтезированных гидротермальным методом с использованием в качестве источника металла  $\text{CoSO}_4$  (*а*),  $\text{CoCl}_2$  (*б*),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (*в*) [73].

В работе [74] пленки  $\text{Co}_3\text{O}_4$  получали CVD-методом при температуре осаждения 300-600°C, используя в качестве прекурсора ацетилацетонат кобальта, растворенный в толуоле. При 360°C осажденная пленка состояла из разноориентированных кристаллов с размерами граней около 100 нм (Рис. 9*а*). При повышении температуры до 430°C и 540°C наблюдали рост кристаллов до 300 и 600 нм, соответственно (Рис. 9*а*), и уменьшение пористости материала.

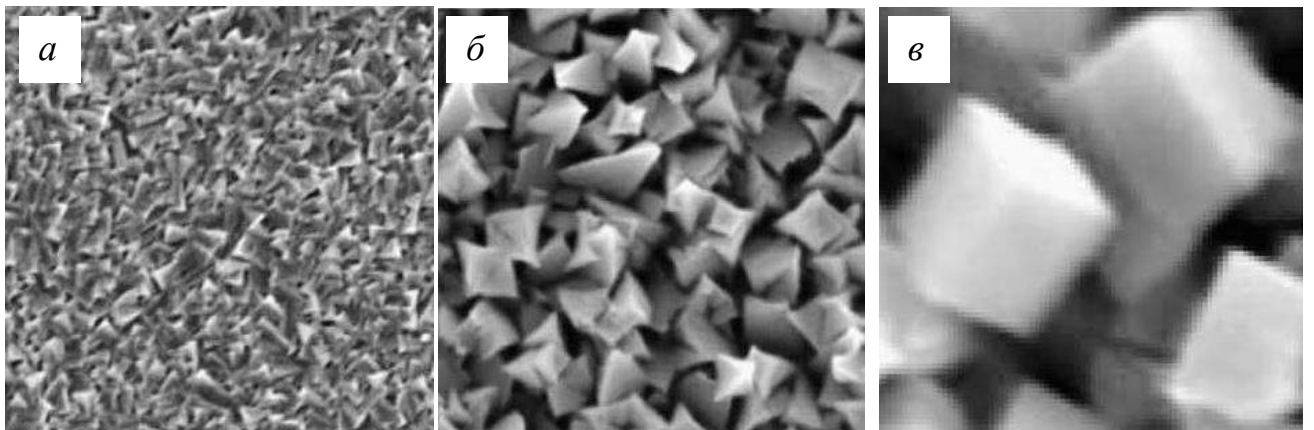


Рис. 9. Микрофотографии (СЭМ) пленок шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , осажденных при 360°C (*а*), 430°C (*б*), 540°C (*в*) [74].

Сравнение методов получения оксида кобальта показывает, что наиболее привлекательными методами являются золь-гель синтез и метод термического разложения, которые позволяют получить узкое распределение частиц по размеру и не требуют использования сложного оборудования, а также высоких давлений и температур реакции. При этом золь-гель метод позволяет получить более высокодисперсные порошки, а также дает возможность вариации исходных параметров синтеза, что приводит к разнообразию морфологии (дисперсности) получаемого продукта, а, следовательно, к возможности получения порошков с заданными параметрами.

### **Методы получения оксида никеля**

Основными методами получения ультрадисперсного оксида никеля являются: термическое разложение, ультразвуковой пиролиз, золь-гель и микроэмульсионный методы, химическое осаждение, метод электрического взрыва проволоки, гидро- и сольво-термальный методы (Таблица 2).

Анализ Таблицы 2 показывает, что известные методы синтеза оксида никеля позволяют получать порошки различной морфологии в широком диапазоне размеров кристаллитов, при этом на конечные характеристики продукта влияют начальные условия синтеза. В работе [75] предложен способ получения оксида никеля путем сочетания микроэмульсионного метода для синтеза прекурсора с последующим окислением продукта кислородом воздуха при 810°C. Способ позволяет получить кубическую модификацию NiO в виде нитей диаметром от 30 до 100 нм и длиной до 10 микрон (Рис. 10а), что подтверждено данными электронной дифракции (Рис. 10б).

Таблица 2. Методы получения наноструктурированного оксида никеля

№№	Метод	Детали метода	Морфология	Лит. источник
1	Сочетание метода микроэмульсий и окисления	Органическая фаза: циклогексан, поли(оксиэтилен) <sub>5</sub> нонилфениловый эфир и поли(оксиэтилен) <sub>9</sub> нонилфениловый эфир (при весовом отношении 1:1). Водная фаза: растворы солей NiCl <sub>2</sub> (0,2 моль/л) и Na <sub>2</sub> S (0,2 моль/л). Термообработка: на воздухе при 810°C	Нити диаметром от 30 до 100 нм и длиной несколько микрон. Кубическая модификация.	75
2	Термическое разложение	Разложение смеси ацетата никеля и поливинилацетата при 450°C.	Сферические частицы диаметром 40-50 нм. Кубическая модификация.	76
3	Метод химического осаждения	Источник металла: хлорид никеля. Осадитель: NH <sub>3</sub> *H <sub>2</sub> O. Термообработка: на воздухе при 400°C в течение 1 ч	Кубические частицы со стороной 9 нм.	77
4	Золь-гель синтез	Источник металла: ацетат никеля Растворитель: этанол. ПАВ: щавелевая кислота. Термообработка: на воздухе при 500°C в течение 2 ч	Сферические частицы диаметром 4-22 нм.	78
5	Сольвоотермальный метод	Источник металла: ацетилацетонат никеля. Растворитель: 2-бутанон. Автоклав: 225°C в течение 12-48 ч. Термообработка: при 100°C в течение 12 ч	Сферические частицы диаметром 5-7 нм.	79

Продолжение Таблицы 2

6	Гидротермальный метод	<p>Источник металла: сульфат никеля.</p> <p>Растворитель: вода.</p> <p>ПАВ: триэтиламин.</p> <p>Автоклав: обработка в течение 2 ч.</p> <p>Термообработка: на воздухе при 600°C в течение 6 ч.</p>	<p>Кристаллиты различной морфологии со средним размером 92 нм.</p>	80
7	Импульсная лазерная абляция	<p>Источник металла: никелевая пластина (99,99%-ной чистоты, толщиной 0,5 мм).</p> <p>Растворитель: вода.</p> <p>ПАВ: додецилсульфат натрия.</p> <p>Длина волны лазера: 1070 нм.</p> <p>Термообработка: продолжительность 12 ч.</p>	<p>Кристаллиты различной морфологии со средним размером 10-12 нм.</p>	81
8	Приемы сонохимии	<p>Источник металла: порошок никеля.</p> <p>Растворитель: вода.</p> <p>Продолжительность ультразвукового воздействия: 10 мин.</p> <p>Автоклав: обработка при 100°C в течении 12-36 часов.</p>	<p>Кристаллы со средним размером 50-80 нм.</p>	82

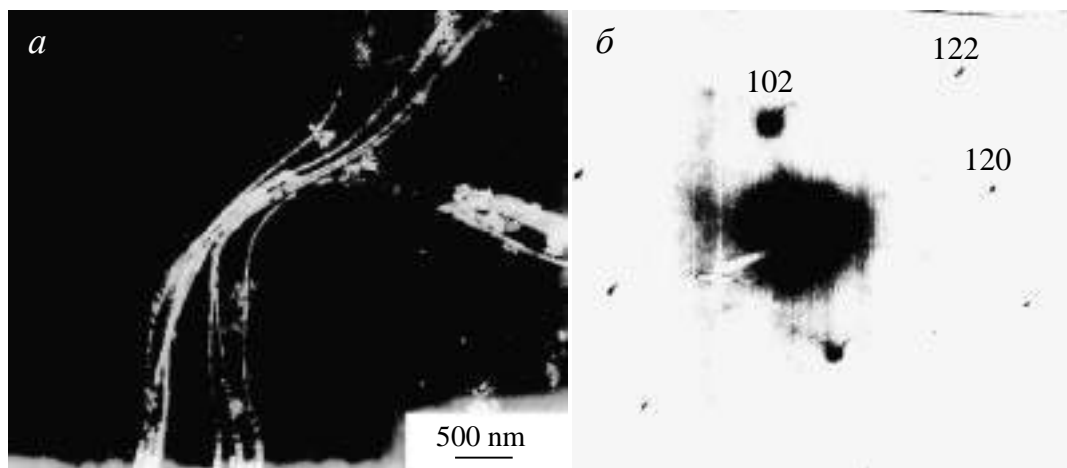


Рис. 10. Микрофотография (а), полученная с помощью ПЭМ, порошка NiO, синтезированного методом микроэмульсий, и электронная дифракция на нем (б) [75].

В работе [76] методом термического разложения смеси ацетата никеля и поливинилацетата при  $450^{\circ}\text{C}$  получали NiO кубической модификации с размером кристаллитов 40-50 нм (Рис. 11). Высокую дисперсность и однородность авторы объясняют присутствием в смеси поливинилацетата, который предотвращает агрегацию частиц.

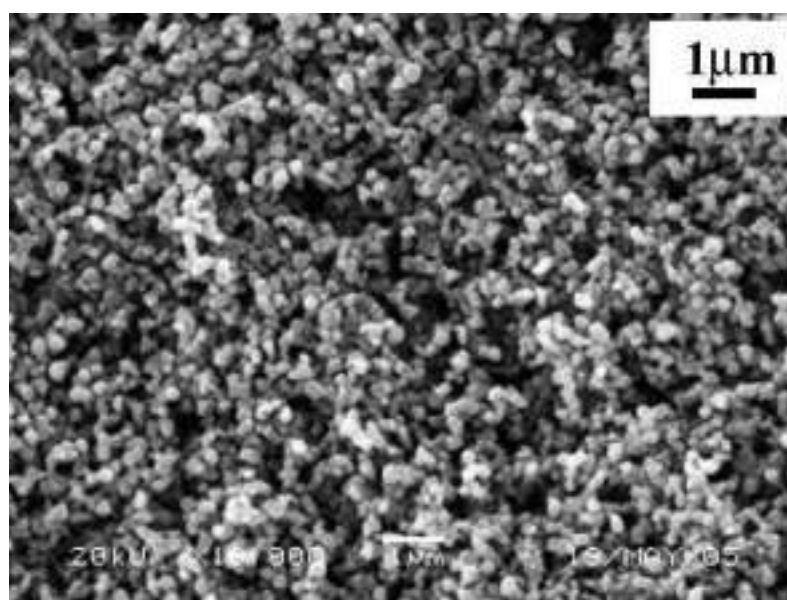


Рис. 11. Микрофотография (СЭМ) порошка NiO, синтезированного термическим разложением смеси ацетата никеля и поливинилацетата [76].

Авторы работы [77] предлагают метод соосаждения для получения ультрадисперсного порошка оксида никеля в кубической модификации со средним размером кристаллитов 9 нм. Ключевым фактором в этом случае является контроль количественного состава реакционной смеси. Авторы установили, что ее оптимальный состав:  $\text{NiCl}_2/\text{NH}_3 = 1\div 1,15-1,30$  (мол.). При этом pH раствора составляет 6,5-9,5; температура осаждения – 25-30°C; продолжительность осаждения – 1-1,5 ч; температура прокаливания – 400°C, продолжительность прокаливания – 1-1,5 ч.

В работе [78] на примере золь-гель метода показано влияние температуры термообработки геля на размер кристаллитов оксида никеля. Так, термообработка в течение 2 ч при 300, 400, 500 или 600°C позволяет получать порошки со средним размером кристаллитов 4,1, 6,8, 13,4 и 22 нм, соответственно. Важно отметить, что на дифрактограммах интенсивность рефлексов повышается, а ширина постепенно уменьшается с повышением температуры прокаливания вследствие укрупнения кристаллитов и повышения степени кристалличности (Рис. 12).

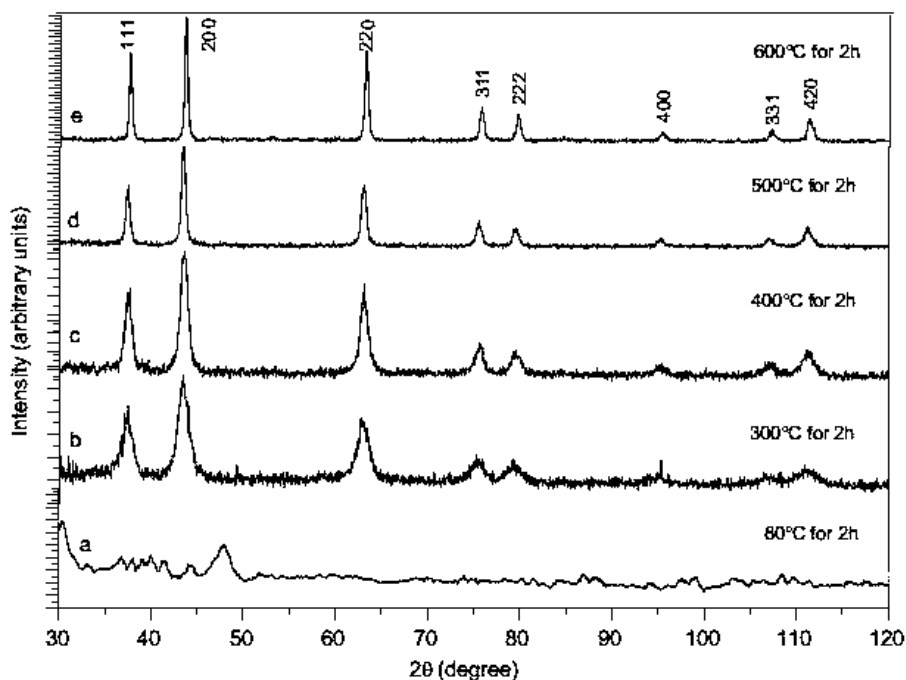


Рис. 12. Дифрактограммы порошков NiO, прокаленных в течение 2 ч при температуре 80°C (a), 300°C (b), 400°C (c), 500°C (d) и 600°C (e) [78].



На примере сольвотермального метода (№5 Таблица 2) показано влияние на морфологию и фазовый состав полученных порошков исходной концентрации прекурсора, а также продолжительности и температуры реакции. При 200°C на полную конверсию ацетилацетоната никеля с образованием NiO необходимо не менее 24 ч, увеличение продолжительности синтеза до 48 ч не приводит к дополнительным фазовым изменениям (Рис. 13а). При повышении температуры реакции до 225°C, время реакции может быть сокращено до 12 ч, дальнейшее его увеличение приводит к образованию фазы полностью восстановленного никеля (Рис. 13б).

Данный метод не подходит для получения оксида никеля в промышленных масштабах в связи с высокой температурой реакции и использованием сложного оборудования.

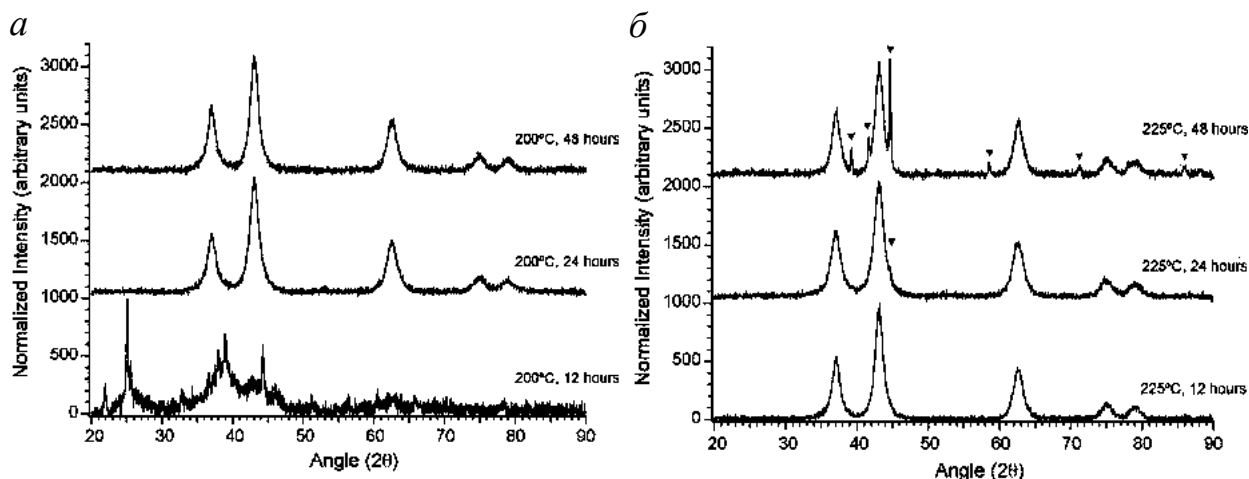


Рис. 13. Дифрактограммы порошков NiO, синтезированных при 200°C (а) и 225°C (б) в течение 12, 24 и 48 ч [79].

В работе [80] гидротермальным методом получали оксид никеля различной морфологии со средним размером кристаллитов, по данным рентгеновской дифракции, 92 нм (Рис. 14). Прокаливание проводили на воздухе при 600°C в течение 6 ч, что значительно увеличивало затраты при использовании данной технологии на получение NiO в промышленном масштабе.

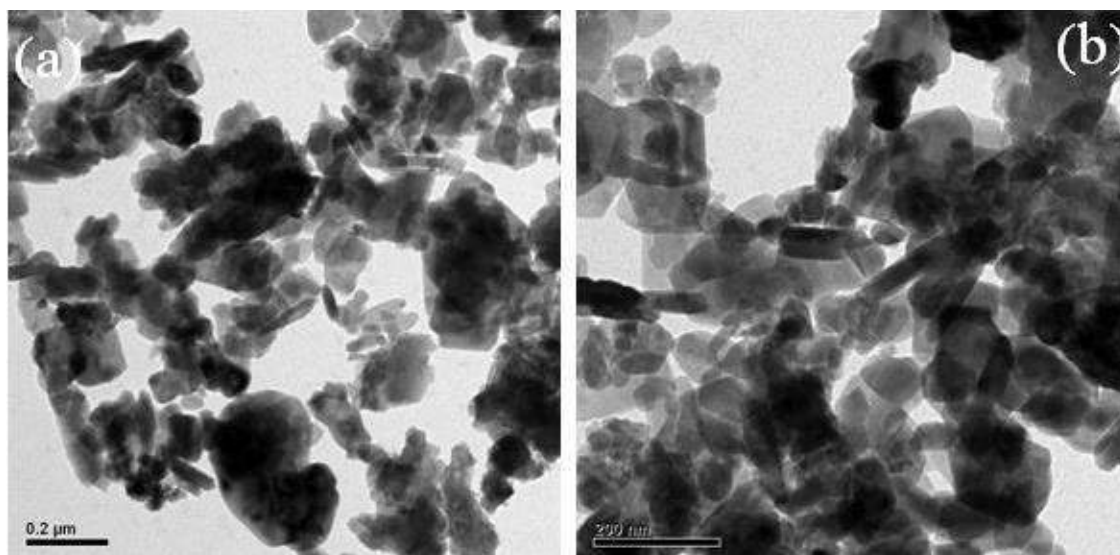


Рис. 14. Микрофотографии (ПЭМ) порошка NiO, синтезированного гидротермальным методом [80].

Авторы работы [81] показали возможность получения оксида никеля в небольших количествах с помощью импульсной лазерной абляции никелевой пластины в воде с добавлением додецилсульфата натрия. Установлено, что размер, форма и фазовый состав наночастиц зависит от присутствия ПАВ в воде и мольного отношения ПАВ/металл. Так, без использования ПАВ, средний размер кристаллитов составлял  $12,6 \pm 9,0$  нм, при этом преобладала сферическая форма частиц. При концентрации раствора додецилсульфата натрия, равной 0,1М, большинство кристаллитов было представлено тетрагональной модификацией, при этом их средний размер составлял  $10,4 \pm 6,0$  нм (Рис. 15). Авторы отмечают, что адсорбция ПАВ на гранях растущих кристаллов приводила к изменению поверхностной энергии отдельных граней и, следовательно, к анизотропному росту кристаллов. Также они установили, что большинство мелких частиц были представлены тетрагональной модификацией, в то время как крупные частицы имели сферическую форму.

Еще одним методом получения оксида наноструктурированного никеля в небольших количествах является сонохимическая обработка порошка металлического никеля в водной среде [82]. При этом размеры кристаллитов полученного NiO зависят от продолжительности ультразвуковой обработки.

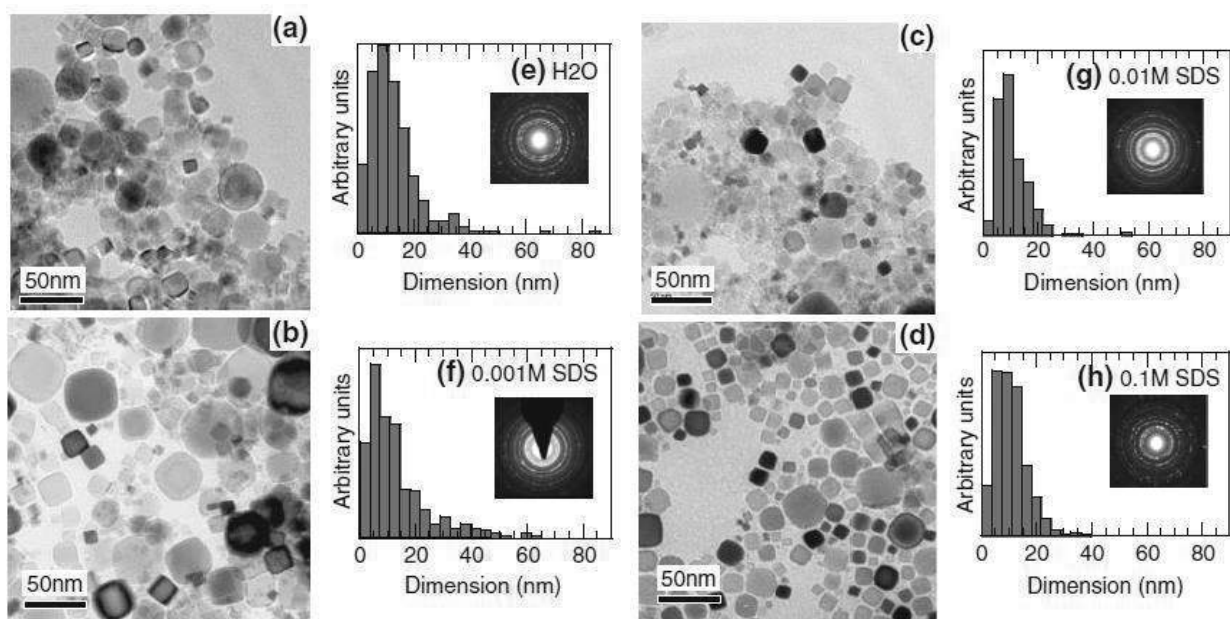


Рис. 15. Микрофотографии (ПЭМ) и распределение частиц по размеру для порошков NiO, синтезированных импульсной лазерной абляцией, без ПАВ (a) и при его концентрации в жидком субстрате 0,001M (b), 0,01M (c) и 0,1M (d) [81].

Заметное кристаллообразование наблюдается только после двенадцатичасовой обработки. По данным ПЭМ, частицы имеют размеры 50-70 нм (Рис. 16a). При увеличении продолжительности до 24 ч кристаллиты укрупняются до 60-80 нм (Рис. 16б).

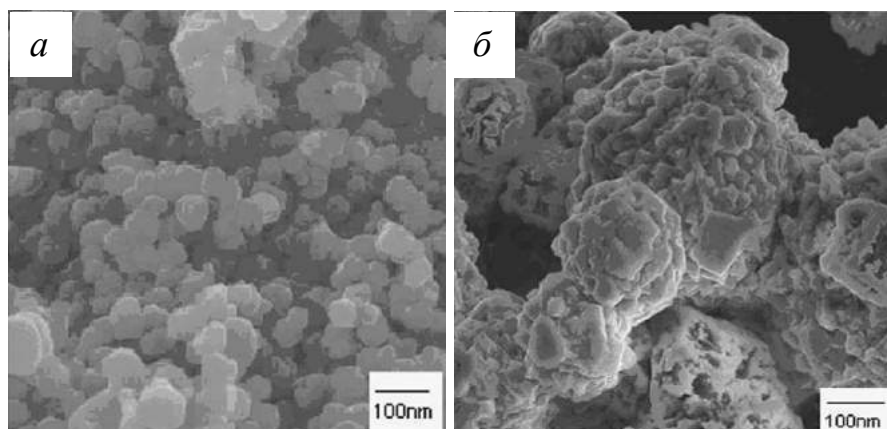


Рис. 16. Микрофотографии (СЭМ) порошка NiO, синтезированного с помощью приемов сонохимии при продолжительности обработки в течение 12 ч (a) и 24 ч (б) [82].

## Методы получения наноструктурированного оксида молибдена

Ультрадисперсный оксид молибдена получают золь-гель методом, термическим разложением и испарением, химическим и электрохимическим осаждением, CVC, CVD и гидротермальным методом (Таблица 3).

Известные методы синтеза наноструктурированного оксида молибдена позволяют получать порошки  $\text{MoO}_3$  различной морфологии в широком диапазоне размеров кристаллитов, при этом установлено, что на конечные характеристики продукта влияют начальные условия синтеза. В работе [83] показано, что при использовании гидротермального метода можно получить волокна  $\text{MoO}_3$  толщиной около 50 нм, шириной 100-200 нм и длиной до нескольких десятков микрон. При этом форма и размер кристаллитов в этих волокнах также зависят от pH реакционной среды, присутствия стабилизатора, температуры и продолжительности реакции. Так, при продолжительности и температуре реакции, равных 20 ч и  $170^\circ\text{C}$ , соответственно, и pH, равном 8,6, образуются короткие гексагональные кристаллиты (Рис. 17а). При понижении кислотности раствора до 4,3 – прямоугольные чешуйчатые пластины  $\text{MoO}_3$  (Рис. 17б), а при pH, равном 3, – длинные гексагональные призмобразные кристаллы (Рис. 17в).

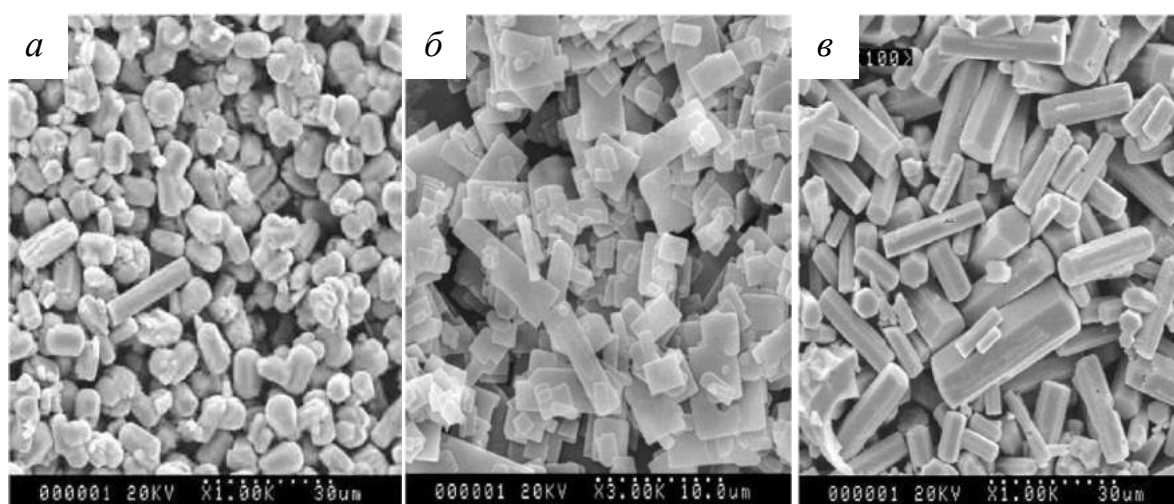


Рис. 17. Микрофотографии (СЭМ) порошка  $\text{MoO}_3$ , синтезированного гидротермальным методом при pH, равном 8,6 (а), 4,3 (б) и 3 (в) [83].

Таблица 3. Методы получения порошков оксида молибдена MoO<sub>3</sub>.

№№	Метод	Детали метода	Морфология	Лит. источник
1	Гидротермальный метод	<p>Источник металла: тетрагидрат молибдата аммония.</p> <p>Растворитель: вода с добавлением азотной кислоты.</p> <p>ПАВ: цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ).</p> <p>Автоклав: 170-180°C в течение 40 ч.</p> <p>Термообработка: на воздухе при 62°C в течение 5 ч.</p>	<p>Волокна различной формы толщиной 100-200 нм и длиной до нескольких десятков микрометров.</p>	83
2	Метод химического осаждения	<p>Источник металла: тетрагидрат молибдата аммония.</p> <p>Осадитель: этиленгликоль.</p> <p>Термообработка: на воздухе при 300-700°C. в течение 1 ч.</p>	<p>Блоки высотой от 500 нм до нескольких микрон.</p>	84
3	Термическое разложение	<p>Разложение Mo(CO)<sub>6</sub> при 227°C.</p>		85
4	СВС-метод	<p>Источник металла: тетрагидрат молибдата аммония.</p> <p>Растворитель: вода.</p> <p>Окислитель: этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), полиэтиленгликоль 200 (ПЭГ-200), сорбитол, мочеви́на.</p> <p>Регуляторы pH: гидроксид аммония или уксусная кислота.</p> <p>Термообработка: на воздухе при 250°C в течение 1 ч, затем при 500°C в течение 1,5 ч.</p>	<p>Частицы с размером 40-200 нм различной морфологии.</p>	86

Продолжение Таблицы 3

5	Метод термического испарения	Источник металла: гранулы металлического молибдена. Термообработка: в Ag до 850°C, затем в O <sub>2</sub> в течение 20 мин.	Наноленты MoO <sub>3</sub> толщиной 85 нм.	87
6	Метод прямого окисления катушки молибдена	Источник металла: катушка молибдена (99,9%-ной чистоты, 2 см в диаметре, 10 см в длину). Сила тока: 25-75А. Температура осаждения: 200°C.	Стержни длиной несколько микрон и сферические частицы диаметром 200-400 нм.	88
7	Приемы сонохимии	Источник металла: Mo(CO) <sub>6</sub> . Растворитель: декалин. Ультразвуковая обработка: 3 ч при комнатной температуре. Термообработка: на воздухе при 300°C в течение 2 ч.	Частицы со средним размером кристаллитов 20 нм.	89
8	Золь-гель метод	Источник металла: молибдат аммония. Растворитель: вода. Комплексообразователь: ацетилацетонат аммония. Термообработка: на воздухе при 300-600°C в течение 2 ч.	Сферические частицы со средним размером кристаллитов менее 100 нм.	90

При увеличении продолжительности и температуры реакции до 40 ч и 180°C, соответственно, образуются волокна  $\text{MoO}_3$  различной длины, которая уменьшается с увеличением мольного отношения стабилизатор/ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . На Рис. 18 представлены микрофотографии, полученные с помощью СЭМ, волокон  $\text{MoO}_3$ , синтезированных при мольном отношении стабилизатор/источник металла, равном 0,5; 0,7 и 1.

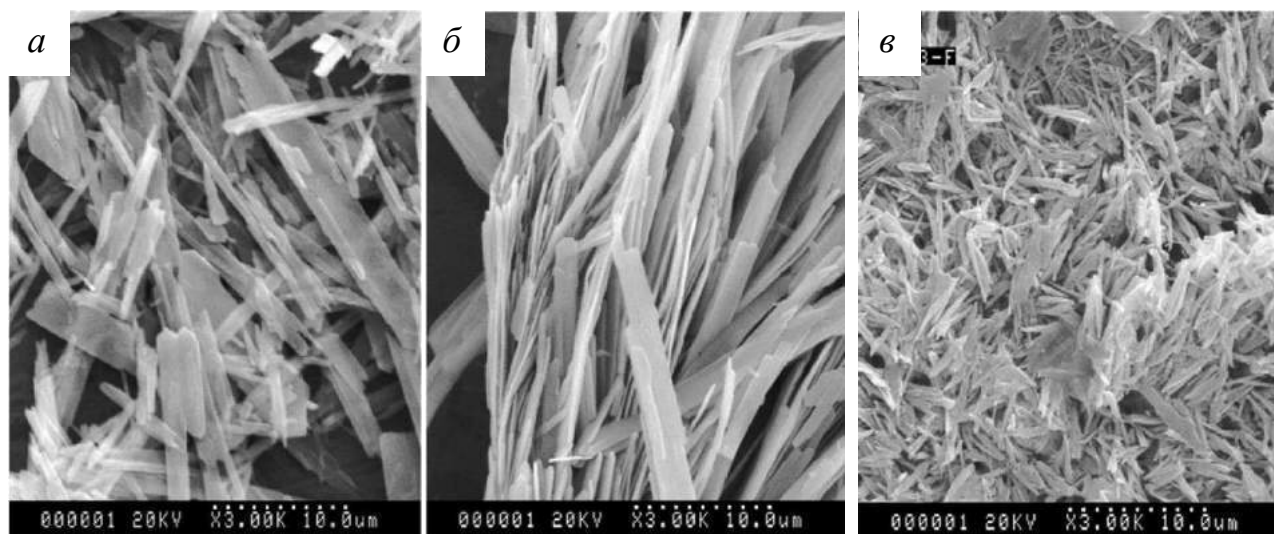


Рис. 18. Микрофотографии (СЭМ) порошка  $\text{MoO}_3$ , синтезированного с помощью гидротермального метода при различных величинах мольного отношения стабилизатор/источник металла: 0,5 (а), 0,7 (б) и 1 (в) [83].

В работе [84] блоки  $\text{MoO}_3$  в орторомбической модификации толщиной от 500 нм до нескольких микрон получали методом осаждения, особое внимание авторы уделили условиям термообработки порошка. Анализ результатов рентгеновской дифракции показал, что при повышении температуры от 300 до 700°C, происходили увеличение интенсивности рефлексов: (020), (040), (060) и (0100), а также существенное понижение интенсивности рефлекса (021). Это указывает на увеличение размера зерен  $\text{MoO}_3$  при повышении температуры обработки (Рис. 19). Так, при 500°C формируются частицы в виде блоков с толщиной 200-300 нм, а при 700°C – блоки спекаются в листы микронной толщины.

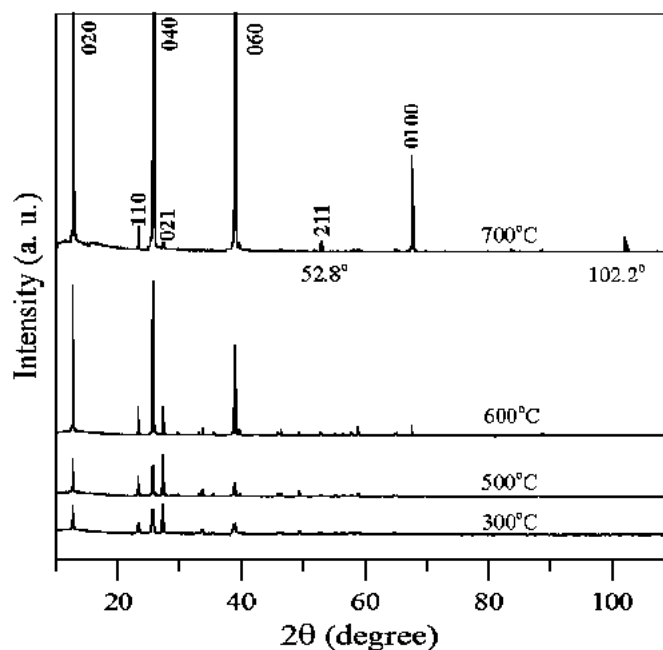


Рис. 19. Дифрактограммы порошков MoO<sub>3</sub>, синтезированных методом осаждения и прокаленных при 300°C, 500°C, 600°C и 700°C [84].

Авторы работы [85] предложили метод получения оксида молибдена путем разложения карбонила Mo(CO)<sub>6</sub> при температуре 500K на подложке из золота (111) в сверхглубоком вакууме. При температуре выше 400K происходит разложение Mo(CO)<sub>6</sub> с выделением металлического молибдена на подложке Au (111), которая является инертной и предоставляет поверхность для роста наночастиц. Полученный молибден проявлял слабую активность во взаимодействии с кислородом, но хорошо окислялся NO<sub>2</sub> с образованием MoO<sub>3</sub> и MoO<sub>2</sub>, которые являются стабильными до температуры 600K.

Вышеописанные методы не позволяют получить наноструктурированный оксид молибдена, при этом использование гидротермального метода в промышленных целях энергетически нецелесообразно, а использование пиролиза ограничено экологическими требованиями.

Наноразмерный оксид молибдена удается получить СВС-методом. Авторы работы [86] представили метод, позволяющий достигнуть размера кристаллитов 40-200 нм, при этом установлено влияние природы стабилизатора, исходной концентрации раствора молибдата аммония, pH среды и температуры реакции на размер и морфологию частиц. Так, при исходной концентрации раствора соли,



равной 0,05 моль/л средний размер полученных частиц составлял 60-80 нм (Рис. 20а), тогда как разбавление раствора до 0,025 моль/л проводило к уменьшению размера кристаллитов до 50 нм (Рис. 20б).

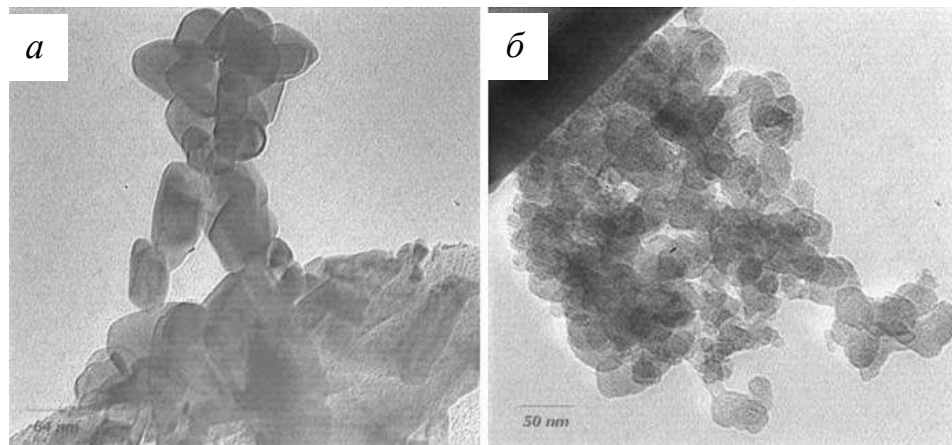


Рис. 20. Микрофотографии (ПЭМ) порошка  $\text{MoO}_3$ , синтезированного при концентрации 0,05 моль/л (а) и 0,025 моль/л (б) [86].

При использовании мочевины в качестве стабилизатора образуются сферические наночастицы размером 20-100 нм, при использовании ПЭГ-200 – крупные субмикронные кристаллиты, в присутствии сорбитола и ЭДТА формируются частицы в виде стержней со стороной от 100 нм. Установлено, что на конечные размеры кристаллитов также влияет рН среды. Так, при использовании мочевины в качестве стабилизатора, при рН, равном 3,5, образуются частицы со средним размером кристаллитов 20 нм, при рН, равном 7, – короткие стержни с диаметром 100-200 нм, дальнейшее повышение рН приводило к образованию стержней микронных и субмикронных размеров.

В работе [87] оксид молибдена был получен посредством термического испарения. Гранулы металлического молибдена загружали в кварцевую трубку, которую помещали в трубчатую печь. Образец нагревали в токе аргона, подаваемого с объемной скоростью 100  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Когда температура в центре кварцевой трубки достигла  $850^\circ\text{C}$ , включали подачу  $\text{O}_2$  со скоростью 100  $\text{см}^3/\text{мин}$ . и выдерживали в течение 20 мин. В результате на стенках кварцевой трубки образовывались наноленты  $\text{MoO}_3$  со средней толщиной 85 нм (Рис. 21)

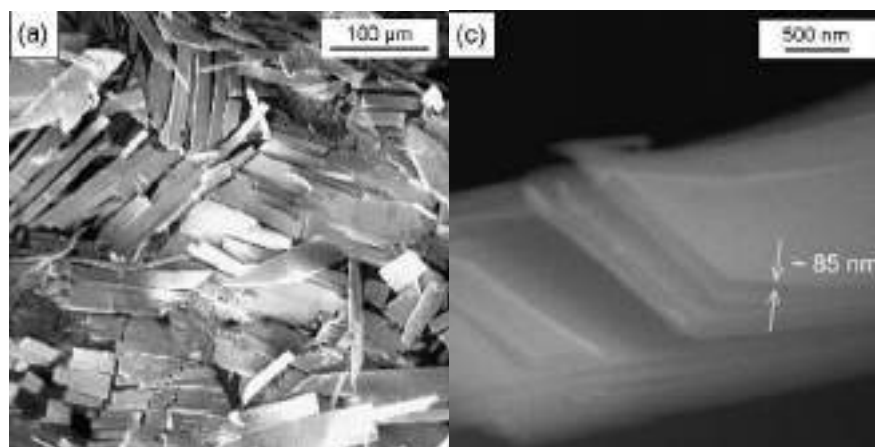


Рис. 21. Микрофотографии (СЭМ) порошка  $\text{MoO}_3$ , синтезированного термическим испарением [87].

В публикации [88] сообщается о получении оксида молибдена методом прямого окисления катушки молибдена. Катушку закрепляли между двумя медными электродами в вакуумной камере и пропускали через нее ток при комнатной температуре. Кремневую подложку, на которой проводили осаждение наночастиц оксида молибдена при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 мин., закрепляли на расстоянии 5 см над катушкой. Установлено, что структуру получаемых частиц можно контролировать, меняя силу тока через катушку и температуру среды. Так, при силе тока 25А образовывались стержни длиной в несколько микрон (Рис. 22а), а при силе тока 75А – сферические частицы диаметром 200-400 нм (Рис. 22б).

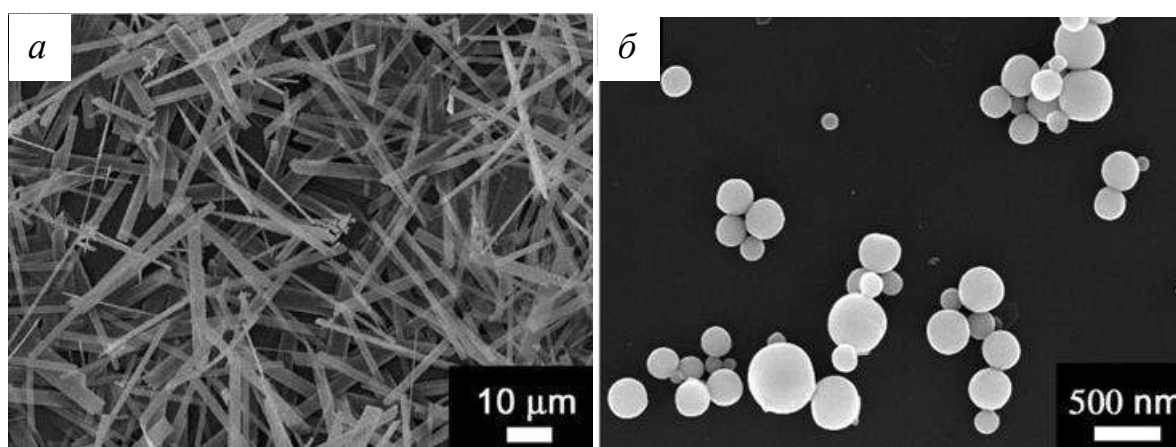


Рис. 22. Микрофотографии (СЭМ) порошка  $\text{MoO}_3$ , синтезированного при силе тока 25А(а) и 75А (б) [88].

Описанным выше физическим методам свойственна низкая воспроизводимость, они позволяют получить оксид молибдена в небольших количествах и, следовательно, не подходят для реализации в промышленности.

Еще одним методом получения оксида молибдена в небольших количествах является сонохимическая обработка гексакарбонила молибдена в декалине в течение 3 ч [89]. Полученные порошки имели средний размер кристаллитов около 20 нм и разный фазовый состав, который, как было установлено, можно контролировать путем выбора атмосферы термообработки образцов: прокаливание в атмосфере азота приводило к образованию смеси оксидов  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoO}_2$ , в атмосфере водорода –  $\text{MoO}_2$ , в атмосфере кислорода –  $\text{MoO}_3$  (Рис. 23).

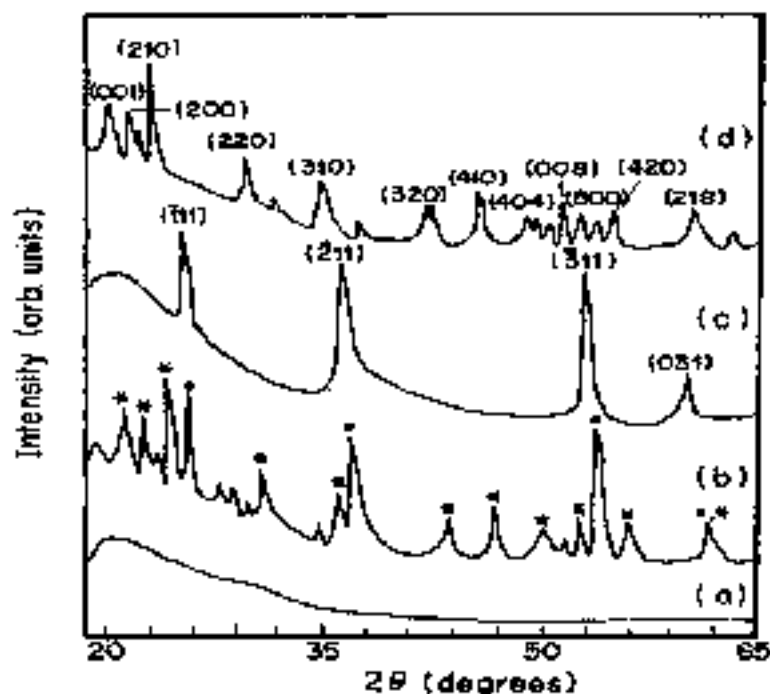


Рис. 23. Дифрактограммы порошка оксида молибдена, синтезированного с помощью приемов сонохимии (a) и прокаленного в атмосфере азота (b), водорода (c), кислорода (d) [89].

Авторы работы [90] представили метод получения оксида молибдена золь-гель синтезом, используя в качестве прекурсора ацетилацетонат молибдена. Диаметр полученных сферических частиц составлял менее 100 нм. Установлено, что существенное влияние на фазовый состав оказывает атмосфера и температура

прокаливания геля: для получения однофазного  $\text{MoO}_3$  в токе азота необходима температура  $420^\circ\text{C}$ , а в атмосфере воздуха –  $600^\circ\text{C}$ .

### Методы получения наноструктурированного оксида вольфрама

Оксид вольфрама можно получать различными методами: золь-гель синтез, метод химического и электрического осаждения, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, гидротермальный метод, распыление, термическое испарение (Таблица №4).

Анализ Таблицы 4 показывает, что известные методы получения нанопорошков оксида вольфрама позволяют получать порошки различной морфологии в широком диапазоне размеров кристаллитов, при этом установлено влияние на физико-химические свойства начальных условий синтеза. Так, в работе [91] показано, что на характер роста нанокристаллов, полученных методом осаждения, влияет продолжительность реакции. При продолжительности осаждения в течение 30 мин. удается получить кристаллиты со средним размером 30 нм (Рис. 24а), при увеличении продолжительности реакции в 2 раза, продукт был представлен в виде блоков длиной  $190\pm 15$  нм и толщиной  $50\pm 5$  нм (Рис. 24б). В работе также показано влияние исходной концентрации соли вольфрамата аммония и азотной кислоты в реакционной массе на скорость осаждения и выход продукта.

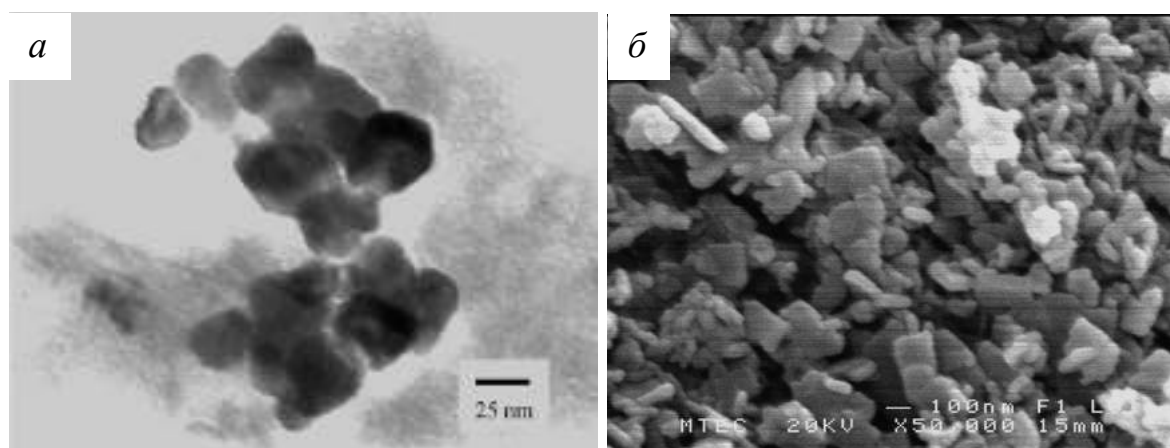


Рис. 24. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ (а) и СЭМ (б), порошка  $\text{WO}_3$ , синтезированного методом осаждения [91].

Таблица 4. Методы получения порошков оксида вольфрама

№№	Метод	Детали метода	Морфология	Лит. источник
1	Осаждение	Источник металла: вольфрамат аммония. Растворитель: вода, подкисленная азотной кислотой. Термообработка: на воздухе при 150-800°C в течение 2 ч.	Частицы различной морфологии с размерами 30-200 нм.	91
2	CVD	Источник металла: вольфрамовая нить. Атмосфера: 8,7% CH <sub>4</sub> , 0,3% O <sub>2</sub> и 91% H <sub>2</sub> или 8,3% CH <sub>4</sub> , 0,7% O <sub>2</sub> и 91% H <sub>2</sub> . Температура: 2400°C.	Стержни длиной до нескольких микрон и диаметром от 0,1 до 1 микрона.	92
3	Золь-гель	Источник металла: вольфрамат аммония. ПАВ: СТАВ. Комплексообразователи: щавелевая и лимонная кислоты. Термообработка: в атмосфере водорода при 800-900°C в течение 1 ч.	Сферические частицы диаметром 60-210 нм.	93
4	Гидротермальный	Источник металла: Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> . Растворитель: вода. Ионообменная смола. Автоклав: обработка при 200-300°C в течение 2 ч. Термообработка: в течение 1 ч при 200-800°C.	Блоки со стороной 100-500 нм.	94

Продолжение Таблицы 4

5	Термическое испарение	Источник металла: порошок вольфрама (99,5%). Температура: 650°C в течение 2 ч.	Стержни длиной 500-1500 нм и толщиной 10-50 нм в моноклинной модификации.	95
6	Электронно-лучевое испарение	Источник металла: порошок WO <sub>3</sub> (99.99%). Электронный пучок: напряжение – 5 кВ, мощность – около 1,5 кВт/см <sup>2</sup> . Температура: 180°C. Термообработка: в вакууме при 200-200°C в течение 1 ч	Пленки в моноклинной модификации.	96
7	Лазерное испарение	Источник металла: порошок WO <sub>3</sub> (99.99%). Мощность лазера: 60 мДж. Испарение: в течении 30 мин при 600°C в среде кислорода и давлении 0,12 мбар.	Пленки в орторомбической модификации.	97
8	Электроосаждение	Источник металла: Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> . Растворитель: вода. Напряжение: 0,06-20,34 В.	Пористые пленки толщиной 100 нм.	98
9	Импульсное магнетронное распыление	Источник металла: вольфрамовая пластина. Осаждение: в смеси Ag и O <sub>2</sub> при общем давлении 0,26 Па, мощности постоянного тока 100 Вт и разрядном напряжении 685 В. Скорость осаждения: 3 нм/мин. Термообработка: на воздухе при 500°C в течение 5 ч.	Пленки в триклинной и моноклинной модификации.	99

Одной из вариаций метода химического осаждения оксида вольфрама является нагревание вольфрамовой нити до температуры  $2400^{\circ}\text{C}$  в окислительной смеси из метана, кислорода (воздух) и водорода, которое позволяет получить стержни  $\text{WO}_3$  длиной до нескольких микрон и диаметром от 0,1-1,0 микрон [92].

Вышеописанные методы не подходят для технологической реализации в промышленных масштабах с целью получения нанопорошка оксида вольфрама, так как не позволяют достигнуть нанометровых размеров кристаллитов с узким распределением частиц по размеру и требуют высоких энергетических затрат.

В работе [93] золь-гель методом с использованием в качестве стабилизатора цетилтриметиламмоний бромида получали наноразмерный  $\text{WO}_3$ . Размеры кристаллитов полученного оксида вольфрама составляли от 60 до 210 нм. Авторы показали, что метод позволяет получать  $\text{WO}_3$  с очень узким распределением по размерам, при этом на морфологию влияют концентрации в реакционной смеси вольфрамата аммония, стабилизатора и комплексообразователя, а также температура термообработки.

Авторы работы [94] представили гидротермальный метод получения порошка оксида вольфрама, при котором для перевода вольфрамата аммония в водородную форму использовали ионообменную смолу. Прокаливание продукта проводили в интервале температур  $200\text{-}800^{\circ}\text{C}$ , при этом формировались блоки  $\text{WO}_3$  со стороной 100-500 нм в моноклинной модификации (Рис. 25).

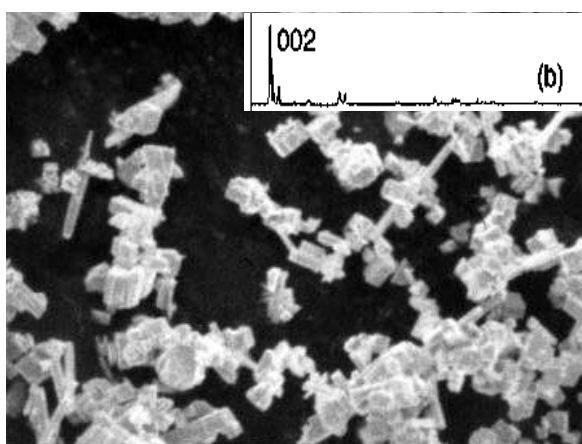


Рис. 25. Микрофотография (СЭМ) порошка  $\text{WO}_3$ , синтезированного гидротермальным методом [94].

В работе [95] наностержни оксида вольфрама длиной 500-1500 нм и толщиной 10-50 нм получали термическим испарением металла (Рис. 26а). Процесс проводили при 650°C с использованием в качестве подложек вольфрамовых пластин. Рост кристаллов происходил в двух ортогональных направлениях, которые соответствовали плоскостям (010) и (002) моноклинной модификации  $WO_3$  (Рис. 26б и 26в)

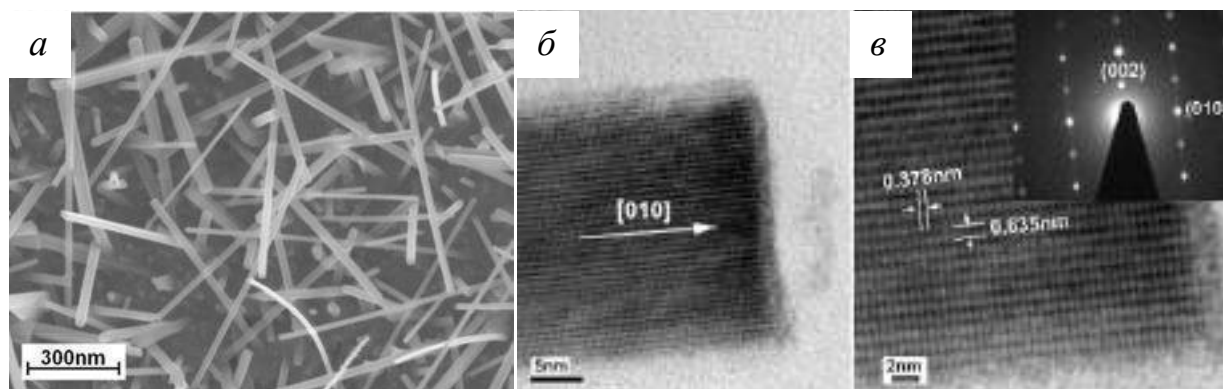


Рис. 26. Микрофотографии, полученные с помощью СЭМ (а) и ПЭМВР (б, в), порошка  $WO_x$ , синтезированного термическим испарением [95].

Описанный метод имеет вариации: испарение можно проводить с использованием электронного [96] и лазерного [97] излучения с целью получения пленок оксида вольфрама моноклинной или орторомбической модификации, соответственно (методы №6 и №7, Таблица 4).

В работе [98] тонкие пленки оксида вольфрама получали катодным электроосаждением на подложки золота или оксида олова. Электроосаждение проводили в интервале величин потенциала 0,06-20,34 В в аргоне. Полученные пленки были пористыми и имели толщину около 100 нм

Еще одним физическим методом получения пленок оксида вольфрама является метод осаждения с помощью импульсного магнетронного распыления [99]. Процесс проводили при комнатной температуре при непрерывном вращении подложки, мощности постоянного тока 100 Вт и разрядном напряжении 685 В. После прокаливании при 500°C пленки состояли из смеси моноклинной и триклинной модификации, что подтверждают данные РФА (Рис. 27).



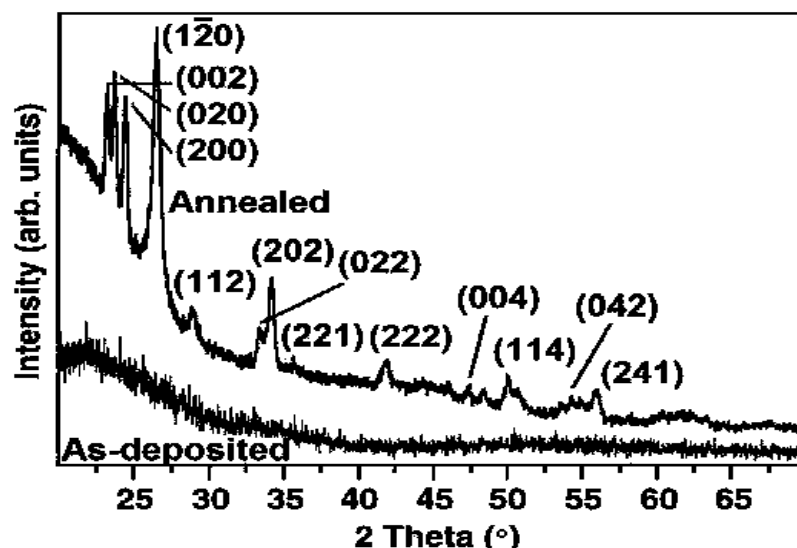


Рис. 27. Дифрактограмма пленки оксида вольфрама, полученной с помощью импульсного магнетронного распыления [99].

Представленные физические методы получения оксида вольфрама не подходят для технологической реализации в промышленном масштабе, так как требуют использования сложного оборудования, не обеспечивают высокой воспроизводимости и позволяют получать оксид вольфрама только в виде пленок. Данные технологии могут быть потенциально интересны только с точки зрения нанесения пленок на дисплейные устройства, зеркала и смарт-окна.

Проведенный анализ публикаций последнего 10-летия показывает, что среди известных методов получения нанопорошков оксидов металлов наиболее многообещающими с точки зрения практического использования являются методы «мокрой» химии. Они позволяют регулировать размер частиц и параметры пористой структуры в материалах с точностью до 10-20 нм, получать наночастицы с узким распределением по размерам, покрытия с контролируемой упаковкой частиц. Использование этих методов дает возможность осуществлять дизайн каталитических систем нового поколения и наносить пленки, достигая высокой фазовой и химической чистоты.

Особенно перспективным является золь-гель синтез, который с полным основанием можно причислить к «мягкой» химии, так как для его реализации не

требуется высоких температур и давлений, высоких энергетических затрат, и он практически всегда является экологически приемлемыми, что является одними из ключевых факторов при выборе метода для технологической реализации. Для получения материалов с заданными свойствами в ходе золь-гель синтеза необходимо контролировать следующие параметры процесса: концентрации компонентов в исходных растворах и их количественные отношения, режим перемешивания, рН среды, температуру синтеза и прокаливания, вязкость жидкого субстрата. Поэтому одной из важнейших задач создания научных основ метода является установление корреляции между условиями синтеза, структурой композита и его физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

## **1.2. Особенности физико-химических свойств графена и композитов на его основе**

Графен и композиты с его участием привлекают внимание исследователей благодаря уникальным электронным, термическим и механическим свойствам графена, обусловленным его строением, для которого характерно наличие одноатомных слоев атомов углерода в  $sp^2$  гибридизации [100, 101]. Значительное количество работ уже показали большой потенциал использования графена в различных областях науки и техники, таких как аккумулярование энергии, электронные устройства, создание химических и биологических сенсоров, фотокатализ и др. [102].

### **Зонная структура графена**

В графене каждый атом углерода окружен тремя ближайшими соседями и обладает четырьмя валентными электронами, три из которых имеют  $sp^2$ -гибридизованные орбитали, формирующие ковалентные связи с соседними атомами и располагающиеся в одной плоскости под углами  $120^\circ$ . Четвертый электрон находится на  $2p_z$ -орбитали, ориентированной перпендикулярно к этой плоскости, и отвечает за низкоэнергетические электронные свойства графена. Квазиимпульс электрона, находящегося в поле кристаллической решетки графена, заключен в пределах первой зоны Бриллюэна, которая имеет форму шестиугольника [103]. Wallace [104] показал, что углы первой зоны Бриллюэна графена являются точками, в которых происходит соприкосновение валентной зоны и зоны проводимости  $2p_z$ -электрона. Зона проводимости и валентная зона выглядят как два конуса, соприкасающихся в точках Дирака, т.е. запрещенная зона у графена отсутствует (Рис. 28) [105].

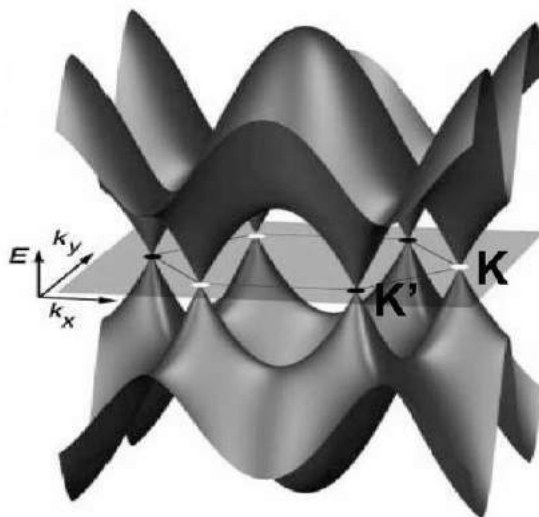


Рис. 28. Зонная структура графена [105].

Благодаря своему строению графен обладает набором уникальных свойств.

#### *Высокая подвижность носителей заряда*

Нулевая масса носителей заряда обуславливает их исключительно высокую подвижность. Теоретические расчеты позволяют ожидать величину, равную  $10^5$   $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при комнатной температуре. Экспериментально была достигнута подвижность заряда  $1,5 \cdot 10^4$   $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [106].

#### *Квантовый эффект Холла*

Установлено, что при комнатной температуре в графене наблюдается квантовый эффект Холла, обусловленный нулевой эффективной массой носителей заряда [107].

#### *Минимальная удельная проводимость*

Удельная проводимость графена никогда не падает ниже кванта проводимости  $4e^2/h$  независимо от наличия дефектов и количества слоев [107]. Для всех других известных материалов, такая низкая проводимость при низких температурах обычно приводит к переходу в состояние диэлектрика, но для графена переход не наблюдается вплоть до температуры жидкого гелия.

#### *Клейновское туннелирование (Парадокс Клейна)*

Безмассовые частицы, описываемые уравнением Дирака, проходят через сколь угодно широкие и высокие потенциальные барьеры без отражения с

вероятностью, близкой к единице. Это объясняет высокую подвижность электронов в пленке графена даже при наличии в ней примесей [108].

#### *Сверхкритический заряд*

Резонансы в транспортных коэффициентах и локальной плотности в области вокруг сверхкритических зарядов можно наблюдать с помощью сканирующей туннельной микроскопии вокруг обычных двух- и трехвалентных примесей в графене [109].

#### *Универсальность фотопоглощения*

Графен прозрачен и поглощает 2,3% белого света [110]. Коэффициент фотопоглощения для одного слоя графена равен  $\pi\alpha$ , где  $\alpha$  – постоянная тонкой структуры. Благодаря высокой прозрачности и проводимости графен можно использовать в качестве внешнего электрода в жидкокристаллических дисплеях, солнечных батареях и фотоэлектронных датчиках.

#### *Маргинальность кулоновского взаимодействия*

Линейная дисперсия электронов приводит к ряду последствий, одним из которых является маргинальность кулоновского взаимодействия. Безразмерный коэффициент  $r_s$  - отношение характерных величин кулоновской и кинетической энергий квантовой системы в графене не зависит от концентрации электронного газа, и может быть изменен только в довольно ограниченных пределах помещением графена в различные среды.

$$r_s = e^2/\epsilon\hbar v_F \approx 2.19/\epsilon$$

Недостижимость больших значений  $r_s$  приводит, в частности, к невозможности существования сильнокоррелированных фаз, таких как вигнеровский кристалл [111].

#### *Переход в состояние экситонного диэлектрика*

Отсутствие запрещенной зоны дает возможность перестройки основного состояния графена в результате спонтанного образования конденсата электрон-дырочных пар, сходной с образованием экситонного диэлектрика, которое возможно по результатам численного моделирования в графене, помещенном в вакуум [112].

### *Высокая теплопроводность*

Теплопроводность взвешенного графена при комнатной температуре составляет 5000 Вт/м·К и считается наибольшей из известных материалов [113].

### *Высокая механическая прочность*

Графен имеет высокую прочность, которая соответствует так называемой «теоретической прочности бездефектного твердого тела», и в настоящее время является рекордной. Расчетная величина модуля Юнга для графена равна  $\sim 1$  ТПа [114].

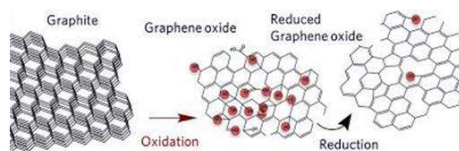
### *Большая удельная поверхность*

Теоретически рассчитанное значение удельной поверхности равно 2630 м<sup>2</sup>/г [106].

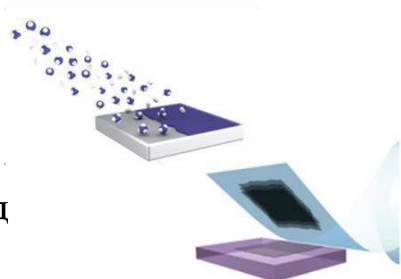
## **Методы получения графена**

Наиболее часто среди методов получения графеновых структур (Рис. 29) используются подходы, включающие стадию окисления графита с образованием оксида графена [115, 116]. Оксид графена (ОГ) – нестехиометрическое соединение с отношением С:О, изменяющимся от 2,0 до 2,9. Описание его электронной структуры затруднено из-за хаотического распределения карбоксильных, гидроксильных и эпоксидных групп. Предложено рассматривать оксид графена как комбинацию областей  $sp^2$ - $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода [117]. Оксид графена является диэлектриком, однако его электронными характеристиками можно управлять путем изменения степени окисления [118].

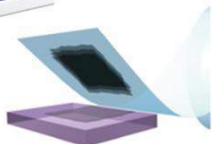
- Путем восстановления оксида графена



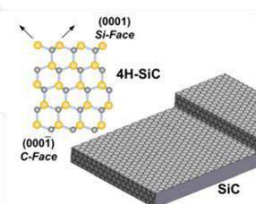
- CVD метод



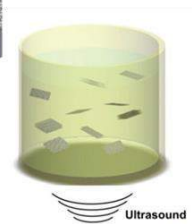
- Скотч-метод



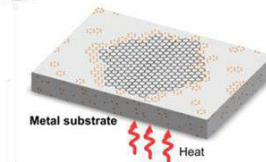
- Графитизация SiC при испарении Si



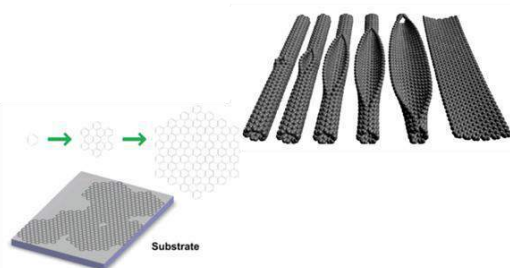
- Расслаивание графита под действием ультразвука



- «Выпотевание» углерода из растворов в металлах



- «Разрезание» нанотрубок



- Органический синтез

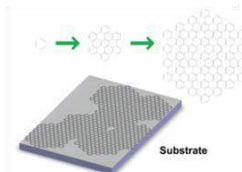


Рис. 29. Методы получения графеновых структур

Установлено, что превращение графена в оксид графена является необратимым процессом, и путем последующего восстановления не удастся вернуть ему первоначальную структуру и уникальные электрические свойства. Восстановленный оксид графена (ВОГ) содержит значительное количество кислорода и дефектов, которые разрушают его делокализованную  $\pi$ -систему [119, 120]. Различные дефекты не только индуцируют локальные изменения плотности  $\pi$ -электронов, но и изменяют реакционную способность определенных участков графена [121]. Поэтому создание способов количественного получения графена, не содержащего кислород, является предметом многих исследований нескольких последних лет.

К основным методам получения графена, не включающим стадию окисления, можно отнести механохимическое расщепление [122, 123], осаждение пленок графена из газовой фазы [124] и расслаивание графита под действием ультразвука

в различных растворителях и других жидких средах [125], при этом только последний метод можно рассматривать для производства.

Эксфолиацию графена проводят в жидких средах, чаще всего в воде, в присутствии поверхностно-активных веществ [126, 127] или ионных жидкостей [128] для стабилизации графеновых листов и предотвращения их агломерации, варьируя рН среды от кислой до сильно щелочной среды [129]. Например, расслаивание проводят в водных растворах щелочного лигнина [126], додецилсульфата натрия [127], додецилбензолсульфоната натрия [131], а также в органических растворах имидазола [131], диметилформамида [132], смеси бензола и гексафторбензола [133], в гептане [134]. Выход однослойного графена невелик и зависит от природы стабилизатора и/или растворителя. Следует отметить, что использование многих перечисленных соединений является проблематичным из-за их токсичности, следовательно, поиск новых жидкофазных систем для эффективного расслоения графита является актуальной задачей.

### **Графеновые композиты**

Благодаря своим уникальным тепловым, механическим и электронным свойствам графен является перспективным кандидатом для создания композиционных материалов на основе полимеров, металлов, оксидов металлов, органических кристаллов и др [135]. Графен улучшает физико-химические свойства принимающей композитной матрицы. Так, будучи самым прочным и жестким он является идеальным кандидатом для армирования композиционного материала. Его 2D структура придает материалу максимально возможную прочность на изгиб. Высокое отношение линейного размера слоя графена к толщине позволяет ему быть идеальным ограничителем распространения трещин. В работе [136] сообщают об улучшении параметра трещиностойкости  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на 235% при введении 1,5 об.% графена, который образовывал непрерывную сетку по границам зерен и блокировал распространение трещин. В работе [137] успешно оптимизировано сочетание адгезивов и графена/углеродных нанотрубок



(УНТ) для создания высокопрочного, легкого, устойчивого к повреждению композитного материала.

Улучшение электропроводности также является одним из следствий введения графена в матрицу будущего материала. Очень низкие пороги перколяции были достигнуты в различного типа теплоизоляционных матрицах: 0,15 об.% для системы ВОГ-винилхлорид/винилацетат [138], 0,47 об.% для системы графен-полиэтилентерефталат (проводимость 2,11 См/м при введении 3 об.% графена) [139]. В работе [140] сообщается, что для композита графен- $\text{Al}_2\text{O}_3$  величина перколяции составляет 3 об.% при введении 0,15 об.% графена. Электропроводность композитов возрастает с увеличением доли графена и достигает 5709 См/м при содержании 15 об.% графена, что на 170% выше, чем ранее сообщалось для композита  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -УНТ [141]. Установлено, что композиты графен- $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале температур 2-300 К ведут себя как полуметаллы.

Графен является привлекательным составляющим компонентом анодов Li-ионных батарей. В чистых оксидах металла анода наблюдается быстрое уменьшение емкости из-за плохой проводимости, деградации структуры и агломерации частиц. Использование графена в качестве матрицы закрепления оксидов металла в наноструктурах, как ожидается, сможет решить эти проблемы [142]. Во-первых, графен обеспечит хорошую проводимость, во-вторых, будет препятствовать агломерации наночастиц оксидов металла. В работе [143] сообщается, что гибридный анодный материал  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -графен имеет емкость, равную 900 мАч/г, что практически вдвое больше емкости чистого  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (400 мАч/г), и является следствием присутствия проводящей матрицы из листов графена. В работе [144] анод  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -графен демонстрируют очень высокую обратимую емкость: 1100 мАч/г в течение первых 10 циклов и более 1000 мАч/г после 130 циклов, тогда как для чистого  $\text{Co}_3\text{O}_4$  этот параметр равен 600-850 мАч/г.

Управление температурным режимом в Li-ионных батареях также является важным вопросом: самонагрев ограничивает срок службы и отрицательно влияет на производительность. Термическая стабильность электрода может быть значительно улучшена за счет использования графена благодаря его высокой

теплопроводности [145]. В работе [146] сравнивали теплопроводность нитрида кремния, с добавками 0,9-8,6 об.% УНТ и 4,3-24,4 об.% графена. Установлено, что добавление обоих компонентов приводит к анизотропной термической реакции: уменьшению теплопроводности нитрида кремния по толщине и ее увеличение в плоскости проводимости. В последнем случае теплопроводность увеличилась в два раза по сравнению с чистой матрицей нитрида кремния, что объясняется ориентацией графеновых листов в матрице  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Постоянный спрос на оптимизацию свойств материалов вдохновляет исследователей на проектирование и создание специально построенных гибридных архитектур с заданными параметрами. Поэтому разработка методов получения графеновых композитов, установление корреляций в ряду «условия синтеза – структура – свойства» является важной актуальной задачей.

#### 1.4. Методы получения графен-керамических композитов

Методы получения графен-керамических композитов разделяют на порошковые, основанные на перемешивании готовых материалов в шаровой мельнице, и «мокрые», которые в свою очередь подразделяются на *ex-situ* гибридизацию и *in-situ* кристаллизацию [135, 147].

*Ex-situ* гибридизация заключается в нанесении графеновых листов на предварительно синтезированные или коммерчески доступные нанокристаллиты. Перед нанесением производят модификацию поверхности нанокристаллов и/или графеновых листов для осуществления их взаимодействия. Например, модифицированные бензилмеркаптаном наночастицы CdS [148] и аминопропилтриметоксисиланом наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [144] были успешно нанесены на чешуйки оксида графена и графена посредством  $\pi$ - $\pi$  и ван-дер-ваальсового взаимодействия, соответственно.

Метод *ex-situ* гибридизации позволяет предварительно выбрать наноструктуры с требуемыми функциональными возможностями, но он не всегда может обеспечить равномерное распределение наночастиц и листов

графена/ОГ/ВОГ в композите. В противоположность ему, *in-situ* кристаллизация позволяет добиваться однородности и равномерного нанесения путем управления зародышеобразованием в коллоидном растворе. К данной группе относятся следующие методы: электрохимическое осаждение, химического восстановления, золь-гель синтез, термическое выпаривание, гидротермальный и сольвотермальный.

### Методы получения композитов графен/ОГ – оксид кобальта

Методы *in-situ* кристаллизации широко используются для получения композитов на основе оксида кобальта. Так, в работе [149] сообщают о получении 3D графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$  композитных структур гидротермальным методом. Графен был синтезирован посредством химического осаждения из паровой фазы (CVD) с использованием никелевой пены в качестве подложки и этанола – в качестве источника углерода для выращивания графена. Гидротермальный процесс проводили в автоклаве при  $120^\circ\text{C}$  в течение 16 ч, а процесс термообработки – при  $450^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Полученный композит представлял собой 3D сеть графена толщиной около 100-120 мкм, покрытого стрержнями оксида кобальта диаметром 200-300 нм, при этом толщина оболочки  $\text{Co}_3\text{O}_4$  составляла около 10 мкм (Рис. 30). Данная структура интересна с точки зрения применения в суперконденсаторах и Li-ионных батареях благодаря большой удельной поверхности.

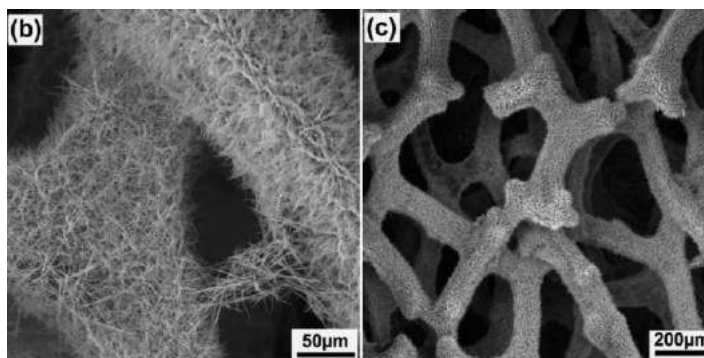


Рис. 30. Микрофотографии (СЭМ) композита графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтезированного гидротермальным методом [149].

Авторы работы [150] сообщают о получении графенового композита на основе оксида кобальта методом химического восстановления. В синтезе использовали коммерчески доступный оксид графита (Hefei KeYan Chemical Materials Company), ацетат кобальта – в качестве источника металла,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и гидразин в качестве восстановителей ионов кобальта и оксида графена. Прокаливание проводили при температуре  $400^\circ\text{C}$  на воздухе. В КРС-спектре полученного композита (Рис. 31а) присутствовали как полосы оксида кобальта ( $192\text{ см}^{-1}$ ,  $480\text{ см}^{-1}$ ,  $525\text{ см}^{-1}$ ,  $615\text{ см}^{-1}$  и  $682\text{ см}^{-1}$ ), так и широкие D и G полосы ( $1360\text{ см}^{-1}$  и  $1595\text{ см}^{-1}$ ) графена. По данным атомно-силовой микроскопии (Рис. 31б), наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  были равномерно распределены по поверхности графена и имели средний размер 2-3 нм.

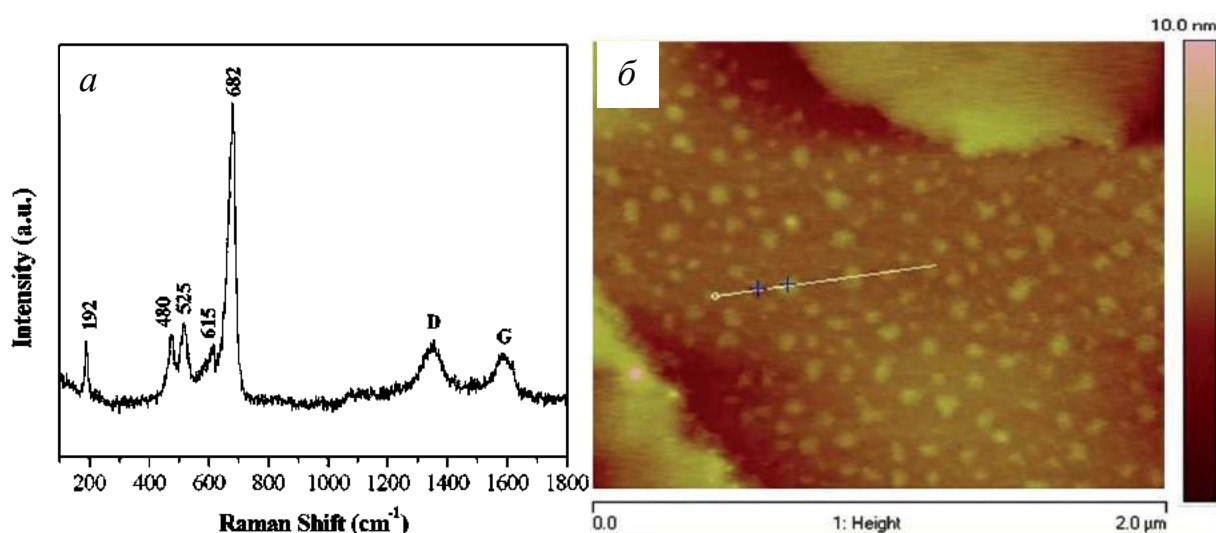


Рис. 31. КРС-спектр (а) и микрофотография (б), полученная с помощью АСМ, композита графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтезированного методом химического восстановления [150].

В работе [151] сольвотермальным методом получали композит ОГ- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Рис. 32). Синтез включал в себя 2 этапа: получение оксида графена методом Хаммера [152] и нанесение на его поверхность оксида кобальта.

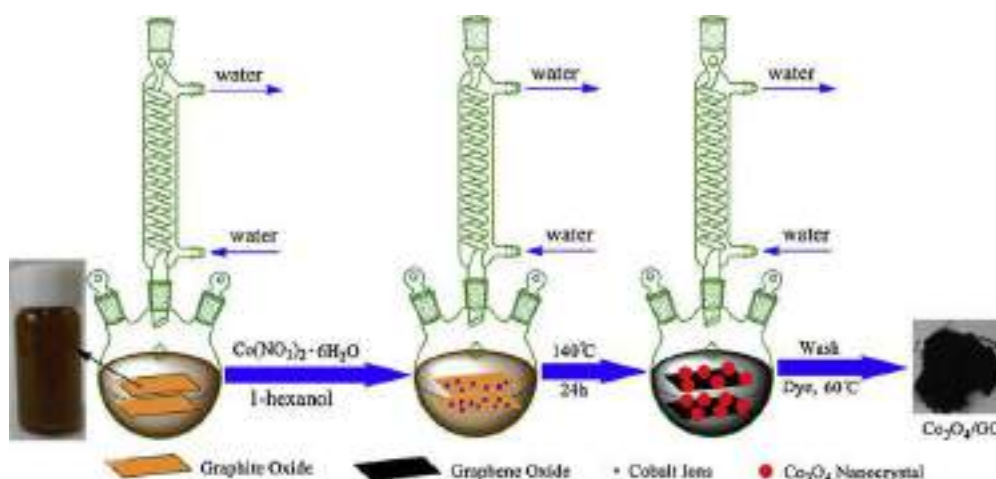


Рис. 32. Схема получения композита ОГ- $\text{Co}_3\text{O}_4$  сольвотермальным методом [151].

По данным сканирующей электронной микроскопии (Рис. 33а), эта технология позволяет получить композит, в котором наночастицы оксида кобальта равномерно распределены по поверхности листов оксида графена, при этом на дифрактограмме (Рис. 33б) отсутствуют рефлексы, относящиеся к ОГ, что говорит об экранировании оксида графена частицами шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

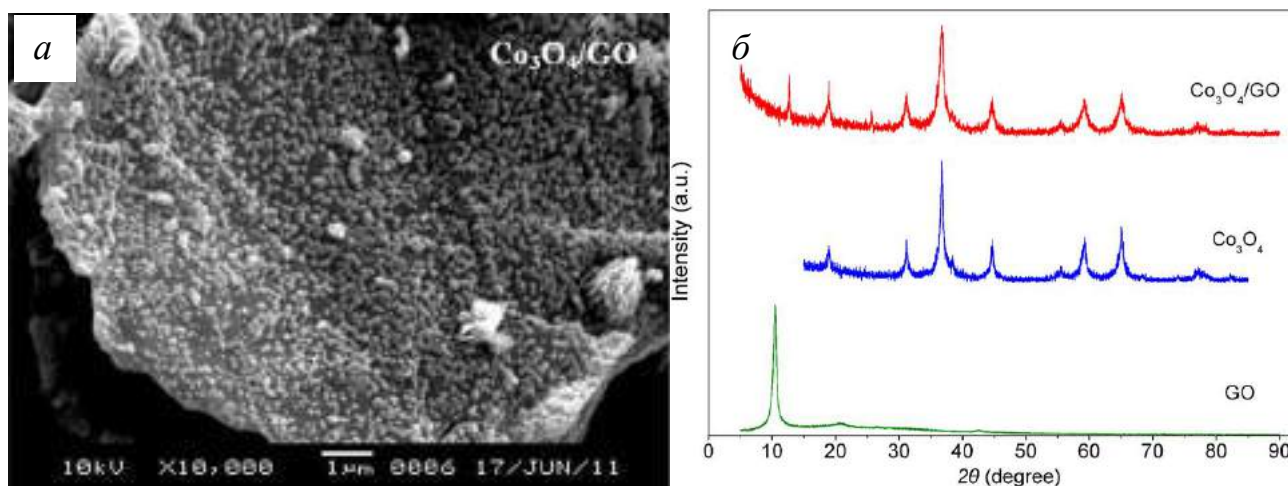


Рис. 33. Микрофотография, полученная с помощью СЭМ (а), и дифрактограмма (б) композита ОГ- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтезированного сольвотермальным методом [151].

Представленные методы синтеза композитов ОГ – оксид кобальта позволяют получать различные структуры. Однако следует отметить, что технологическое оформление гидротермального и сольвотермального синтезов требуют высоких энергетических затрат и сложного оборудования, а метод химического

восстановления включает стадию окисления графита, которая разрушает делокализованную  $\pi$ -систему графена, что приводит к потере уникальных свойств. Поэтому разработка новых методов получения композитов графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$  является актуальной задачей.

### Методы получения композитов графен/ВОГ – оксид никеля

Композиты графен – оксид никеля получают гидротермальным и сольвотермальным методами, золь-гель синтезом, пиролизом и атомно-слоевым осаждением.

В работе [153] сообщается о гидротермальном методе получения композита ВОГ – оксид никеля в сочетании с микроволновым излучением, который позволяет достичь равномерного распределения в субстрате наночастиц NiO с размерами 20-50 нм (Рис. 34). Автоклавирование проводили при  $180^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, при этом в качестве источника металла использовали  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , а оксид графена получали с помощью метода Хаммера.

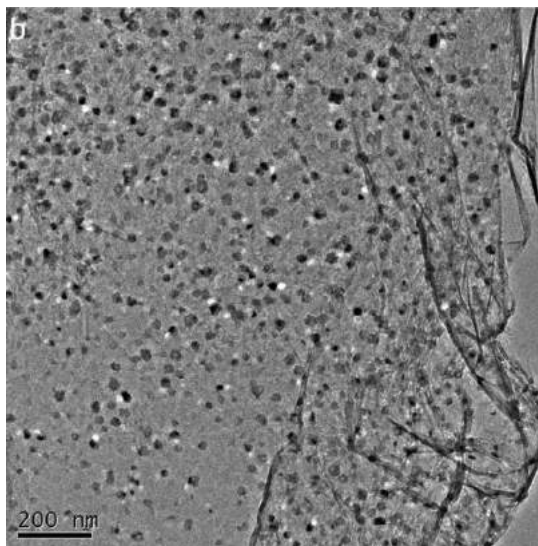
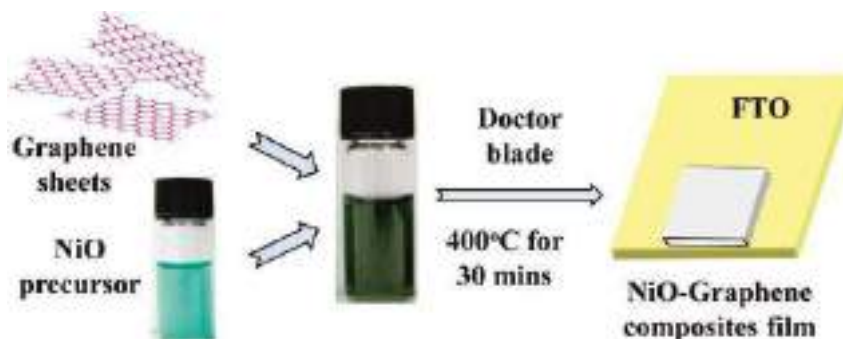


Рис. 34. Микрофотография (ПЭМ) композита ВОГ-NiO, синтезированного гидротермальным методом [153].

В работе [154] предложен метод получения пленок графен-NiO, путем смешения прекурсора оксида никеля и графена с дальнейшей термической

обработкой (Рис. 35). Хлорид никеля использовали в качестве источника металла, графен был получен эксфолиацией графита с помощью ультразвукового воздействия (Bay Carbon).



35. Метод получения композита графен-NiO (FTO - прозрачный субстрат оксида олова, легированного фтором) [154].

Предложенный метод не позволял достичь однородности нанесения: наночастицы оксида никеля с размером 15-20 нм были неравномерно распределены по поверхности листов графена (Рис. 36).

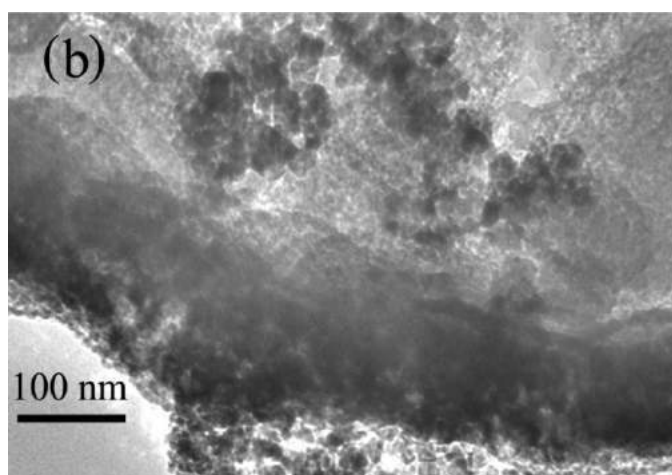


Рис. 36. Микрофотография (ПЭМ) композита графен-NiO, синтезированного термическим разложением [154].

В работе [155] сольвотермальным методом получали композиты ВОГ-NiO, имеющие трехмерную структуру в виде цветка с лепестками толщиной 20-30 нм (Рис. 37a). Нитрат никеля использовали в качестве источника металла, N,N-диметилформамид в качестве растворителя. Получение оксида графена проводили



методом Хаммера. Стоит отметить, что на дифрактограммах присутствие графена в композитах на основе NiO начинает проявляться только при его содержании в образцах более 21 масс% (Рис. 37б).

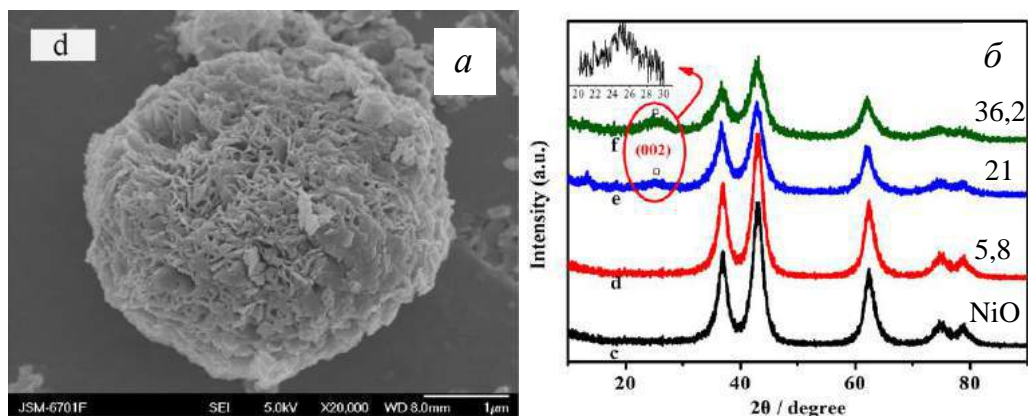


Рис. 37. Микрофотография (СЭМ) (а) и дифрактограммы (б) композитов ВОГ-NiO, синтезированных сольвогермальной методом [155].

В работе [156] сообщается о получении композитов ВОГ-NiO золь-гель синтезом, в котором в качестве источника металла использовали  $\text{NiC}_2\text{O}_4$ , в качестве стабилизатора золя – щавелевую кислоту. Суспензию ОГ, полученную методом Хаммера, стабилизировали этиленгликолем. Термообработку конечного продукта проводили при  $400^\circ\text{C}$  в течение 3 ч на воздухе. Полученный композит состоял из нановолокон, окутанных тонкими полупрозрачными пленками графена, при этом сами нановолокна состояли из частиц NiO с размерами 5-7 нм (Рис. 38).

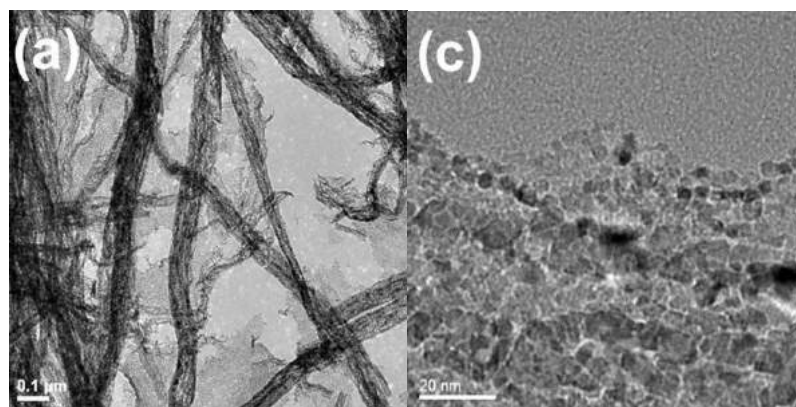


Рис. 38. Микрофотографии (ПЭМ) композита ВОГ-NiO, синтезированного золь-гель методом [156].



В работе [157] атомно-слоевым осаждением (АСО) наносили оксид никеля на пористый графен, полученный по методу группы D. Zhao [158].

Осаждение проводили в АСО-реакторе закрытого камерного типа с горячими стенками. Никелоцен ( $\text{NiCp}_2$ ) и  $\text{O}_3$  были использованы в качестве прекурсоров. Нанопористый графен диспергировали в этаноле под действием ультразвука и переносили на кварцевую пластину. Осаждение проводили при  $300^\circ\text{C}$  путем последовательного взаимодействия нанопористого графена,  $\text{O}_3$  и  $\text{NiCp}_2$ . Метод позволяет достичь равномерного распределения частиц  $\text{NiO}$  по поверхности графена (Рис. 39а), при этом в КРС-спектре наблюдаются интенсивные D и G полосы, присущие графену, а также слабая уширенная полоса в области  $514\text{ cm}^{-1}$ , относящаяся к  $\text{NiO}$  (Рис. 39б).

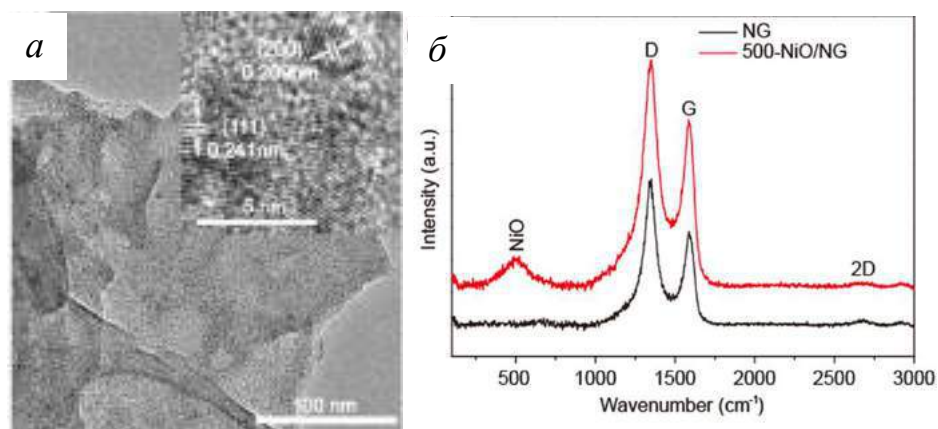


Рис. 39. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ (а), и КРС-спектр (б) композита графен- $\text{NiO}$ , синтезированного атомно-слоевым осаждением после 500 циклов [157].

Среди вышеописанных методов получения композитов графен- $\text{NiO}$  наиболее перспективными являются «мокрые» методы синтеза: гидротермальный и сольвотермальный, а также золь-гель синтез. Простое перемешивание графена и прекурсора металла не позволяет достичь однородности нанесения оксида никеля на поверхности графена, а атомно-слоевое осаждение требует сложного оборудования, что проблематично при перенесении на технологическую схему. При этом гидротермальный и сольвотермальный методы требуют высоких энергетических затрат, поэтому проблема поиска перспективного как с

технологической, так и с экономической точек зрения метода получения композита графен-NiO не является решенной.

### Методы получения композитов графен/ВОГ-оксид молибдена

Графеновые композиты на основе оксида молибдена получают методами *in-situ* кристаллизации. В работе [159] сообщается о получении пленок композита ВОГ-MoO<sub>3</sub> сольвоотермальным методом. Хлорид молибдена использовали в качестве источника металла, диметилформамид – в качестве растворителя, оксид графена был получен с помощью метода Хаммера. Автоклавирование проводили при 180°C в течение 9 ч. Данный метод позволяет получать пленки композита графен/оксид молибдена, в которых наночастицы MoO<sub>3</sub> с размером до 20 нм равномерно распределены по поверхности графена (Рис. 40).

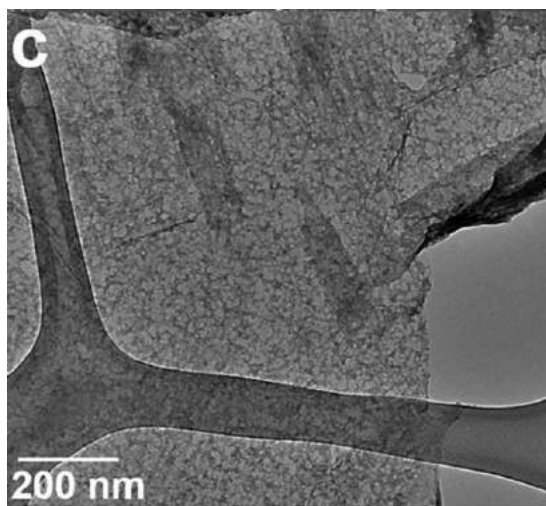


Рис. 40. Микрофотография (ПЭМ) композита ВОГ-MoO<sub>3</sub>, синтезированного сольвоотермальным методом [159].

Авторы работы [160], используя родственный предыдущему методу подход, получали графеновые композиты на основе стержневидных и сферических наночастиц оксида молибдена (Рис. 41). Процесс проводили в 3 стадии: получение оксида графена методом Хаммера, получение оксида молибдена гидротермальным методом, его нанесение на графен.

Установлено, что на форму кристаллитов  $\text{MoO}_3$  влияет pH реакционной среды: для получения стержней необходима кислая среда, а для получения сфер – щелочная. Гидротермальную обработку проводили при  $180^\circ\text{C}$  в течение 14 ч.

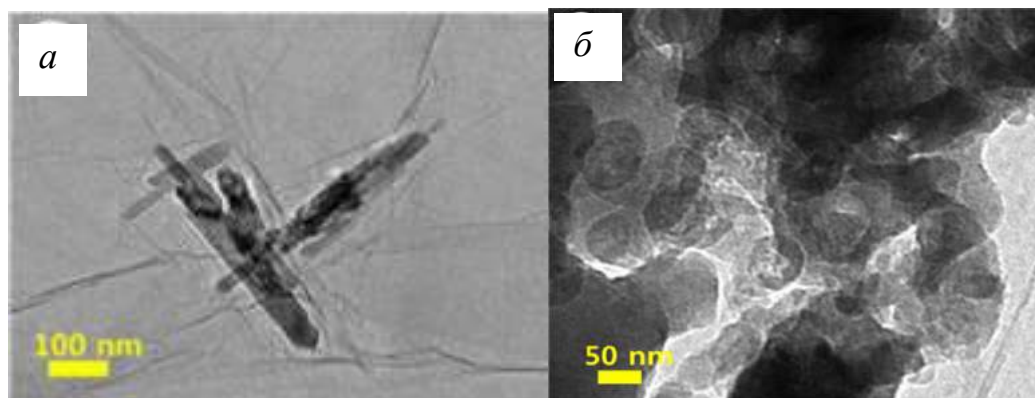


Рис. 41. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, графеновых композитов, в которых  $\text{MoO}_3$  представлен в виде стержней (а) и сферических наночастиц (б) [160].

В работе [161] методом распылительного пиролиза были получены композиты ВОГ- $\text{MoO}_2$  и ВОГ- $\text{MoO}_3$ . Смесь из оксида графена, полученного методом Хаммера, и тетрагидрата молибдата аммония подвергали распылительному пиролизу в кварцевом реакторе при  $900^\circ\text{C}$  в атмосфере азота, в результате чего формировался композит ВОГ- $\text{MoO}_2$ . Для получения композита ВОГ- $\text{MoO}_3$  продукт выдерживали при  $300^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха. Наночастицы оксида молибдена были равномерно распределены в матрице ВОГ (Рис. 42), при этом размер частиц  $\text{MoO}_2$  составлял 45 нм, а  $\text{MoO}_3$  - 19 нм.

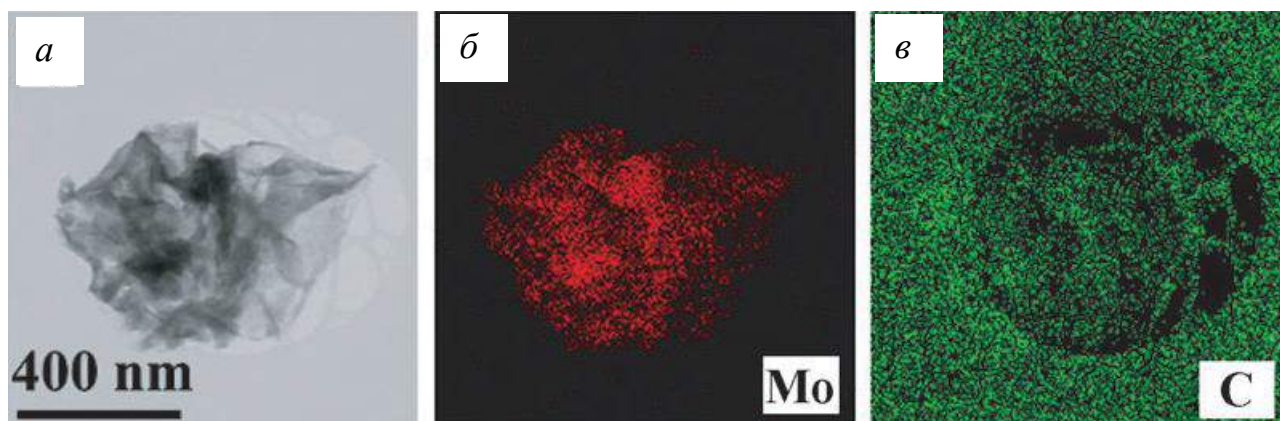


Рис. 42. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ, композита ВОГ- $\text{MoO}_3$  (а), распределение Mo (б) и C (в) в композите [161].

В работе [162] сообщается о получении композитов ВОГ/ $\text{MoO}_2$  методом восстановления, в котором высушенную смесь из фосфорно-молибденовой кислоты и оксида графена, полученного методом Хаммера, прокаливали в трубчатой печи при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в среде аргона и водорода (10%  $\text{H}_2$ ). В результате наночастицы  $\text{MoO}_2$  с размерами 2-30 нм были равномерно распределены по поверхности ВОГ (Рис. 43).

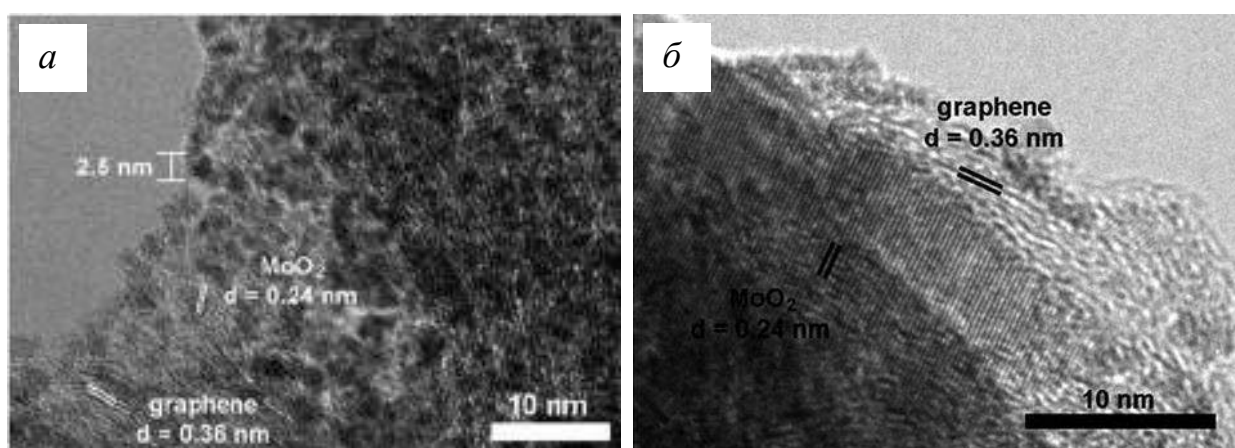


Рис. 43. Микрофотографии (ПЭМВР) композита ВОГ- $\text{MoO}_2$ , синтезированного методом восстановления [162].

Перечисленные методы синтеза позволяют получать композиты графен – оксид молибдена различной структуры с широким распределением частиц по размеру. Все они включают стадию окисления графита. Установлено, что превращение графена в оксид графена является необратимым процессом, и путем последующего восстановления не удастся вернуть ему первоначальную структуру и уникальные электрические свойства. Поэтому разработка методов получения композитов графен- $\text{MoO}_x$  в «мягких» условиях является актуальной задачей.

### **Методы получения композитов графен/ВОГ – оксид вольфрама**

Графеновые композиты на основе оксида вольфрама получают «мокрыми» методами синтеза: гидротермальным и сольвотермальным, химическим восстановлением и золь-гель синтезом.

В работе [163] сообщается о получении графенового композита на основе нановолокон оксида вольфрама сольвотермальным методом. В качестве источника металла использовали  $WCl_6$ , в качестве растворителя – этанол. Оксид графена получали методом Хаммера. Автоклавирование проводили при  $200^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. В результате процесса образовывались «сэндвичевые» структуры, в которых нановолокна оксида вольфрама диаметром 1-3 нм были распределены между слоями графеновых листов (Рис. 44).

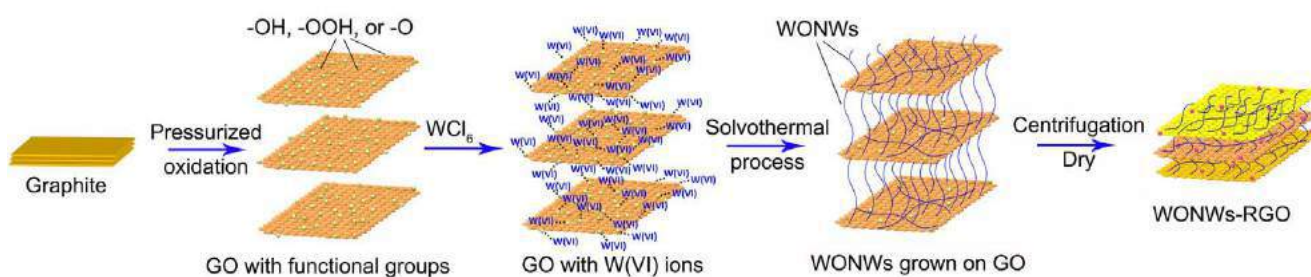


Рис. 44. Схема образования «сэндвичевых» структур при использовании сольвотермального метода [163].

Авторы работы [164] сообщают о получении композита ВОГ- $WO_3$  методом восстановления, в котором смесь из вольфрамфосфорной кислоты и оксида графена, полученного методом Хаммера, восстанавливают гидразином под воздействием микроволнового излучения. В результате взаимодействия между кислородными функциональными группами в ВОГ и кислородом в  $WO_3$  происходит изменение параметра решетки оксида вольфрама, вследствие чего происходит сдвиг рефлексов на дифрактограммах полученных композитов (Рис. 45).

В работе [165] гидротермальным методом получают гибридные композиты на основе наночастиц оксида вольфрама, покрытых тонким полупрозрачным слоем графеновых листов (Рис. 46а). Смесь из  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , оксида графена, полученного методом Хаммера, и  $H_2C_2O_4$  перемешивали с гидразином до образования прозрачного раствора, после чего понижали рН до 1,5, путем добавления  $HCl$ .



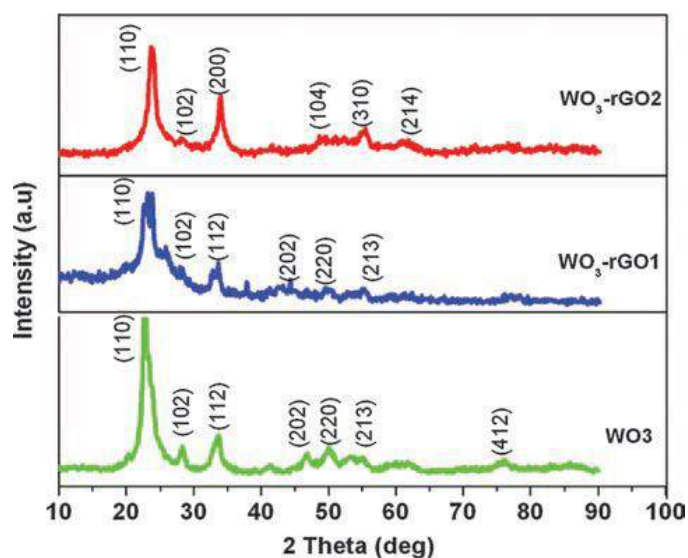


Рис. 45. Дифрактограммы  $\text{WO}_3$  и графеновых композитов на его основе, полученных методом восстановления [164].

Осадок прокаливали при  $160^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. В КРС-спектрах полученного образца наблюдались как D и G полосы графена, так и полосы в области  $257\text{ cm}^{-1}$ ,  $325\text{ cm}^{-1}$  и  $706\text{ cm}^{-1}$ ,  $807\text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к модам изгиба и растяжения связей в цепочке W-O-W, соответственно (Рис. 46б).

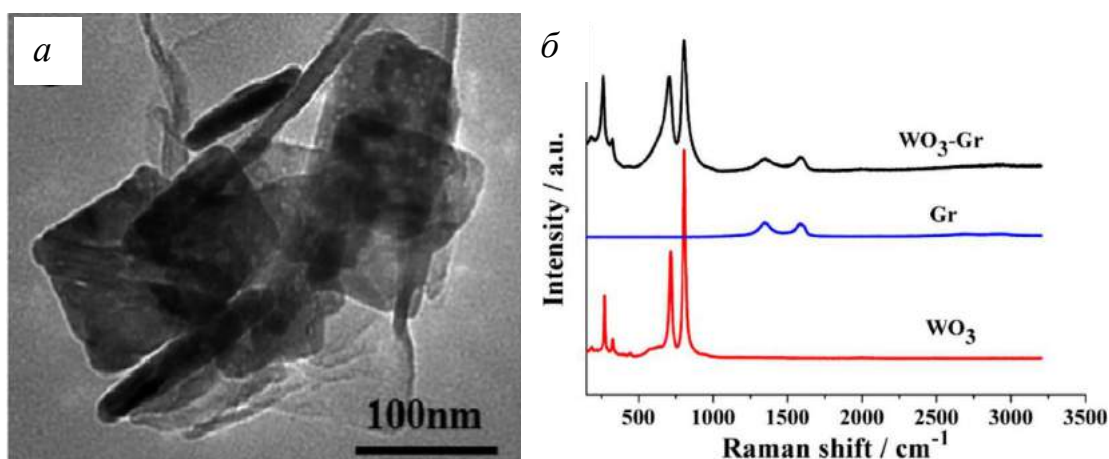


Рис. 46. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ (а), и КРС-спектры композита  $\text{WO}_3\text{-Gr}$ , синтезированного гидротермальным методом (б) [165].

Авторы работы [166] предложили способ нанесения пористых композиционных покрытий  $\text{WO}_3\text{-BOG}$  на пластинки из оксида индия и олова с помощью золь-гель метода. Пероксвольфрамовую кислоту использовали в

качестве источника металла. Оксид графена получали методом Хаммера, восстановление проводили этиленгликолем (ЭГ). Толщина покрытия  $WO_3$ -ВОГ составляла примерно 250 нм, при этом пористость была связана с выходом избыточного ЭГ и других органических добавок в ходе термообработки (Рис. 47).

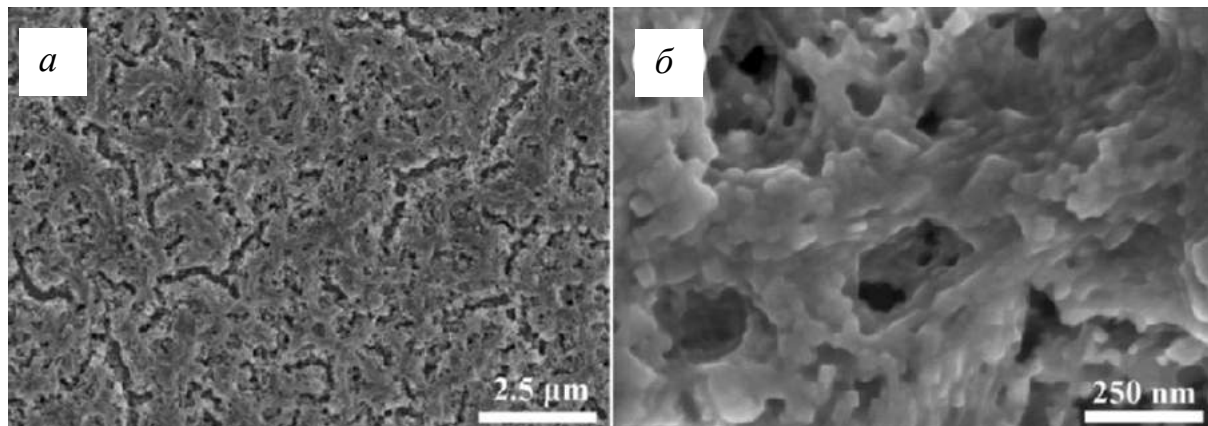


Рис. 47. Микрофотографии (СЭМ) композита  $WO_3$ -ВОГ, синтезированного золь-гель методом [166].

Представленные методы синтеза композитов графен- $WO_3$  позволяют получать различные структуры, при этом технологии гидротермального и сольвотермального синтезов требуют высоких энергетических затрат и сложного оборудования, а метод химического восстановления и предложенный золь-гель синтез идут через стадию окисления графита. Как известно, превращение графена в оксид графена является необратимым процессом, и путем последующего восстановления не удастся вернуть ему первоначальную структуру и уникальные электрические свойства. Поэтому разработка новых методов получения композитов графен- $WO_3$  является актуальной задачей.

### **Методы получения композитов графен/ВОГ-оксид кремния**

Среди методов получения композитов графен- $SiO_2$  распространены гидротермальный метод, золь-гель синтез, модифицированный метод Штобера, а также «выпотевание» из твердых растворов.

В работе [167] сообщается о получении композита ВОГ-SiO<sub>2</sub> гидротермальным методом, в котором частицы диоксида кремния, синтезированные по модифицированному методу Штобера, и оксид графена, полученный методом Хаммера, выдерживали в автоклаве при 170°C в течение 12 ч. Метод не позволяет достичь однородного распределения сферических частиц SiO<sub>2</sub> с размером 540 нм по поверхности графена (Рис. 48), так как он относится к группе *ex-situ* гибридации и не позволяет управлять зародышеобразованием в коллоидном растворе.



Рис. 48. Микрофотография, полученная с помощью СЭМ, композита ВОГ-SiO<sub>2</sub>, синтезированного гидротермальным методом [167].

Авторы работы [168] предложили золь-гель метод получения композита графен-SiO<sub>2</sub>, в котором графен был получен эксфолиацией графита в 1-винил-2-пирролидоне под действием ультразвука. Свежеприготовленный золь из SiCl<sub>4</sub> и этанола (1:30, мол.) перемешивали с суспензией графена и наносили на кремниевые подложки, которые потом прокаливали на воздухе при заданной температуре в интервале 100-450°C. Метод позволяет достичь однородного распределения частиц оксида кремния с поперечным сечением 0,1-3,0 мкм в объеме графена, при этом нанесенные пленки оставались оптически прозрачными.

В работе [169] сообщается о получении композита ВОГ-SiO<sub>2</sub> модифицированным методом Штобера, с использованием винилтриэтоксисилана в качестве источника кремния и оксид графена, полученный методом Хаммера.



Условия предложенного подхода способствуют росту частиц  $\text{SiO}_2$  с размерами 3-4 нм на ВОГ (Рис. 49а), при этом, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, образуются не только взаимодействия  $\text{Si-O-C}$ , но и  $\text{Si-O-C=O}$  (Рис. 49б).

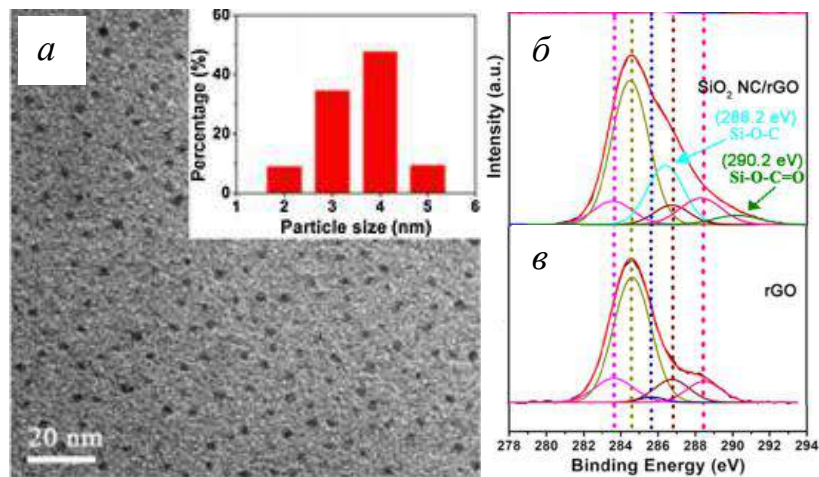


Рис. 45. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ (а), и спектры РФЭС композита ВОГ- $\text{SiO}_2$ , синтезированного модифицированным методом Штобера (б), и ВОГ (в) [169].

В работе [170] выращивали графен на подложке  $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$  методом «выпотевания» из твердых растворов с последующим удалением никелевого слоя. Процесс состоял из 5 стадий: нанесение с помощью плазменно-химического осаждения  $\text{SiC}$  на подложку из кремния, нанесение пленки никеля методом магнетронного распыления, отжиг при  $1100^\circ\text{C}$  для растворения карбида кремния в пленке никеля, охлаждение до комнатной температуры, в ходе которого образовывался графен на поверхности никеля и вытравливание никеля с помощью азотной кислоты и перекиси водорода, содержащей  $\text{HF}$ . Толщина пленки нанесенного графена на подложку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  была неравномерной и изменялась от 6,5 до 15 нм (Рис. 50).

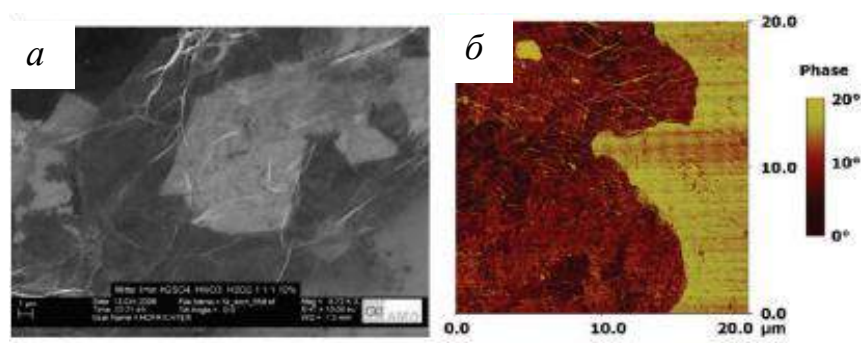


Рис. 50. Микрофотографии, полученные с помощью СЭМ (а) и АТМ (б), пленки C/SiO<sub>2</sub>/Si [170].

Постоянный спрос на оптимизацию свойств материалов вдохновляет исследователей на проектирование и создание специально построенных гибридных архитектур с заданными параметрами. Среди методов получения графеновых композитов наиболее перспективными являются подходы *in-situ* кристаллизации, позволяющие добиваться равномерного распределения путем управления зародышеобразованием в коллоидном растворе и влиять на морфологию частиц, изменяя начальные условия синтеза. Однако данные методы требуют детального исследования влияния каждого параметра и разработки подходов с наименьшей экологической и экономической нагрузкой. Поэтому поиск способов получения графеновых композитов в «мягких» условиях, установление корреляций в ряду «условия синтеза – структура – свойства» остается актуальной задачей.

### 1.5. Перспективы использования разработанных наноструктурированных графеновых композитов на основе оксидов Mo, W, Ni, Co и Si.

Композиты на основе графена и ультрадисперсных оксидов металлов являются привлекательными полупродуктами для получения материалов широкого спектра применения: анодов для Li-батарей, суперконденсаторов, транзисторов, (фото)катализаторов, солнечных батарей, сенсорных материалов, топливных элементов, электрохромных устройств [171].

Так, графеновые композиты на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  находят широкое применение в различных областях промышленности от электроники до медицины (Рис. 51): в качестве электродов суперконденсаторов [149], анода литий-ионных батарей [143], в микробных топливных элементах в качестве электрокатализатора [172], добавок, снижающих пожароопасность алифатических полиэфиров [150], в качестве перспективного детектора глюкозы [149] и низких концентраций дофамина в присутствии других электролитов [173], неэнзимного сенсора перекиси водорода [174] и фотокатализатора очистки воды [151].

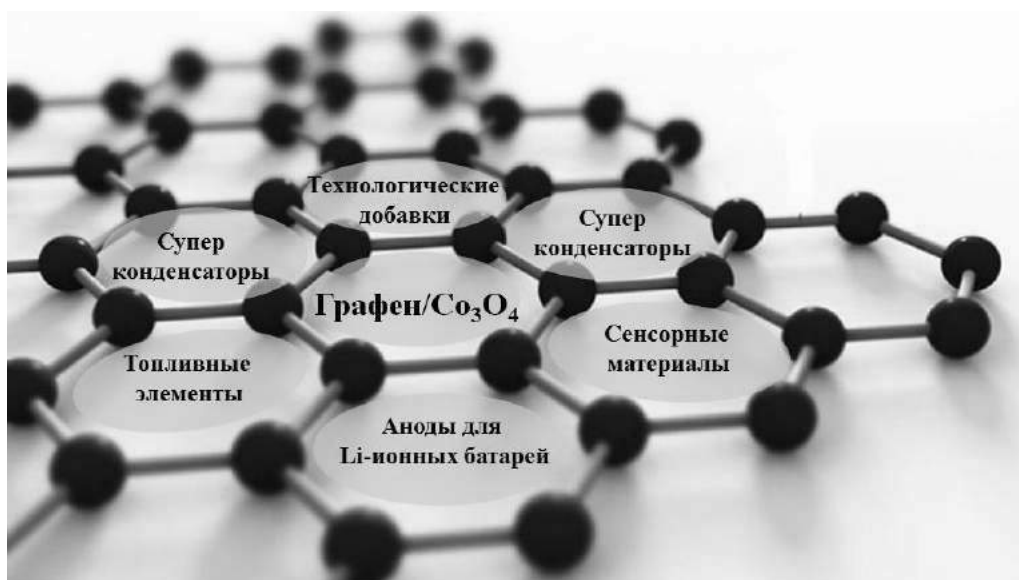


Рис. 51. Сферы применения графеновых композитов на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$

На Рис. 52 представлены области применения гибридных наноструктур графен/ $\text{NiO}$ : электроника (суперконденсаторы [153], аноды  $\text{Li}$ -ионных батарей [175], фотокатод ячейки Гретцеля [154], электрод биотопливных ячеек [176]), медицина (сенсоры глюкозы [177] и холестерина [178]), горнодобывающая промышленность (сенсоры метана [179] и монооксида углерода [180]).



Рис. 52. Сферы применения графеновых композитов на основе оксида никеля

Графеновые композиты на основе оксида молибдена являются полупродуктами для создания электронных устройств широкого спектра назначения (Рис. 53): суперконденсаторов, сенсоров, электро- и фотохромных устройств, топливных элементов, (фото)катализаторов, катодов и анодов Li-ионных батарей.

Родственный предыдущему по свойствам композит на основе  $WO_3$  находит применение не только в электронной промышленности (электро- и фотохромные устройства [163, 183], аноды Li-ионных батарей [191], электроды суперконденсаторов [192], фотокатализаторы [164]), а также в медицине (биосенсоры микроРНК [165], сенсоры цистеина [189]) и водоочистке (детекторы ионов хрома (III) [190]) (Рис. 54).



Рис. 53. Сферы применения графеновых композитов на основе оксида молибдена

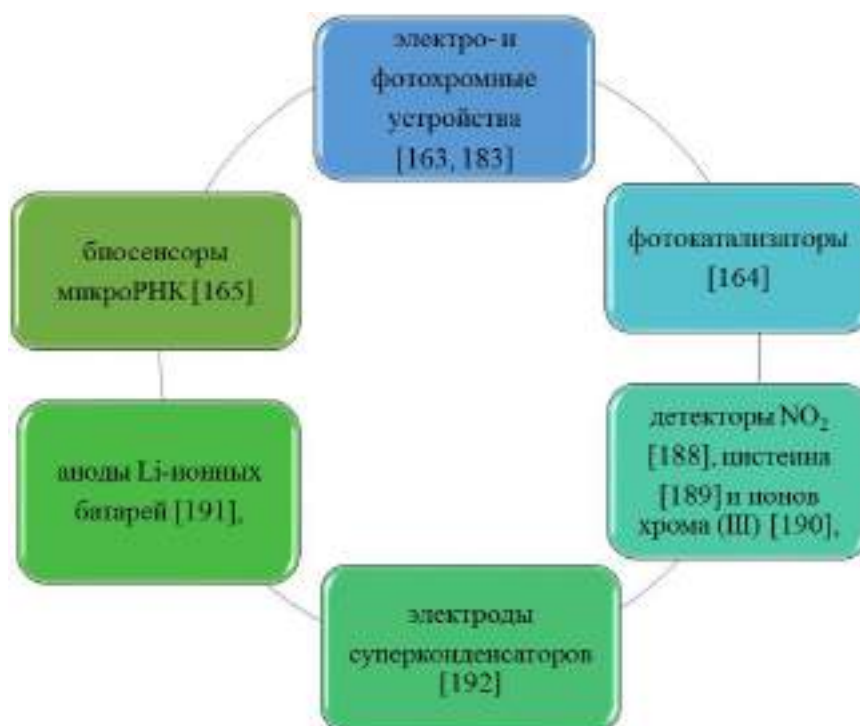


Рис. 54. Сферы применения графеновых композитов на основе оксида вольфрама

Гибридные структуры графен/оксид кремния являются полупродуктами для создания суперконденсаторов [193], фототранзисторов [194], средств хранения информации (памяти) [195], в качестве прозрачного проводника [196], лубриканта [167], катализатора окисления метанола [197] и фотокатализатора разложения родамина Б и 2,4-дихлорфенола [169], адсорбентов метиленового синего и тионина из воды [198] и анодов Li-ионных батарей [199] (Рис. 55).



Рис. 55. Сферы применения графеновых композитов на основе оксида кремния

## 1.6. Заключение

Анализ научных публикаций показал, что синтез и исследование свойств оксидов кобальта, никеля, молибдена, вольфрама а также наноструктурированных графен-керамических композитов на их основе привлекают внимание множества ученых, возрастающее год от года. Композиты на основе графена и наноструктурированных оксидов металлов являются перспективными высококачественными продуктами для создания новых материалов широкого спектра применения: анодов Li-батарей, катализаторов, суперконденсаторов, транзисторов, сенсорных материалов, солнечных батарей, топливных элементов, электрохромных устройств. Большой объем публикаций, посвященных графену, практически не ответил на вопросы «какова природа его загадочных свойств?» и

«какой структурой должны обладать композиты типа «оксид металла – графен», чтобы обеспечивать необходимые свойства материала на его основе?» То есть зависимость «структура – свойства» для графена, его форм и композитов остается слабо изученной. Показано, что комбинации компонентов различной природы в масштабах наночастиц очень перспективны с точки зрения создания новых материалов и исследования их физических свойств. Одними из важнейших показателей технологической приемлемости методов получения таких композитов являются их экономичность, невысокие трудоемкость производства и стоимость оборудования, «мягкие» условия синтеза и его экологическая безопасность. Для создания способа, удовлетворяющего всем этим требованиям, большое значение приобретает использование новых научных принципов создания актуальных ультрадисперсных полупродуктов, основанных на приемах молекулярного дизайна.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ****2.1. Синтез нанопорошков оксидов металлов Mo, W, Co и Ni****2.1.1. Оксид молибдена**

В качестве источника молибдена использовали тетрагидрат молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (CAS 12054-85-2) в виде 0,047М раствора, приготовленного с использованием деионизованной воды, полученной на установке обратного осмоса Raifil. Раствор получали при подогреве ( $60-65^\circ\text{C}$ ) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. В качестве стабилизатора золя были использованы ДМОА или ГМТА, а также АсАс в качестве комплексообразователя при мольных отношениях ГМТА/ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (ГМТА/ $\text{Mo}_7$ ) и ДМОА/ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (ДМОА/ $\text{Mo}_7$ ), равных 1–6, и мольном отношении АсАс/ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (АсАс/ $\text{Mo}_7$ ), равном 2. Золеобразование проводили при температуре  $60-65^\circ\text{C}$  и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Полученный золь упаривали при температуре  $95-98^\circ\text{C}$  при перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

**2.1.2. Оксид вольфрама**

В качестве источника вольфрама использовали паравольфрамат аммония  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ТУ 6-09-2983-66) в виде 0,014М раствора, приготовленного с использованием деионизованной воды. Раствор получали при подогреве ( $60-65^\circ\text{C}$ ) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. В качестве стабилизатора золя были использованы ДМОА или ГМТА при мольных отношениях ГМТА/ $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  (ГМТА/ $\text{W}_{12}$ ) и ДМОА/ $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  (ДМОА/ $\text{W}_{12}$ ), равных 1–6. Золеобразование проводили при температуре  $60-65^\circ\text{C}$  и



перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Полученный золь упаривали при температуре 95-98°C при перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 500°C в течение 1 ч.

### 2.1.3. Оксид кобальта

В качестве источника кобальта использовали хлорид  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 4525-77) в виде 0,25М раствора, нитрат  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 4528-78) или оксалат  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  (ТУ 6-09-09-10-80) кобальта в виде 0,25М или 0,05М растворов, приготовленных с использованием деионизованной воды. Растворы получали при подогреве (60-65°C) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. В качестве стабилизатора золя использовали ГМТА или ДМОА при мольных отношениях ГМТА/ $\text{CoCl}_2$  (ГМТА/Co) и ДМОА/ $\text{CoCl}_2$  (ДМОА/Co), равных 1-4, и мольном отношении AcAc/Co, равном 2. Золеобразование проводили при температуре 60-65°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Полученный золь упаривали при температуре 95-98°C при перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 500°C в течение 1 ч.

### 2.1.4. Оксид никеля

В качестве источника никеля использовали нитрат никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 4055-78) в виде 0,4М раствора или ацетат никеля  $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 5861-79) в виде 0,62М раствора, приготовленных с использованием деионизованной воды. Раствор получали при подогреве (60-65°C) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. В

качестве стабилизатора золя использовали ДМОА, ГМТА или ТЭАГ при величине мольных отношений ГМТА/Ni и ДМОА/Ni, равных 0,3-2,0, ТЭАГ/Ni, равном 0,5, и мольном отношении АсАс/Ni, равном 1. Золеобразование проводили при температуре 60-65°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Полученный золь упаривали при температуре 95-98°C при перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 500°C в течение 1 ч.

## **2.2. Синтез бинарных композитов**

### **2.2.1. Наночастицы на основе оксидов Со и Мо**

Для получения бинарных композитных наночастиц на основе оксидов кобальта и молибдена при мольном отношении Со/Мо, равном 1/3 и 3/1, были использованы Со-содержащие золи, синтезированные описанным выше способом при мольных отношениях ГМТА/Со и АсАс/Со в реакционной смеси, равных 2, и Мо-содержащие золи с мольным отношением ГМТА/Мо<sub>7</sub>, равным 2. Свежеприготовленные металл-содержащие золи соединяли при подогреве (60-65°C) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. Затем полученную смесь упаривали при температуре 95-98°C и перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 500°C в течение 1 ч.

### **2.2.2. Наночастицы на основе оксидов Ni и Мо**

Для синтеза бинарных композитов на основе оксидов никеля и молибдена при мольном отношении Ni/Мо, равном 2/1 и 1/3, были использованы Ni-содержащие золи, полученные описанным выше способом, с мольными

отношениями  $\text{ГМТА}/\text{Ni}$  и  $\text{AsAs}/\text{Ni}$  в реакционной смеси, равными 2, и  $\text{Mo}$ -содержащие золи с мольным отношением  $\text{ГМТА}/\text{Mo}_7$ , равным 2. Свежеприготовленные металл-содержащие золи соединяли при подогреве ( $60\text{-}65^\circ\text{C}$ ) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. Затем полученную смесь упаривали при температуре  $95\text{-}98^\circ\text{C}$  и перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

### **2.2.3. Наночастицы на основе оксидов Ni и W**

Для синтеза бинарных композитных наночастиц на основе оксидов никеля и вольфрама с мольным отношением  $\text{Ni}/\text{W}$ , равным  $1/3$ , были использованы  $\text{Ni}$ -содержащие золи, полученные описанным выше способом с мольными отношениями  $\text{ГМТА}/\text{Ni}$  и  $\text{AsAs}/\text{Ni}$ , равными 2, и  $\text{W}$ -содержащий золь с мольным отношением  $\text{ГМТА}/\text{W}_{12}$ , равным 2. Свежеприготовленные металл-содержащие золи соединяли при подогреве ( $60\text{-}65^\circ\text{C}$ ) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. Затем полученную смесь упаривали при температуре  $95\text{-}98^\circ\text{C}$  и перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

### **2.3. Получение графеновых структур**

В качестве источника графена был использован порошок синтетического графита (НПО «УНИХИМТЕК») с размером частиц 600-800 мкм и с техническими характеристиками, приведенными в Таблице №5. Порошок графита смешивали с деионизованной водой, в качестве стабилизатора наночастиц графена был использован ДМОА при мольном отношении к исходному графиту ДМОА/С,

равном 0,5, 1 или 1,5. Величину pH реакционной среды варьировали от 2 до 10 путем добавления  $\text{HNO}_3$  или  $\text{KOH}$ .

Таблица №5. Состав исходного синтетического графита.

Углерод, вес.%	Примеси, ppm	
	Сера	Ионы $\text{Cl}^-$
99,99	<10	10

Полученный субстрат подвергали воздействию ультразвука в установке Sonoswiss SW1H (мощность - 200 Вт), изменяя продолжительность обработки от 15 мин. до 10 ч. Полученную суспензию отделяли от непрореагировавшего графита после седиментации в течение 12 ч путем декантации легкой фракции графена.

## 2.4. Синтез гибридных наноструктур

### 2.4.1. Графен- $\text{MoO}_3$

Для синтеза графен-содержащих гибридных наноструктур на основе оксида молибдена использовали  $\text{Mo}$ -содержащий золь, полученные описанным выше способом с мольным отношением ДМОА/ $\text{Mo}_7$ , равным 2. Свежеприготовленный золь смешивали с легкими фракциями суспензии графена, полученными декантацией жидких субстратов с pH, равным 3, при различной продолжительности ультразвуковой эксфолиации: от 15 мин. до 10 ч. Смешанный коллоид получали при подогреве ( $60\text{-}65^\circ\text{C}$ ) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. Затем его упаривали при температуре  $95\text{-}98^\circ\text{C}$  и перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при  $340^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

### 2.4.2. Графен-WO<sub>3</sub>

Для синтеза графен-содержащих гибридных наноструктур на основе оксида вольфрама использовали W-содержащий золь, полученный описанным выше способом с мольным отношением ДМОА/W<sub>12</sub>, равным 6. Свежеприготовленный золь смешивали с легкими фракциями суспензии графена, полученными декантацией жидких субстратов с рН, равным 3, при различной продолжительности ультразвуковой эксфолиации: от 15 мин. до 10 ч. Смешанный коллоид получали при подогреве (60-65°C) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. Затем его упаривали при температуре 95-98°C и перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 340°C в течение 3 ч.

### 2.4.3. Графен-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Для синтеза графен-содержащих гибридных наноструктур на основе оксида кобальта использовали Co-содержащий золь, полученный описанным выше способом с мольным отношением ДМОА/Co, равным 2. Свежеприготовленный золь смешивали с легкой фракцией суспензии графена, полученной декантацией жидкого субстрата с рН, равным 3, при продолжительности ультразвуковой эксфолиации 15 мин. Смешанный коллоид получали при подогреве (60-65°C) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. Затем его упаривали при температуре 95-98°C и перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 340°C в течение 3 ч.

#### 2.4.4. Графен-NiO

Для синтеза графен-содержащих гибридных наноструктур на основе оксида никеля использовали никель-содержащий золь, синтезированный описанным выше способом с мольным отношением ДМОА/Ni, равным 1. Свежеприготовленный золь смешивали с легкой фракцией суспензии графена, полученной декантацией жидкого субстрата с рН, равным 3, при продолжительности ультразвуковой эксфолиации 15 мин. Смешанный коллоид получали при подогреве (60-65°C) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. Затем его упаривали при температуре 95-98°C и перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 340°C в течение 3 ч.

#### 2.4.5. Графен-SiO<sub>2</sub>

Для синтеза графен-содержащих гибридных наноструктур на основе ультрадисперсного оксида кремния использовали порошок SiO<sub>2</sub> с размером кристаллитов 3-20 нм. Свежеприготовленную суспензию SiO<sub>2</sub> смешивали с легкой фракцией суспензии графена, полученной декантацией жидкого субстрата с рН, равным 3, при продолжительности ультразвуковой эксфолиации 15 мин. Смешивание проводили при подогреве (60-65°C) на магнитной мешалке (500 об./мин.) в течение 20-25 мин. Затем полученный коллоид упаривали при температуре 95-98°C и перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.), после чего гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 340°C в течение 3 ч.

## **2.5. Синтез модельных катализаторов на основе мезопористых носителей и разработанных оксидных композитов**

Синтезированные ультрадисперсные оксиды наносили на мезопористые  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.97}\text{O}_2$ , которые были получены по разработанной ранее методике [200]. Катализаторы на основе ультрадисперсных порошков получали двумя способами.

Первый заключается в параллельном получении носителя и ультрадисперсных порошков оксидов металлов описанным выше способом. Водно-спиртовую (1:1) суспензию прокаленных при  $500^\circ\text{C}$  порошков оксидов металлов и носителя при содержании каталитической фазы, равной 16 вес.%, перемешивали (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 30 мин, переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Второй способ заключается в нанесении каталитической фазы из золя. Свежеприготовленные металл-содержащие золи ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Mo}, \text{Ni}$ ) соединяли с прокаленным при  $500^\circ\text{C}$  носителем при подогреве ( $60\text{-}65^\circ\text{C}$ ) и перемешивании (500 об./мин.) на магнитной мешалке в течение 20-25 мин. Затем полученную смесь упаривали при температуре  $95\text{-}98^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин.) до образования геля, который переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

## 2.6. Инструментальные методы исследования синтезированных объектов

### 2.6.1. Рентгеновская дифракция

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах ДРОН-3М, Shimadzu XRD-6000 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ - или  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения с привлечением картотеки JCPDS для идентификации фаз. Средний размер кристаллитов, микродеформация и концентрация допирующих атомов в решетке были рассчитаны методом Ритвельда.

Метод Ритвельда заключается в итерационной процедуре минимизации отклонения экспериментальной дифрактограммы от расчетной,  $\Phi$ . Расчет отклонения  $\Phi$  проводили по формуле (1).

$$\Phi = \sum w_i (I_{\text{эксп}} - I_{\text{теор}})^2 \quad (1)$$

$i$  – номер экспериментальной точки в положении  $2\theta$

$I_{\text{эксп}}$  – интенсивность отраженного луча, измеренная при  $2\theta$

$I_{\text{теор}}$  – расчетная интенсивность отраженного луча при  $2\theta$

$w$  – статистический вес ( $1/I_{\text{эксп}}$ )

**Ширина рефлекса** – ширина рефлекса прямоугольного профиля, у которой максимальная и интегральная величины интенсивности равны соответственно максимальной и интегральной интенсивности экспериментальной линии.

**Интегральная ширина линии** – отношение площади рефлекса к его высоте.

$B_p$  – физическая ширина линии

$B_g$  – инструментальная ширина линии

Для определения размера кристаллита требуется, чтобы инструментальная ширина не была во много (2-3) раз больше физической ширины линии. Основной вклад в инструментальную ширину линии дает угловая ширина приемной щели  $h/R_g$ , где  $h$  – ширина щели (0,5 мм, для используемых условий съемки),  $R_g$  – радиус гониометра (192 мм, для используемых условий съемки).



Принимаемое для определения размера кристаллита условие  $V_p > V_g$

$$V_p = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad V_g = \frac{3h}{4Rg} \quad (2)$$

$D$  – размер кристаллита

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения

$\theta$  – угол Брэгга

$$\frac{\lambda}{D \cos \theta} > \frac{3h}{4Rg} \quad \text{отсюда} \quad (3)$$

$$D < \frac{4\lambda Rg}{3 \cos \theta \cdot h} \quad (4)$$

Обычные значения фактора недостоверности при качественном уточнении составляли 3–7 %.

### 2.6.2. Электронная микроскопия

Морфологию полученных порошков исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ, соответственно). Были использованы сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40-38 и просвечивающие электронные микроскопы Philips EM-301 и LEO 912 ab Omega Carl Zeiss, на котором были сняты электронные дифракции образцов, а также прибор JEM 2010 (JEOL Ltd.), оснащенный приставками для энергодисперсионной спектроскопии (EDS, Inca, Oxford Instruments) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS, GIF Quantum, Gatan Inc.).

### 2.6.3. Сканирующая лазерная микроскопия

Дополнительное исследование некоторых полученных порошков оксидов металлов проводили с помощью лазерного конфокального сканирующего микроскопа Olympus LEXT-OLS 3100.

#### **2.6.4. Исследование поверхности и пористости порошков**

Исследование поверхности и пористости порошков проводили на установке Tri Star 3000 фирмы Micromeritics по кривым адсорбции-десорбции азота. Удельную поверхность определяли методом Бранаура-Эммета-Теллера (БЭТ), а распределение пор по размерам – методом Баррета-Джойнера-Халенда (БДХ) при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ .

#### **2.6.5. Фурье-ИК-спектроскопия**

Исследование порошков методом Фурье-ИК-спектроскопии проводили на ИК-микроскопе HYPERION-2000, сопряженном с Фурье-ИК-спектрометром IFS-66 v/s Bruker (кристалл Ge, 150 сканов, разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ ), а также на спектрометре Thermo Nicolet Nexus 470 FT-IR.

#### **2.6.6. УФ-Вид.-спектроскопия**

Полученные порошки исследованы методом УФ-спектроскопии на спектрометре Cary 4000 (Varian, Inc., Австралия). Спектральный диапазон: 300-800 нм; спектральное разрешение: 0,01 нм.

Исследуемые порошковые образцы были запрессованы в таблетки KBr (так как он прозрачен для света в используемом интервале длин волн) диаметром 10 мм и толщиной 3 мм, с содержанием исследуемого порошка 3 вес.%. Допустимость такой методики обусловлена тем, что KBr прозрачен в интервале длин волн от 250 нм до 20 мкм, а наши измерения проводились в интервале от 300 до 800 нм. Для нивелирования эффекта отражения света от зерен KBr его спектр вычитали из полученного спектра образца.

### 2.6.7. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)

Спектры КРС при возбуждении лазером с длиной волны 257, 514, 532 нм были получены на установке с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments) с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий. **Источником возбуждающего света служили лазеры STABILITE 2017 компании Spectra.**

Спектральный диапазон 200-700 нм

Спектральное разрешение 1 см<sup>-1</sup>

Лазерное возбуждение спектра 257, 514, 532 нм

Пространственное разрешение 1-2 мкм

### 2.6.8. Элементный анализ

Исследование порошков на содержание углерода проводили на анализаторе Thermo scientific flash 2000 organic elemental analyzer, Perkin Elmer Optima 5300DV Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer и Carbon Sulfur LECO SC-400 Analyzer.

### 2.6.9. Метод ядерного магнитного резонанса

Анализ жидких продуктов синтеза спиртов из CO и H<sub>2</sub>, полученных в тестовом режиме на модельных катализаторах, проводили на установке Bruker AM300.

### 2.6.10. Газовая хроматография

Анализ продуктов синтеза спиртов из CO и H<sub>2</sub>, полученных на катализаторах, проводили с помощью двух хроматографов. Газообразные - на ЛХМ-80 с

детектором по теплопроводности (ДТП), используя аргон в качестве внутреннего стандарта. ЛХМ-80 имел две колонки: первая – молекулярные сита (для разделения азота, аргона,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ ), вторая – Poropac<sup>Q</sup> (для разделения  $\text{CO}_2$ , этана и др.). Жидкие продукты анализировали на хроматографе Модель 3700 с ПИД (Хроматэк).

## 2.7. Исследование каталитической активности синтезированных модельных систем

Полученные порошки ( $\text{MoO}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO/MoO}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO/MoO}_3\text{-Ti}_{0,03}\text{Si}_{0,97}\text{O}_2$ ) сначала сульфидировали *in-situ* сероводородом в стальном автоклаве при давлении 60 атм. и температуре  $360^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Отношение катализатор/сера составляло 5.

Катализаторы синтеза спиртов тестировали в стальном проточном реакторе с использованием модельной смеси  $\text{CO/H}_2$  (1/1) в интервале температур  $280\text{-}360^\circ\text{C}$  при давлении 50-60 атм, расход реакционной газовой смеси составлял 2,3 л/ч.

Схема установки представлена на Рис. 52.

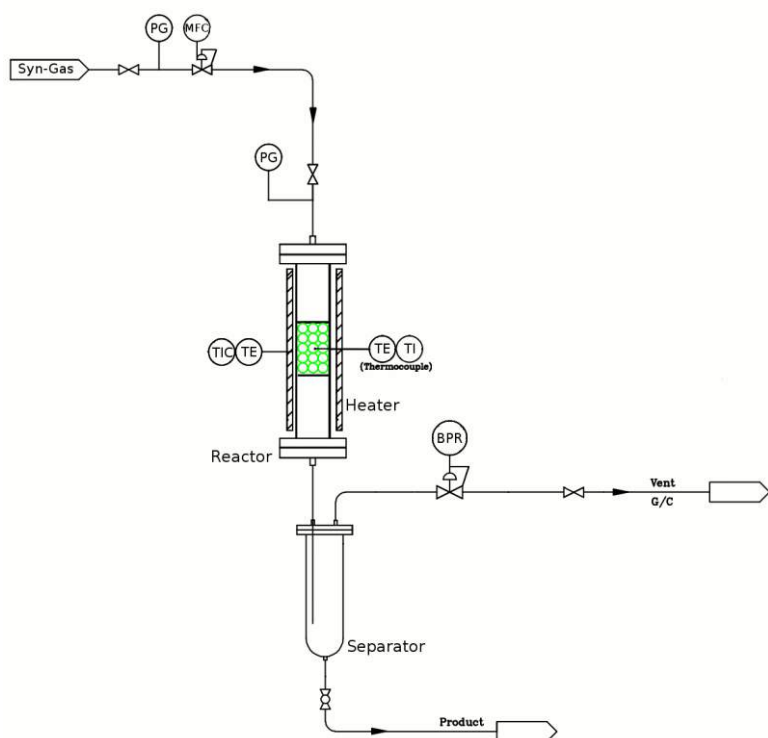


Рис. 56. Схема установки:  
**PG** – манометр,  
**MFC** – регулятор массового расхода,  
**TE** – температурный элемент,  
**TI** – индикатор температуры,  
**TIC** – регулятор-индикатор температуры,  
**BPR** – регулятор обратного давления.

### Глава 3

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Работа по получению графеновых композитов проводилась в несколько этапов. Первый этап – разработка синтеза ультрадисперсных порошков индивидуальных оксидов металлов и бинарных композитов на их основе. Он включает исследование влияния качественного и количественного состава реакционной массы (концентрация растворов исходных солей, природа стабилизатора золя и мольное отношение стабилизатор/металл), а также режима термообработки геля на фазовый состав и дисперсность полученных порошков оксидов металлов. Второй этап – разработка способа получения графена: исследование влияния продолжительности ультразвукового воздействия и pH среды на концентрацию графена в суспензии и его морфологию. Третий этап – синтез гибридных наноструктур.

### 3.1. Ультрадисперсные порошки

Для синтеза ультрадисперсных порошков нами был разработан модифицированный золь-гель метод, в основу которого, в отличие от традиционной золь-гель технологии, положено использование низкомолекулярных органических соединений (ГМТА, ДМОА, ТЭАГ) для формирования и стабилизации золь. Метод позволяет тонко регулировать структуру будущего оксида и размер его кристаллитов с точностью до 10-15 нм и делает предлагаемый лабораторный способ экономичным и технологически приемлемым для получения больших количеств полупродуктов с заданными фазовыми и морфологическими характеристиками.

Процесс получения нанопорошков состоял из четырех этапов. Первый этап – приготовление растворов солей соответствующих металлов. Второй – золеобразование, которое достигалось добавлением ацетилацетона (AcAc) и/или ГМТА, ДМОА, ТЭАГ - в качестве стабилизаторов. Третий этап –

концентрирование золя с последующим гелеобразованием. Четвертый этап – прокаливание в муфельной печи в атмосфере воздуха при  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч при использовании различных графиков повышения температуры. В результате получали ультрадисперсный порошок оксида металла (Рис. 57).

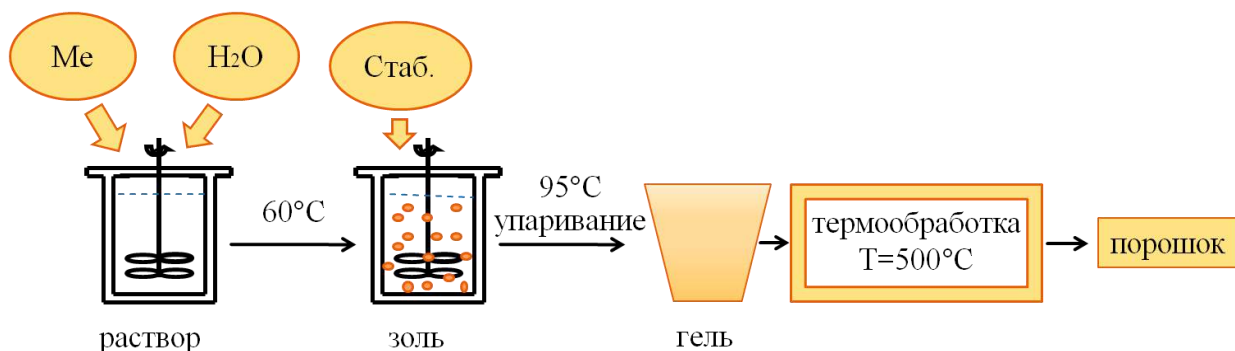


Рис. 57. Схема золь-гель синтеза нанопорошков, Me – источник металла, Стаб. – стабилизатор золя (ГМТА, ДМОА, ТЭАГ).

В ходе эксперимента установлено, что особенности кристаллической структуры и морфологии определяются не только условиями синтеза, но и режимом термообработки. При использовании графика 1 при повышении температуры общая продолжительность термообработки составляла 6 ч, при использовании графика 2 – 4,5 ч (Рис. 58).

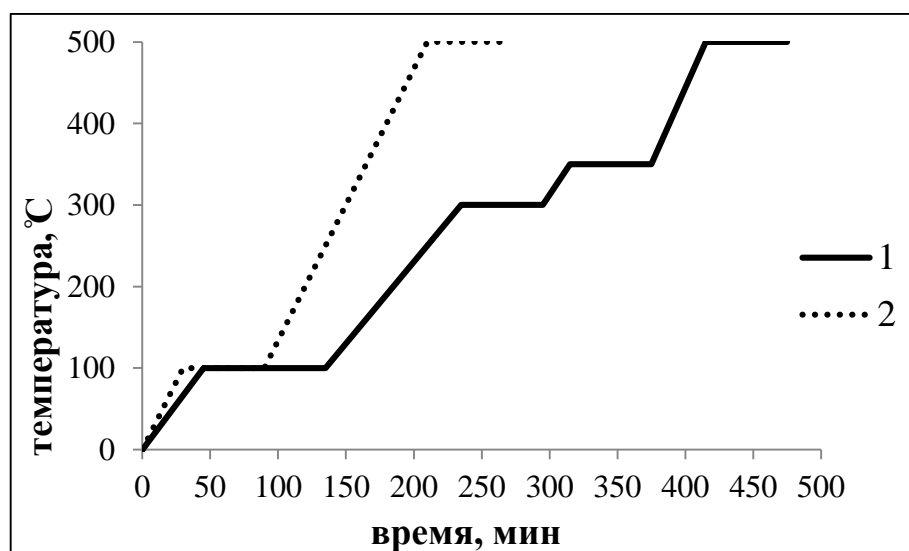


Рис. 58. Использованные графики повышения температуры при термообработке синтезированных золь-гелей.

### 3.1.1. Оксид молибдена<sup>1,2,3</sup>

На примере синтеза нанопорошков  $\text{MoO}_3$  продемонстрирована гибкость разработанного золь-гель метода. Для установления влияния состава реакционной смеси на физико-химические свойства полученных порошков  $\text{MoO}_3$  варьировали величину мольного отношения стабилизаторов к Мо-содержащему исходному (Стаб/ $\text{Mo}_7$ ). В сводной Таблице 6 приведены эти значения, размер кристаллитов полученных порошков  $\text{MoO}_3$ , по данным рентгеновской дифракции, и удельная поверхность, измеренная с помощью адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$ .

В Приложении 1 представлены данные рентгеновской дифракции для синтезированных порошков  $\text{MoO}_3$  №№ 1-16 (Таблица 6). Как видно, все дифрактограммы соответствовали хорошо окристаллизованному  $\text{MoO}_3$  (~100%), при доле микродеформаций, не превышающей 0,22%. Таким образом, установлено, что изменение величины мольного отношения стабилизаторов золя – ГМТА или ДМОА – к молибдену в интервале 1-4 не сказывалось на степени кристалличности и фазовой чистоте  $\text{MoO}_3$ .

При использовании ГМТА были получены порошки, состоявшие из наностержней с размерами  $30 \div 50 \times 30 \div 50 \times L$  ( $L \leq 2500$ ) нм. Оптимальным для получения высокодисперсных порошков является интервал величины мольного отношения ГМТА/ $\text{Mo}_7$  от 1 до 3 (Рис. 59). При увеличении мольного отношения ГМТА/ $\text{Mo}_7$  до 4 происходило резкое укрупнение кристаллов до 560 и 1000 нм для режимов термообработки 1 и 2, соответственно (образцы 7 и 8 в Таблице 6).

1 E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, Laboratory technology of VI and VIII groups metals oxides ultradispersed powders. // **Physics, chemistry and application of nanostructures**, ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam, 2013, pp. 271-274.

2. E.A. 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.

(E.A. 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)

3. E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, Preparation of ultradispersed NiO and  $\text{MoO}_3$  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, 25-28 August 2013, Seoul, Korea, pp. 778-784.

Таблица № 6. Условия синтеза, результаты рентгеновской дифракции и адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> для порошков MoO<sub>3</sub>.

№ №	Стаб	Стаб/Mo <sub>7</sub> , мол.	Режим термо- обработки	Средний размер кристаллитов, нм	Доля микро- деформа- ций, %	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /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
<b>4</b>	<b>ГМТА</b>	<b>2/1</b>	<b>2</b>	<b>82</b>	<b>0,13</b>	<b>5,3</b>
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	-
<b>12</b>	<b>ДМОА</b>	<b>2/1</b>	<b>2</b>	<b>84</b>	<b>0,18</b>	<b>6,4</b>
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	-

При величине мольного отношения ГМТА/Mo<sub>7</sub>, равном 2 или 4, возрастало влияние режима термообработки: менее продолжительное прокаливание с более крутым графиком повышения температуры (режим 2, Рис. 58) приводило к более медленному росту кристаллов. Дисперсность порошка уменьшалась практически в два раза (Схема 1).



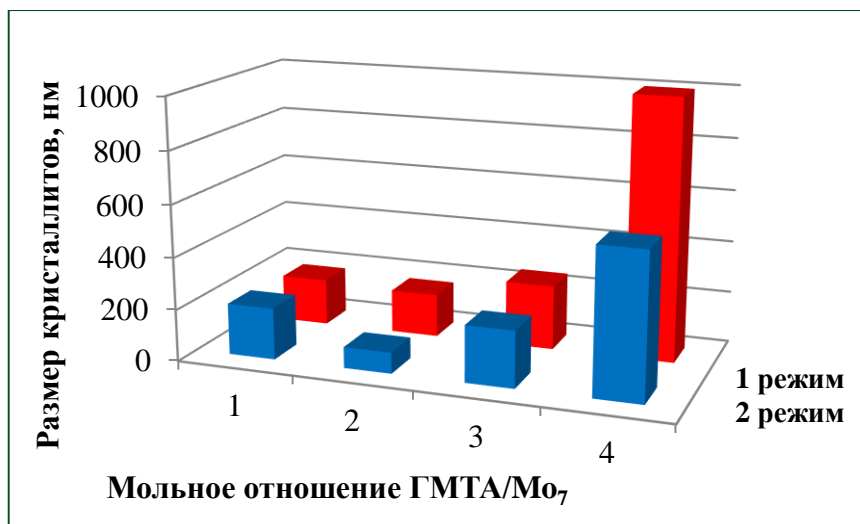


Рис. 59. Влияние отношения GMTA/Mo<sub>7</sub> при различных режимах термообработки на размер кристаллитов MoO<sub>3</sub>.

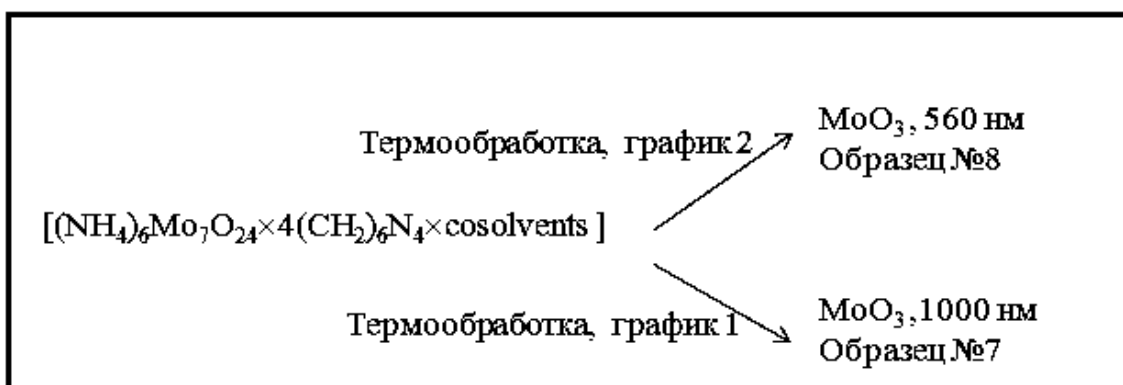


Схема 1. Влияние режима термообработки геля при исходном мольном отношении GMTA/Mo<sub>7</sub>, равном 4, на дисперсность прокаленных порошков MoO<sub>3</sub> (образцы 7 и 8 в Таблице 6).

Установлено, что наивысшую дисперсность можно достичь при мольном отношении GMTA/Mo<sub>7</sub>, равном 2, используя второй режим термообработки.

На примере образца 3 (Таблица 6) показано, что результаты рентгеновской дифракции согласуются с данными исследования методом ПЭМ (Рис. 60). Как видно, большая часть кристаллитов в порошке MoO<sub>3</sub> – это стержни и параллелепипеды, со стороной от 100 нм (Рис. 60а и 60б). Помимо них в порошке MoO<sub>3</sub> присутствует небольшое количество кристаллитов в ромбической сингонии oP16c размером 30-70 нм (Рис. 60в).

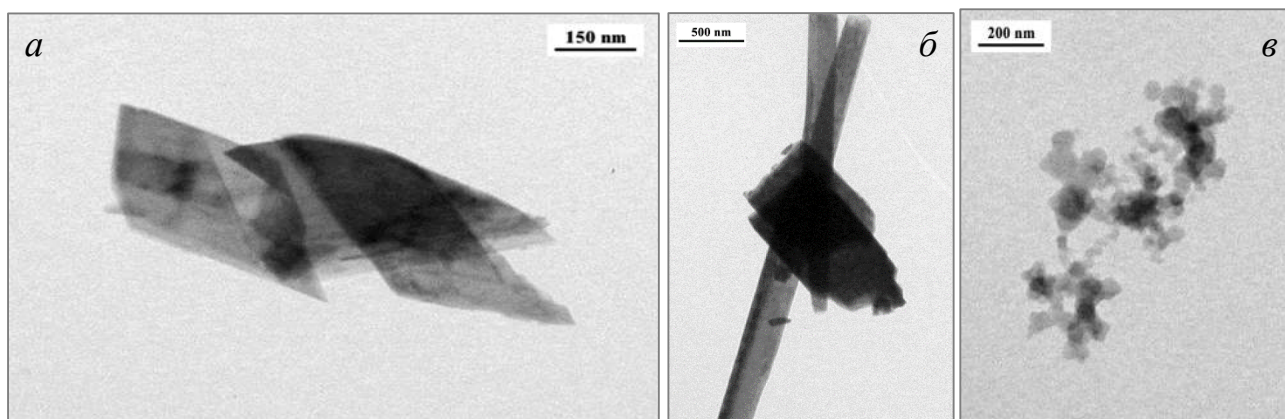


Рис. 60. Полученные с помощью ПЭМ микрофотографии порошка  $\text{MoO}_3$ , синтезированного с использованием ГМТА (образец 3 в Таблице 6).

Методом адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  и расчетом по методу ВЖН на примере образца 3 (Таблица 6) было показано наличие в порошке  $\text{MoO}_3$  незначительной доли мезопор с размерами 2-5 нм (Рис. 61). Этот порошок являлся преимущественно микропористым, о чем свидетельствовала и форма петли гистерезиса для кривых адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  (Рис. 61, вставка). Расчетом по БЭТ-методу установлено, что величина удельной поверхности образца составляла  $1,0 \text{ м}^2/\text{г}$ .

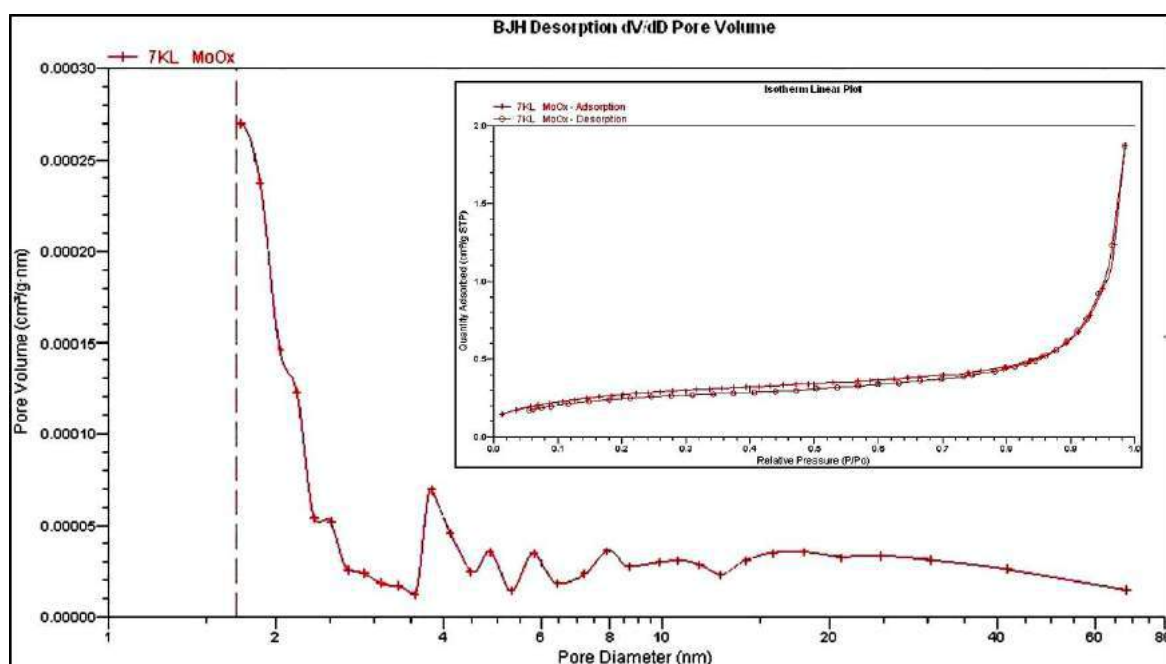


Рис. 61. Распределение пор по размеру и кривые адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  (вставка) для  $\text{MoO}_3$  (образец 3, Таблица 6).

На Рис. 62 представлены микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, образца 4 (Таблица 6). Как и в случае образца 3, порошок состоял из стержней со стороной поперечного сечения 20-50 нм и длиной от 100 нм (Рис. 62а), а также агломератов размером более 100 нм. (Рис. 62б). Результаты полностью согласуются с данными рентгеновской дифракции (Таблица 6, образец 4).

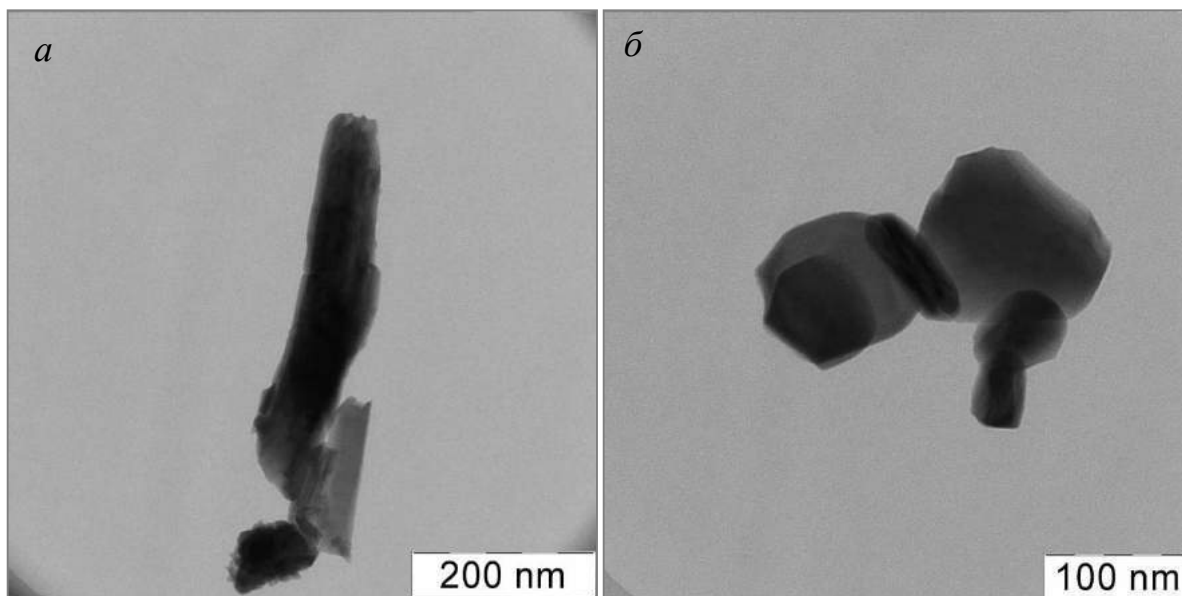


Рис. 62. Полученные с помощью ПЭМ микрофотографии порошка  $\text{MoO}_3$ , синтезированного с использованием ГМТА (образец 4 в Таблице 6).

Использование для стабилизации золя ДМОА позволяет получать порошки  $\text{MoO}_3$  со средним размером кристаллитов, по данным рентгеновской дифракции, не превышающим 177 нм (образцы 9-16 в Таблице 6). Установлено, что режим термообработки оказывает существенное влияние на дисперсность  $\text{MoO}_3$  при мольном отношении ДМОА/ $\text{Mo}_7$ , равном 2, (образцы 11 и 12 в Таблице 6), тогда как при увеличении этого отношения в два раза график термообработки практически не сказывался на размере кристаллитов (Рис. 63) (образцы 15 и 16 в Таблице 6).

Наивысшую дисперсность удавалось достичь при мольном отношении ДМОА/ $\text{Mo}_7$ , равном 2, используя второй режим термообработки.

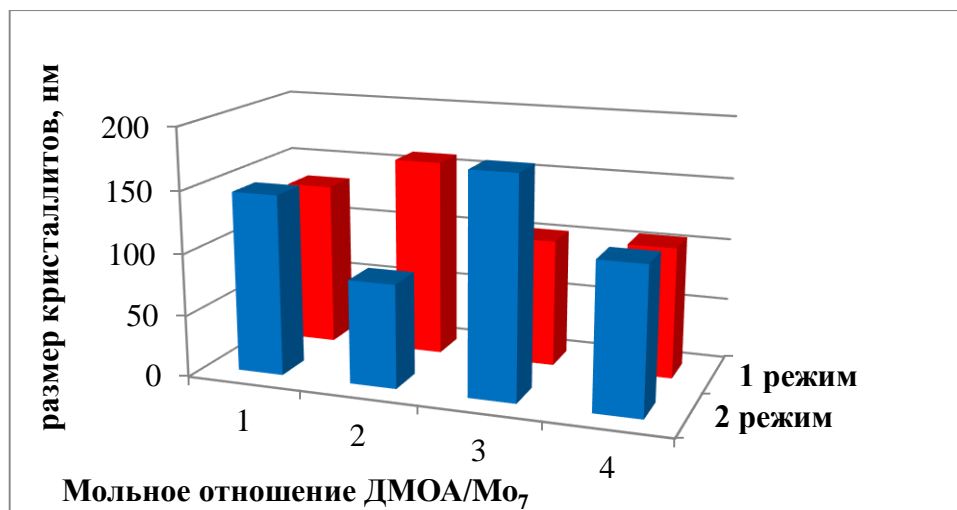


Рис. 63. Влияние отношения ДМОА/Мо<sub>7</sub> при различных режимах термообработки на размеры кристаллитов МоО<sub>3</sub>.

На Рис. 64 показаны микрофотографии порошка МоО<sub>3</sub>, полученного с использованием в качестве стабилизатора ДМОА (образец 15 в Таблице 6). Как видно, он состоит из частиц, размер которых не превышает 140 нм, что соответствует результатам рентгеновской дифракции (Рис. 15, Приложение 1).

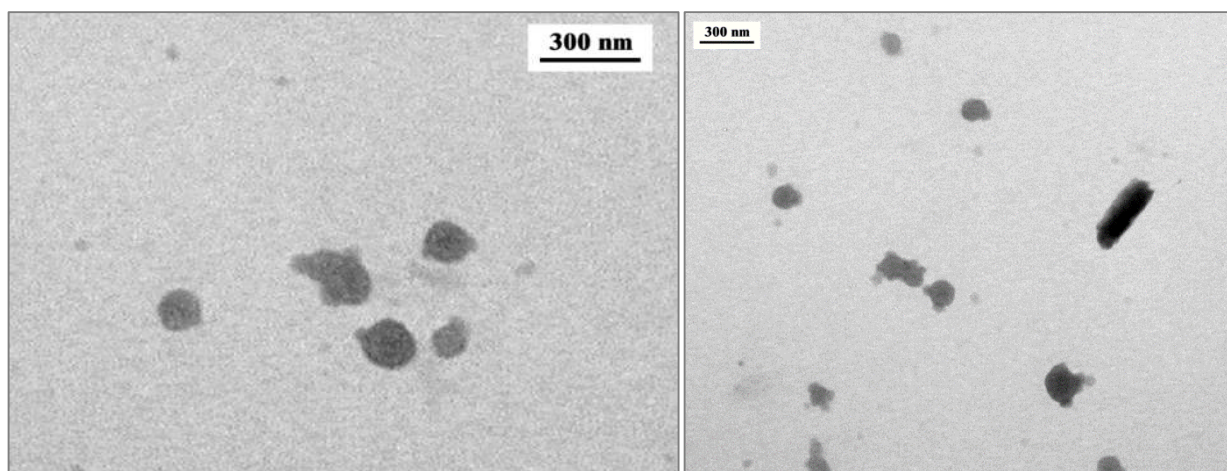


Рис. 64. Микрофотографии (ПЭМ) порошка МоО<sub>3</sub>, синтезированного с использованием ДМОА (образец 15 в Таблице 6).

## Влияние комплексообразователя на морфологию $\text{MoO}_3$ <sup>2</sup>

Для изучения влияния АсАс на морфологию частиц  $\text{MoO}_3$  была проведена серия опытов. В Таблице 7 показаны условия синтеза и оцененный по данным лазерной конфокальной спектроскопии размер частиц  $\text{MoO}_3$ .

Таблица 7. Размер частиц, оцененный по микрофотографиям, полученным с помощью лазерной конфокальной микроскопии, порошков  $\text{MoO}_3$ , синтезированных с использованием АсАс (мольное отношение  $\text{ГМТА}/\text{Mo}_7$  равно 2).

№№	Мольное отношение АсАс/Мо	Режим термообработки	Размер частиц, мкм
1	1/1	2	$\leq 5$
2	1/1	1	$\leq 5$
3	2/1	2	$\leq 7$ (1*)
4	2/1	1	$\leq 9$ (1*)

\*Средний размер кристаллитов, по данным рентгеновской дифракции.

Анализ полученных результатов показывает, что присутствие АсАс в реакционной смеси приводит к формированию более грубых однофазных порошков  $\text{MoO}_3$  с размерами частиц до нескольких микрон (Рис. 65). При получении дифракционной картины для порошков 1 и 2 (Таблица 7) были использованы широкие щели, и это не позволило провести оценочные расчеты размеров блоков по причине малого физического уширения линий.

2. 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.  
(E.A. 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)

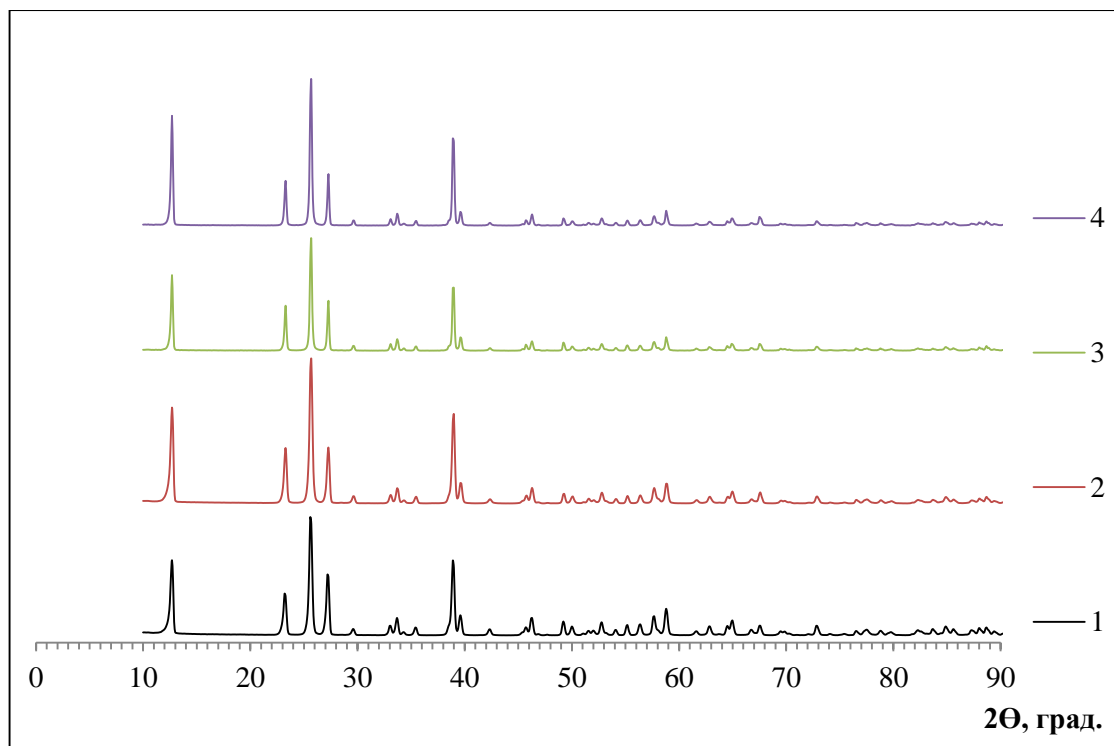


Рис. 65. Дифрактограммы (CuK $\alpha$ ) порошков MoO $_3$ , полученных с использованием AcAc (нумерация Таблицы 7).

На Рис. 66 приведены микрофотографии, полученные с помощью лазерного конфокального микроскопа. Видно, что образец 1 (Таблица 7) состоит из стержней длиной до 5 мкм и диаметром до 0,5 мкм (Рис. 66а), образец 2 помимо стержней длиной до 5 мкм содержит пластины с размерами 3-5 мкм и толщиной 0,10-0,15 мкм (Рис. 66б). Образцы 3 и 4 (Рис. 66 в и г) состоят из массивов со слоистой структурой. При одном и том же среднем размере кристаллов 1 мкм, по данным рентгеновской дифракции (Рис. 65), порошок, полученный с использованием более продолжительного графика прокаливания (режим 1, Рис. 58), выглядел более тонким и однородным (Рис. 66в).

Для изучения влияния комплексообразователя на размер кристаллитов MoO $_3$  было проведено исследование методом ИК-Фурье спектроскопии ксерогелей (230°C), полученных с использованием ГМТА (Рис. 67а) и сочетания ГМТА и AcAc (Рис. 67б). В первом случае в длинноволновой области спектра проявляются интенсивные полосы связей Mo=O (950-850 см $^{-1}$ ) и Mo-O (750-710 см $^{-1}$ ) молибдат-аниона.



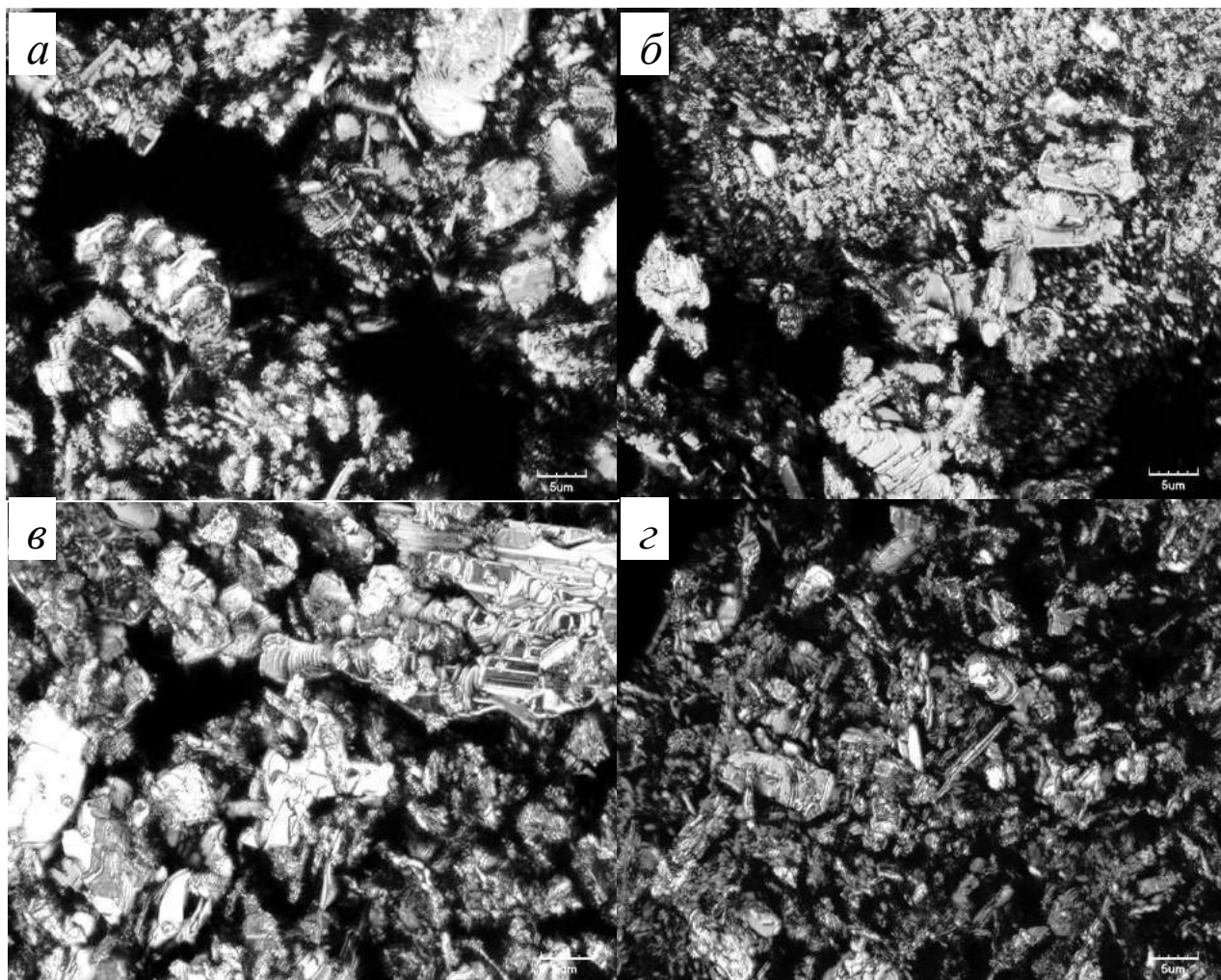


Рис. 66. Полученные с помощью лазерного конфокального микроскопа микрофотографии порошков  $\text{MoO}_3$ , синтезированных при различных величинах мольного отношения  $\text{AsAc}/\text{Mo}_7$  и режимах термообработки: *а* - 1, *б* - 2, *в* - 3 и *г* - 4 (нумерация Таблицы 7).

Интенсивные полосы в области ниже  $700\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к ординарным связям  $\text{Mo-O}$  в цепочке  $\text{Mo-O-Mo}$ , принадлежащей кристаллической решетке  $\text{MoO}_3$ , свидетельствуют о начале формирования ближнего порядка оксида молибдена. Присутствие в спектре полос в  $3200, 1660, 1409\text{ см}^{-1}$  указывает на сохранение в структуре ксерогеля катионов аммония исходной соли. В то же время отсутствие спектральных признаков связей  $\text{C-H}$  указывает на полную деструкцию ГМТА в процессе формирования ксерогеля на воздухе, в результате чего появляется слабая полоса  $1713\text{ см}^{-1}$ , обусловленная небольшим содержанием терминальных связей  $\text{C=O}$  на поверхности ксерогеля.

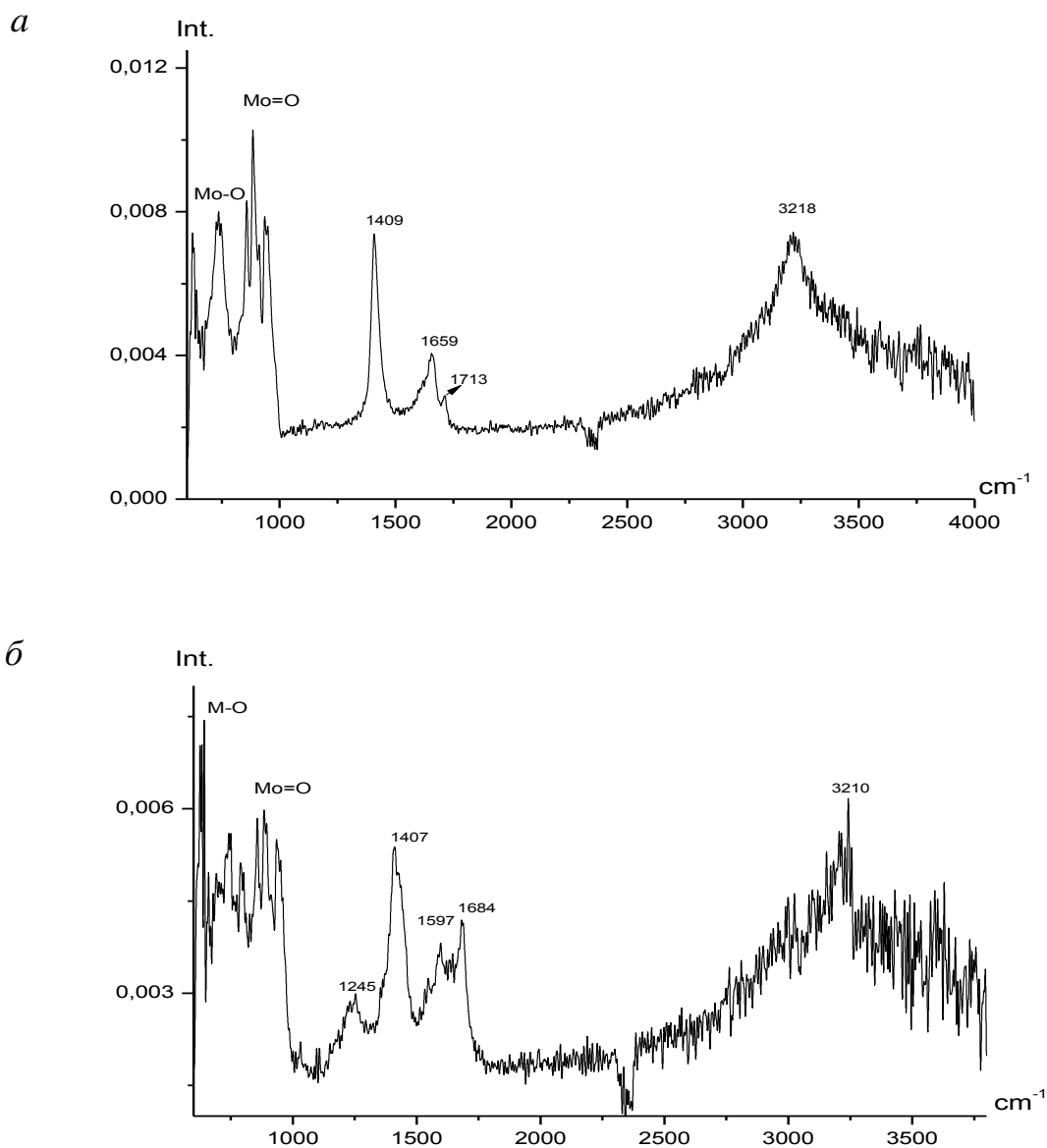


Рис. 67. ИК-спектры отражения ксерогелей, синтезированных с использованием ГМТА (а) и сочетания ГМТА и АсАс (б).

При использовании для формирования и стабилизации золя сочетания ГМТА и АсАс ИК-спектр  $\text{MoO}_3$  близок к спектру предыдущего образца ксерогеля по наличию полос, отвечающих катионам аммония и молибдат-анионам. Однако в случае последнего интенсивность полос мостиковых связей  $\text{Mo-O-Mo}$  значительно выше, и отношение интенсивностей полос  $\text{Mo-O-Mo}$  и  $\text{Mo=O}$  в спектре последнего образца увеличивается по сравнению с предыдущим спектром. Это свидетельствует о более высоком содержании зародышей



кристаллической фазы оксида молибдена в ксерогеле, синтезированном с использованием сочетания ГМТА и АсАс.

Присутствие АсАс в реакционной смеси также проявляется в ИК-спектре (Рис. 67б). Полосы 1245 и 1597  $\text{см}^{-1}$  могут быть отнесены к делокализованным связям М-О-С-С-С-О в ацетилацетонатных циклах (полностью делокализованный симметричный лиганд). Полоса 1684  $\text{см}^{-1}$ , характеризующая связи С=О в сопряженных системах, относится к несимметричному Мо-ацетилацетонатному комплексу (Схема 2). По-видимому, в ксерогеле присутствуют два вида Мо-ацетилацетонатных комплексов: с симметричным лигандом с полностью делокализованными связями С-С (1245 и 1597  $\text{см}^{-1}$ ) и асимметричным, в котором наличие связи С=О обеспечивает полосу 1684  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре.

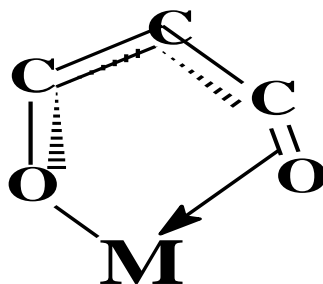


Схема 2. Несимметричный Мо-ацетилацетонатный комплекс (M = Мо).

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии образца, синтезированного с использованием АсАс (образец №1, Таблица 7), показало, что пластины и стержни, представленные выше на микрофотографиях, полученных с помощью лазерного конфокального микроскопа (Рис. 66), состоят из слоев оксида молибдена (Рис. 68 а и б), принимающих различную конфигурацию: складывающихся зигзагообразно, уложенных параллельно или сворачивающихся в виде «катушки». Об этом свидетельствует наложение рефлексов на картине электронной дифракции (Рис. 68в) и наличие волнообразной поверхности (муара) нанометровых слоев (Рис. 68г). Оцененная по результатам ПЭМ толщина слоев  $\text{MoO}_3$  составляла 1,75-2,33 нм (Рис. 68 д и е).

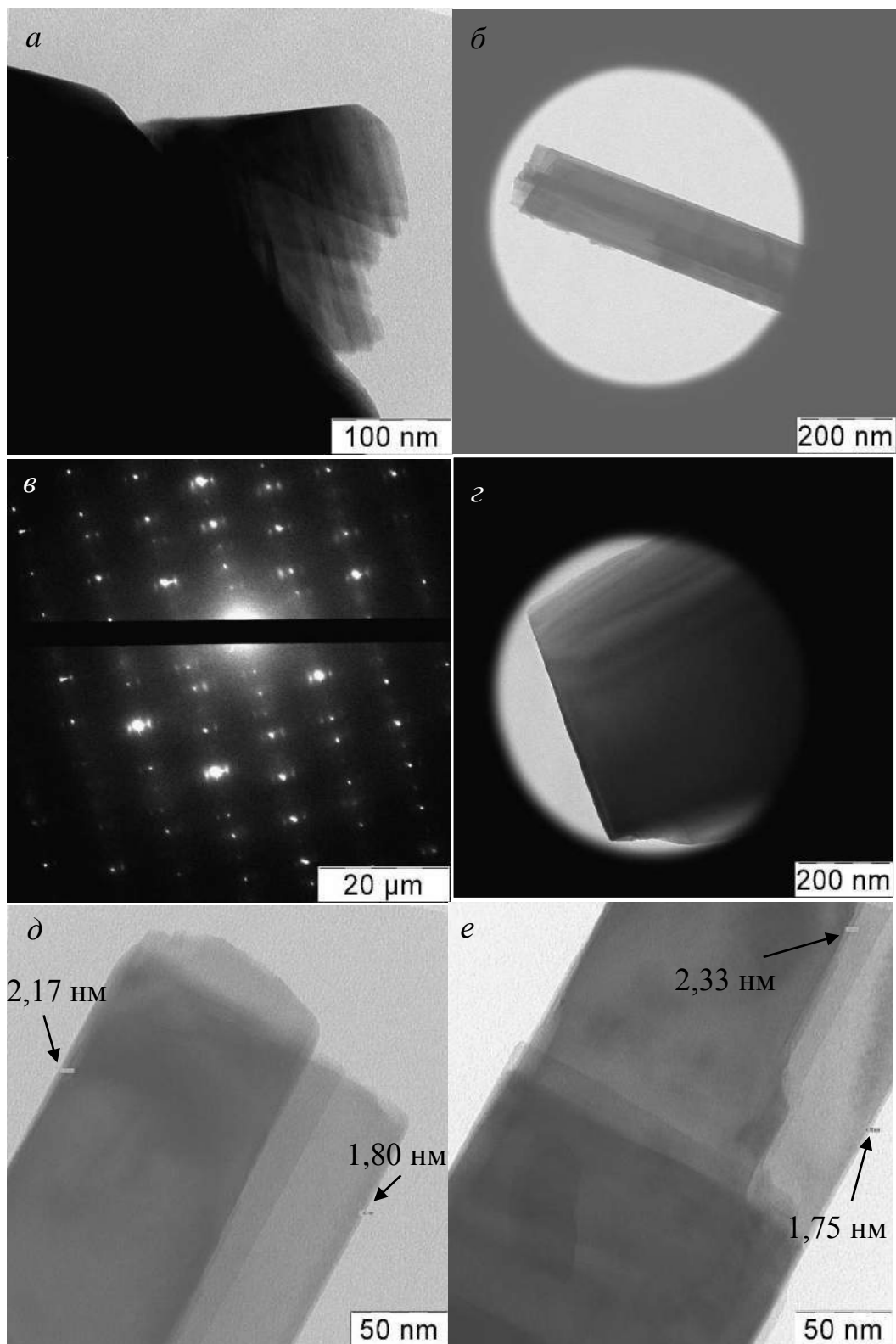


Рис. 68. Микрофотографии (ПЭМ) порошка  $\text{MoO}_3$ , полученного с использованием  $\text{AsAc}$  в качестве комплексообразователя: в светлом поле (*a*, *б*, *г*, *д*, *е*) и электронная дифракция на нем (*в*).

### Механизм формирования наноструктурированного $\text{MoO}_3$

Механизм формирования наноструктурированного  $\text{MoO}_3$  представлен на Схеме 3. В раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  добавляли ГМТА для формирования золя. В частицах золя гептамолибдатный ион был окружен шестью ионами аммония, которые в водной среде связывал ГМТА во вторую координационную сферу посредством мостиковых водородных связей. При термообработке образовавшегося золя формировался кристаллический  $\text{MoO}_3$  в результате разложения комплекса с выбросом  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_x$ .

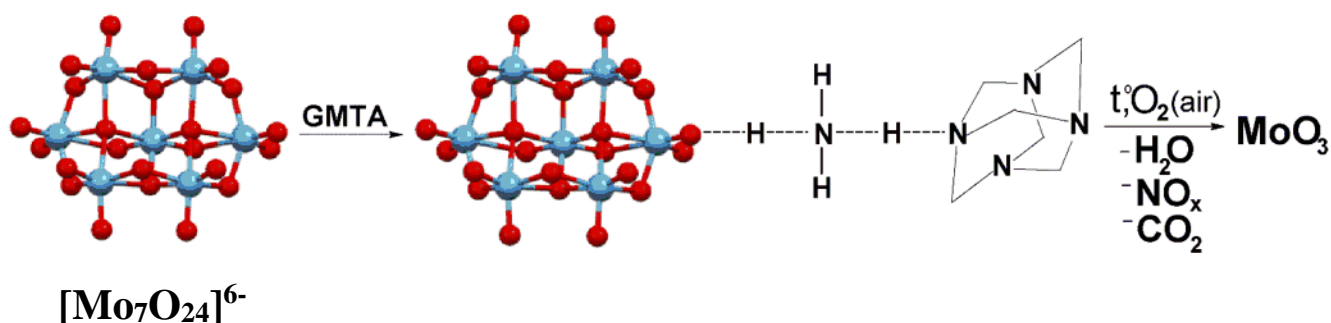


Схема 3. Предполагаемый механизм формирования наночастиц  $\text{MoO}_3$ .

#### 3.1.2. Оксид вольфрама<sup>2,4,5</sup>

Наноструктурированный  $\text{WO}_3$  был получен модифицированным золь-гель синтезом с использованием в качестве стабилизаторов золя ГМТА и ДМОА при величинах мольного отношения ГМТА/паравольфрамат аммония и ДМОА/паравольфрамат аммония в реакционной смеси в широком интервале значений: от 1 до 6. В сводной Таблице 8 приведены начальные условия синтеза,

2. 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.

(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  $\text{WO}_3$  и С-содержащих композитов на их основе // **Перспективные материалы**, 2014, №5, с. 65-71.

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

размер кристаллитов полученного  $WO_3$  и доля микродеформаций, по данным рентгеновской дифракции.

Таблица 8. Условия синтеза и данные рентгеновской дифракции для ультрадисперсных порошков  $WO_3$ .

№№	Стаб.	Стаб./ $W_{12}$ , мол.	Режим термо-обработки	Средний размер кристаллитов, нм	Доля микродеформаций, %
1	ГМТА	1/1	1	80	0,49
2	ГМТА	1/1	2	51	0,50
3	ГМТА	2/1	1	54	0,51
4	ГМТА	2/1	2	49	0,51
5	ГМТА	3/1	1	52	0,79
6	ГМТА	3/1	2	53	0,77
7	ГМТА	4/1	1	39	0,54
8	ГМТА	4/1	2	39	0,59
9	ГМТА	5/1	1	38	0,54
10	ГМТА	5/1	2	35	0,56
11	ГМТА	6/1	1	37	0,62
12	ГМТА	6/1	2	28	0,51
13	ДМОА	1/1	1	70	0,39
14	ДМОА	1/1	2	56	0,37
15	ДМОА	2/1	1	69	0,44
16	ДМОА	2/1	2	76	0,43
17	ДМОА	3/1	1	75	0,42
18	ДМОА	3/1	2	69	0,39
19	ДМОА	4/1	1	67	0,42
20	ДМОА	4/1	2	72	0,40
21	ДМОА	5/1	1	73	0,41
22	ДМОА	5/1	2	70	0,37
23	ДМОА	6/1	1	63	0,33
24	ДМОА	6/1	2	31	0,37

Анализ данных Таблицы 8 показывает, что использование обоих стабилизаторов золь позволяет получать нанопорошки с размером кристаллитов

менее 80 нм. Однако при использовании ГМТА частицы  $WO_3$  имеют размеры в среднем на 10-20 нм меньше, чем при использовании ДМОА.

На Рис. 69а представлены дифрактограммы порошков  $WO_3$ , полученных при различных величинах мольного отношения ГМТА/ $W_{12}$ . Все порошки были однофазными и имели общую формулу  $WO_3$ , и, как показывает Таблица 8, доля микродеформаций в них не превышала 0,79%. При этом сделать надежный выбор между различными модификациями не позволяла огромная ширина линий, маскирующая мелкие различия и являющаяся следствием высокой дисперсности частиц.

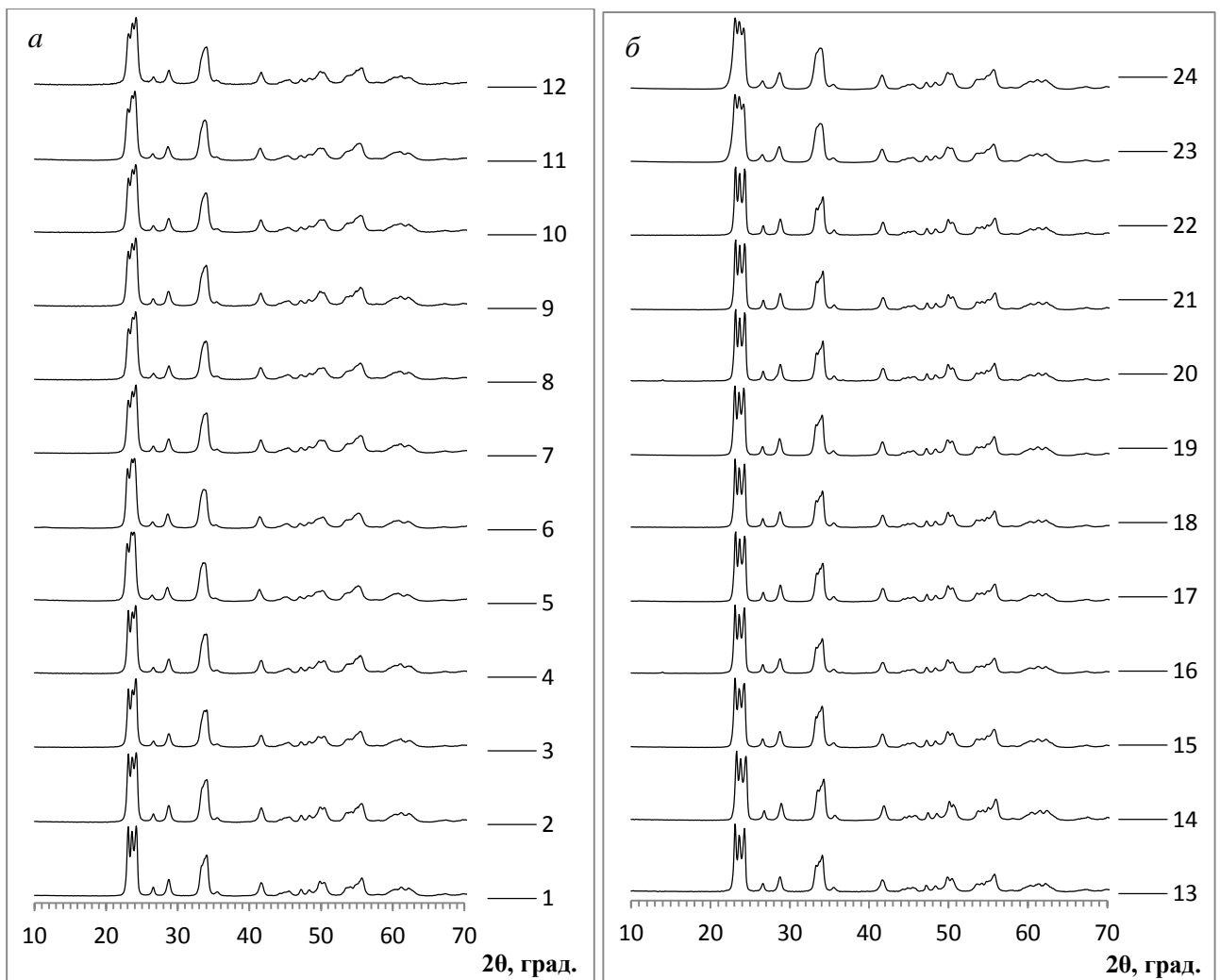


Рис. 69. Дифрактограммы ( $CuK\alpha$ ) ультрадисперсных порошков  $WO_3$  (нумерация соответствует Таблице 8).

Рассмотрим вид мультиплета в области значений  $2\theta$  22-25 град. Если в образце 1 (Таблица 8, Рис. 69а, дифрактограмма 1), по результатам расчета по

методу Ритвельда,  $WO_3$  присутствовал в двух модификациях: mP32 – 63 вес.% и tP16 – 37 вес.%, то по мере роста величины исходного мольного отношения  $GMТА/W_{12}$  в реакционной смеси доля tP16 значительно снижалась (дифрактограммы 2-12, Рис. 69а).

При использовании в качестве стабилизатора ДМОА все полученные порошки были однофазными и имели общую формулу  $WO_3$ , и, как показывает Таблица 8, доля микродеформаций в них не превышала 0,44%. Различия в форме мультиплетов в области значений  $2\theta$  22-25 град. можно объяснить тем, что в некоторых порошках присутствовал  $WO_3$  с различной сингонией. Так, дифрактограммы 13-22 на Рис. 69б соответствуют, согласно расчету по методу Ритвельда, сингонии mP32 (Рис. 70а), при этом не исключается присутствие примеси pP30 (Рис. 70б). Более точному определению характера сингонии препятствует большая ширина рефлексов, обусловленная высокой дисперсностью частиц (Таблица 8). Выделяются порошки  $WO_3$ , полученные при начальном мольном отношении ДМОА/ $W_{12}$ , равном 6, картина дифракции в этих случаях соответствует триклинной фазе aP32 (Рис. 70в), возможно, с присутствием 40 вес.% фазы tP16 (Рис. 70г).

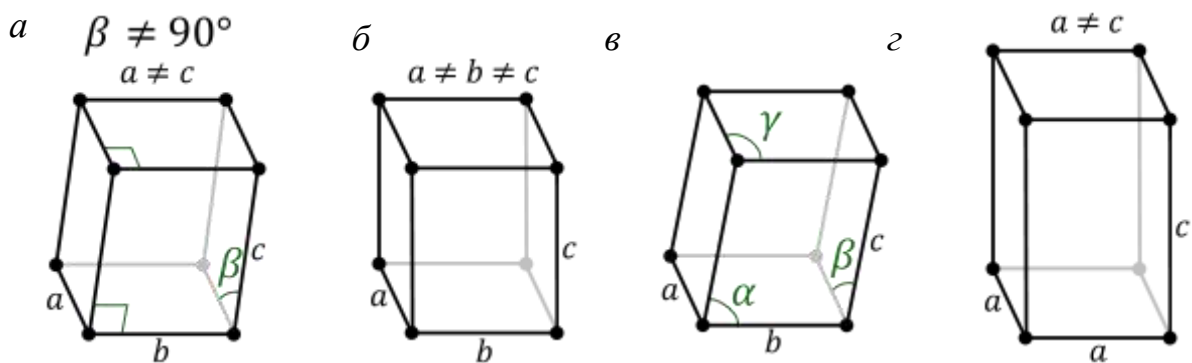


Рис. 70. Структурные типы кристаллических решеток: моноклинная примитивная mP (а), гексагональная pP (б), триклинная aP (в), тетрагональная tP (г).

Сравнение микрофотографий, полученных с помощью ПЭМ, (Рис. 71) образцов  $WO_3$  №№ 12 и 24 (Таблица 8), синтезированных с использованием ГМТА и ДМОА, соответственно, показало, что порошки в обеих сериях состояли

из кристаллитов правильной формы с размерами от 10 нм, однако, при использовании ГМТА частицы  $WO_3$  были менее однородными по размерам, и наблюдалось присутствие заметного количества более крупных конгломератов.

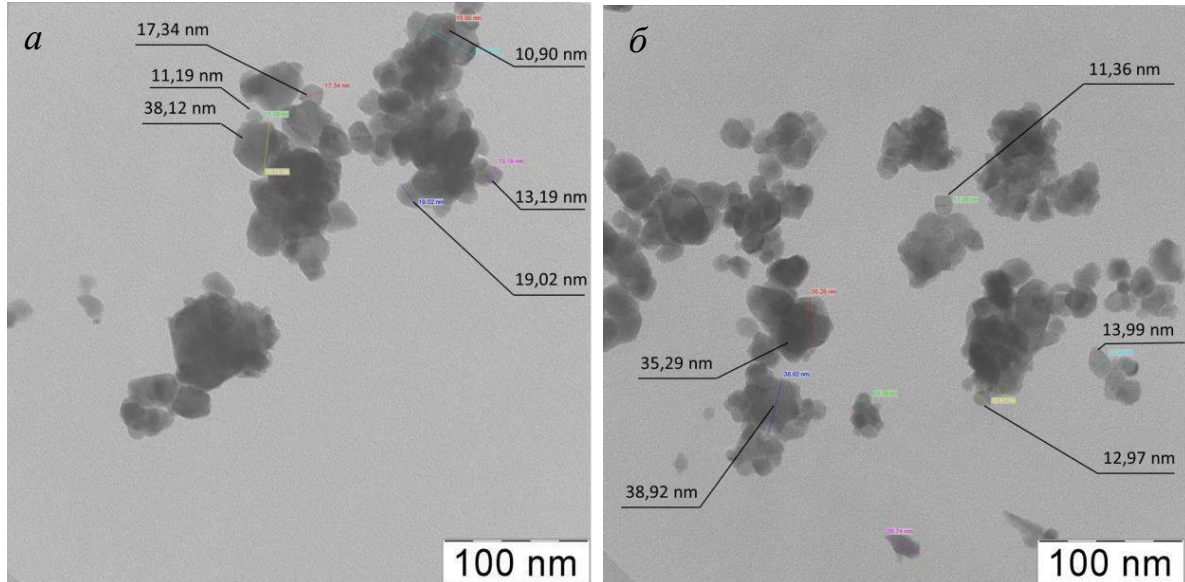


Рис. 71. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, ультрадисперсных порошков  $WO_3$ , синтезированных с использованием ГМТА (а) и ДМОА (б) (образцы 12 и 24, Таблица 8).

Результаты исследования влияния величины мольного отношения стабилизатор/ $W_{12}$  (1-6) и режима термообработки приведены на Рис. 72. Отчетливо видно, что величина мольного отношения стабилизатор/ $W_{12}$  в интервале 2-5 мало сказывается на дисперсности получаемого  $WO_3$  в обоих случаях. График термообработки геля-интермедиата (Рис. 58), как правило, также не оказывает существенного влияния на дисперсность прокаленного порошка  $WO_3$  за исключением минимального и максимального значений мольного отношения стабилизатор/ $W_{12}$ , равных 1 и 6, соответственно (Таблица 8).

При крайних значениях мольного отношения стабилизатор/ $W_{12}$  использование менее продолжительного прокаливания с более крутым графиком повышения температуры (график 2, Рис. 58) приводит к более медленному росту кристаллов. При этом дисперсность порошка понижается практически в два раза (Схема 4).

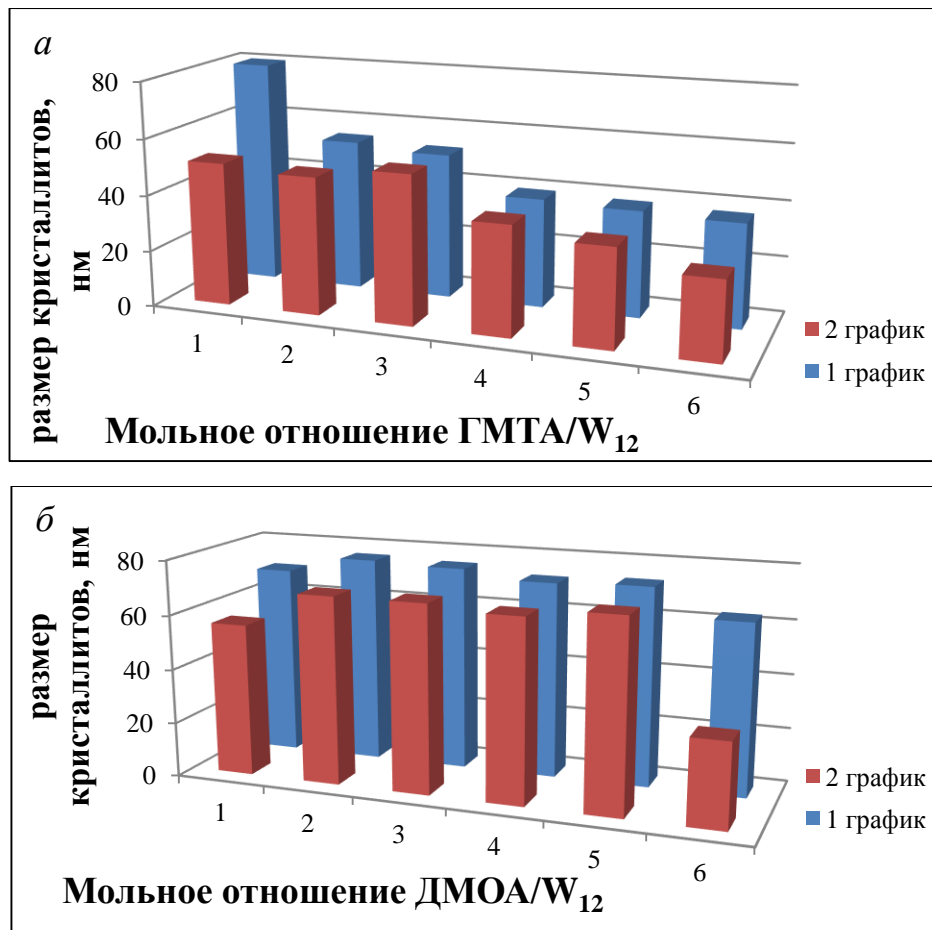


Рис. 72. Влияние величины мольного отношения ГМТА/W<sub>12</sub> (а) и ДМОА/W<sub>12</sub> (б) на размер кристаллитов WO<sub>3</sub> при различных режимах термообработки

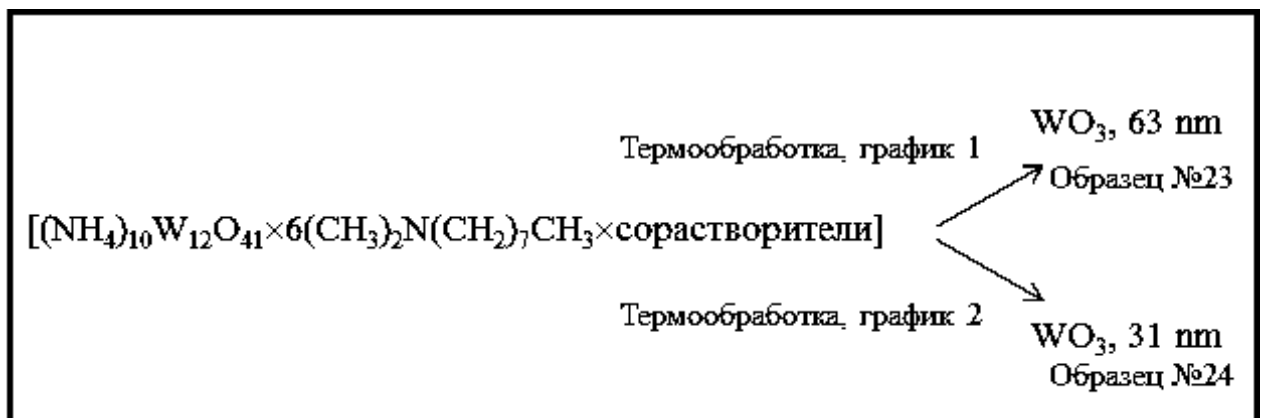


Схема 4. Влияние режима термообработки геля при исходном мольном отношении ДМОА/W<sub>12</sub>, равном 6, на дисперсность прокаленных нанопорошков WO<sub>3</sub> (образцы 23 и 24 в Таблице 8).

Отчетливо видно, что сочетание графика прокаливания 2 и высокого значения отношения стабилизатор/W<sub>12</sub> обеспечивало самую высокую



дисперсность  $\text{WO}_3$  в эксперименте: средний размер кристаллитов составлял 28-31 нм.

### Механизм формирования наноструктурированного $\text{WO}_3$

Возможный механизм формирования наноструктурированного  $\text{WO}_3$  представлен на Схеме 5.

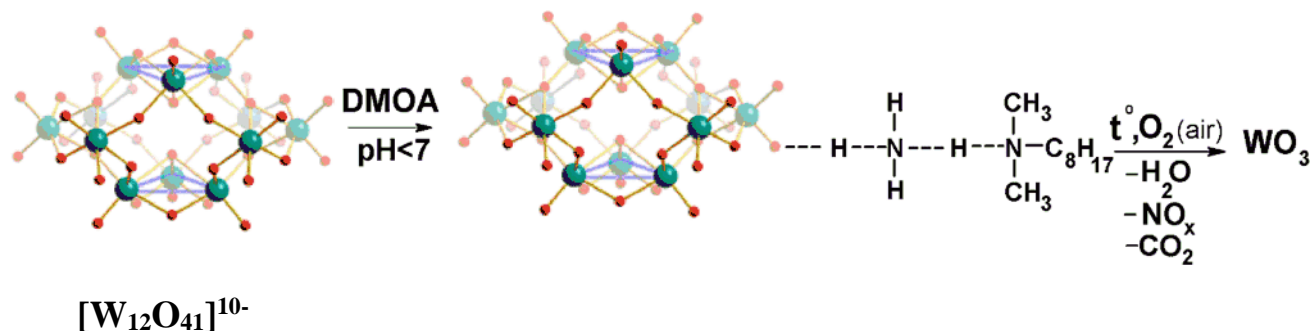


Схема 5. Предполагаемый механизм формирования наночастиц  $\text{WO}_3$ .

В раствор  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  добавляли ДМОА для формирования золя. В частицах золя паравольфрамат-анион был окружен десятью ионами аммония, которые в водно-органической среде связывали ДМОА во вторую координационную сферу посредством мостиковых водородных связей. При термообработке образовавшегося золя формировался кристаллический  $\text{WO}_3$  в результате разложения комплекса с выделением  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_x$ .

### 3.1.3. Оксид кобальта<sup>1,2,5</sup>

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

2. 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.

(Е.А. Trusova, **K.V. Kotsareva**, Е.В. 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)

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

На примере синтезов нанопорошков оксида кобальта продемонстрирована гибкость разработанного золь-гель метода. Для установления влияния состава реакционной смеси на физико-химические свойства полученных порошков варьировали величину мольного отношения ГМТА/Со и начальную концентрацию раствора исходной соли. В сводной Таблице 9 приведены условия синтеза, а также размер кристаллитов и фазовый состав оксида, по данным рентгеновской дифракции.

Таблица 9. Условия синтеза и результаты рентгеновской дифракции для синтезированных оксидов кобальта.

№	Со-содержащее исходное	Начальная конц. р-ра, М	Стаб./Со, мол.	Стаб.	Режим термо-обработки	Вес. % отношение СоО/Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub>	Размер кристаллитов СоО/Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> , нм
1	СоС <sub>2</sub> О <sub>4</sub>	0,25	2	ГМТА	1	0/100	-/21
2	СоС <sub>2</sub> О <sub>4</sub>	0,25	2	ГМТА	2	0/100	-/22
3	СоС <sub>2</sub> О <sub>4</sub>	0,05	2	ГМТА	1	0/100	-/36
4	СоС <sub>2</sub> О <sub>4</sub>	0,05	2	ГМТА	2	0/100	-/40
5	СоСl <sub>2</sub> ×6Н <sub>2</sub> О	0,25	1	ГМТА	1	6/94	28/35
					2	5/95	50/49
6	СоСl <sub>2</sub> ×6Н <sub>2</sub> О	0,25	2	ГМТА	1	26/74	170/30
7	СоСl <sub>2</sub> ×6Н <sub>2</sub> О	0,25	3	ГМТА	1	7/93	50/28
					2	11/89	58/37
8	СоСl <sub>2</sub> ×6Н <sub>2</sub> О	0,25	4	ГМТА	1	4/96	40/41
					2	9/91	40/43
9	Со(НО <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6Н <sub>2</sub> О	0,25	1	ДМОА	1	0/100	-/30
10	Со(НО <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6Н <sub>2</sub> О	0,25	1	ДМОА	2	0/100	-/29
11	Со(НО <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6Н <sub>2</sub> О	0,25	2	ДМОА	1	0/100	-/22
12	Со(НО <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6Н <sub>2</sub> О	0,25	2	ДМОА	2	0/100	-/31
13	Со(НО <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6Н <sub>2</sub> О	0,25	3	ДМОА	1	0/100	-/26
14	Со(НО <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6Н <sub>2</sub> О	0,25	3	ДМОА	2	0/100	-/30
15	Со(НО <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6Н <sub>2</sub> О	0,25	4	ДМОА	1	0/100	-/28
16	Со(НО <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6Н <sub>2</sub> О	0,25	4	ДМОА	2	0/100	-/30

При использовании в качестве источника металла оксалата кобальта в ходе синтеза формировалась однофазная шпинель Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> (образцы 1-4, Таблица 9) со

средним размером кристаллитов 20-40 нм, по данным рентгеновской дифракции (Рис. 73). Режим термообработки не оказывал существенного влияния на дисперсность полученных порошков независимо от состава реакционной смеси. В то же время, концентрация исходного водного раствора оксалата сказывалась на размере кристаллитов: разбавление в 5 раз приводит к их увеличению в 1,7-1,8 раза.

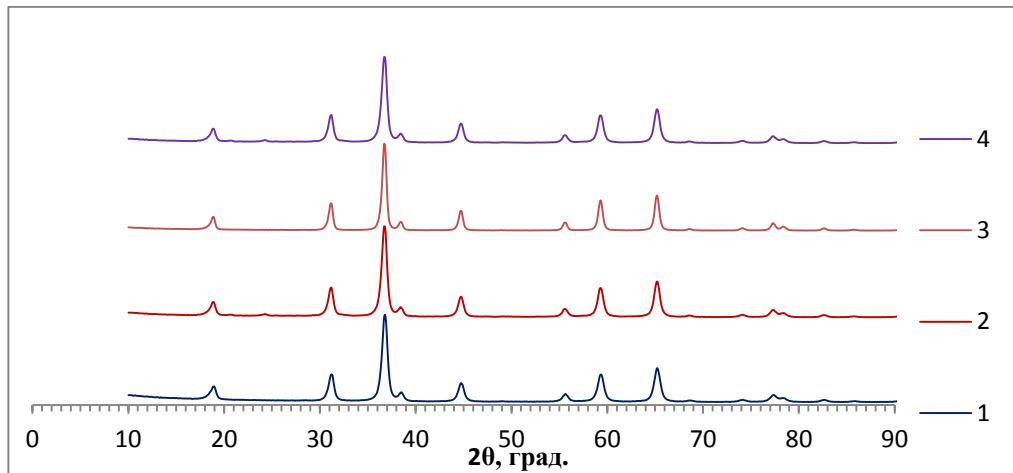


Рис. 73. Дифрактограммы (CuK $\alpha$ ) порошков  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтезированных с использованием в качестве исходного оксалата кобальта (нумерация Таблицы 9).

При использовании в качестве источника металла хлорида кобальта формировались неоднородные порошки, состав которых приведен в Таблице 9 (образцы 5-8). Анализ дифрактограммы образца 6 (Рис. 74) показывает, что аморфная фаза составляет 95 вес.%. Остальное – это смесь, в которой количественно преобладала ультрадисперсная шпинель  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{CoO}_x\text{Co}_2\text{O}_3$ ), и только 26 вес.% приходилось на  $\text{CoO}$  со средним размером кристаллитов 170 нм.

Исследование полученного  $\text{CoO}_x$  методом ПЭМ также показало, что в смеси одновременно присутствуют аморфные блоки с размерами  $\geq 300$  нм (Рис. 75а) и кристаллиты с размерами  $\leq 100$  нм. Последние способны как формировать отдельные конгломераты (Рис. 75 б и в), так и встраиваться в поверхностные слои аморфных блоков (Рис. 75г).

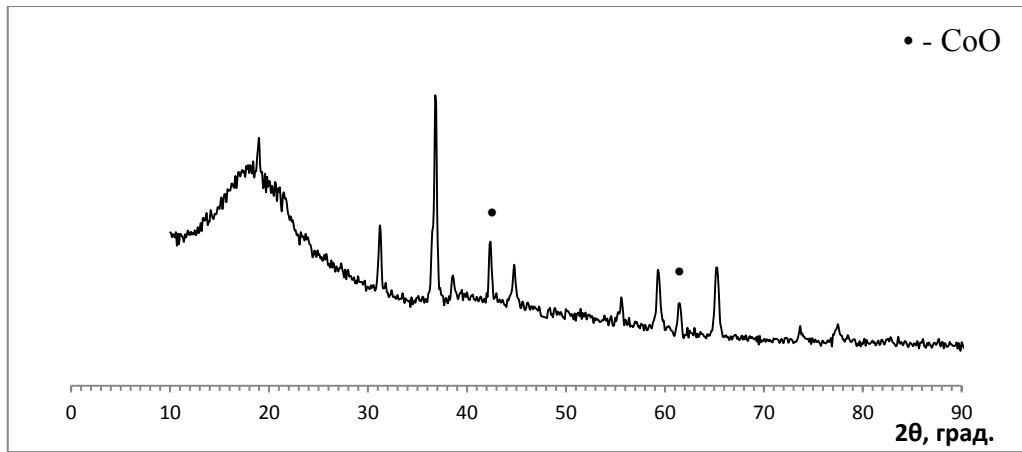


Рис. 74. Дифрактограмма (CuK $\alpha$ ) образца 6 (Таблица 9).

Полученные результаты по комплексному исследованию морфологии синтезированного  $\text{CoO}_x$  хорошо согласуются между собой. По-видимому, рентгеноаморфные блоки (Рис. 74), хорошо показанные на микрофотографиях (Рис. 75 а и г), имеют плотную упаковку ультрадисперсных частиц. Поэтому, в целом, формирование мезопористой структуры порошка с широким распределением по размерам пор может быть обусловлено наличием конгломератов, образованных непористыми кристаллитами с плоскими гранями (Рис. 75 б и в).

По данным адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$ , пористая структура порошка  $\text{CoO}_x$  была представлена, в основном, мезопорами (Рис. 76) с широким распределением по размеру, от 6 до 50 нм, и частично – макропорами (Рис. 76, вставка). Расчет по БЭТ методу установлено, что величина удельной поверхности образца составляла  $0,89 \text{ м}^2/\text{г}$ .

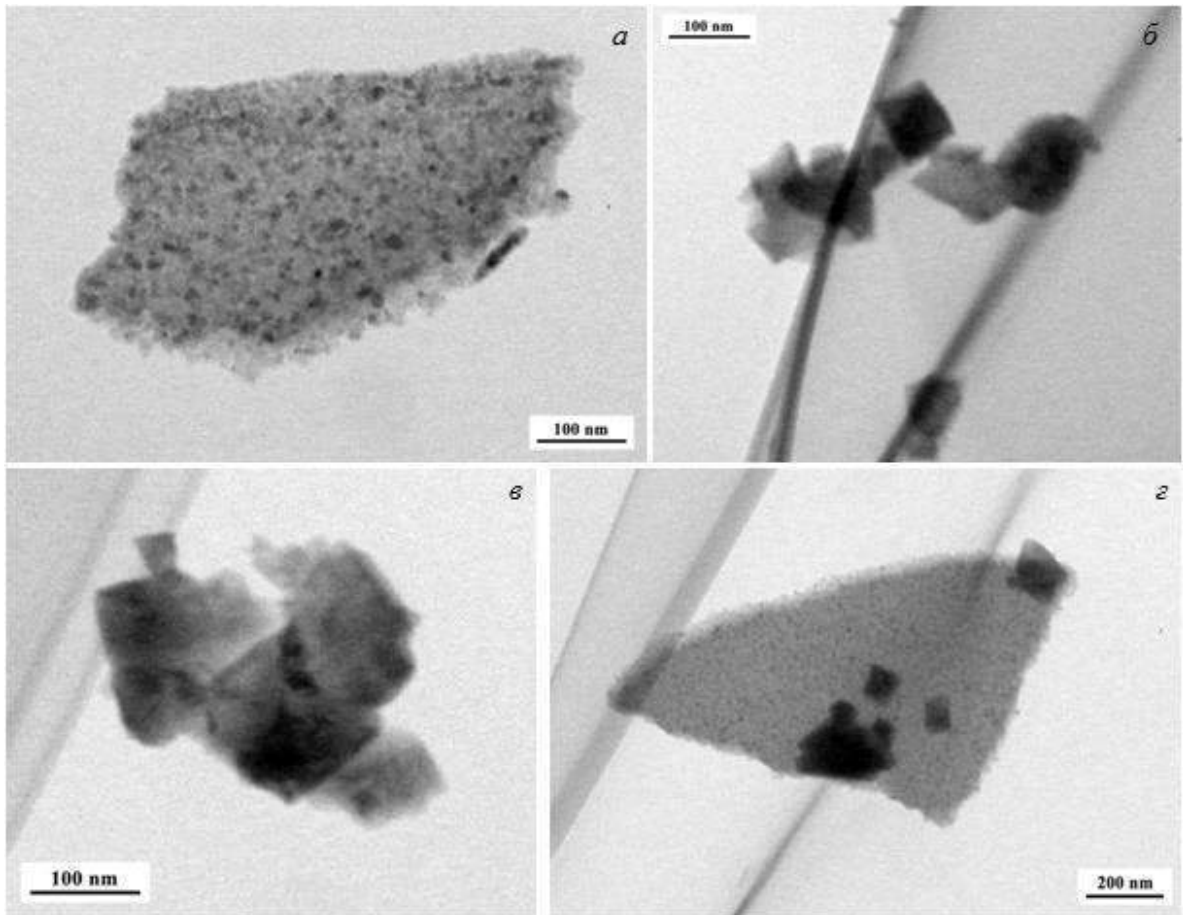


Рис. 75. Микрофотографии образца №6 (Таблица 9), полученные с помощью ПЭМ.

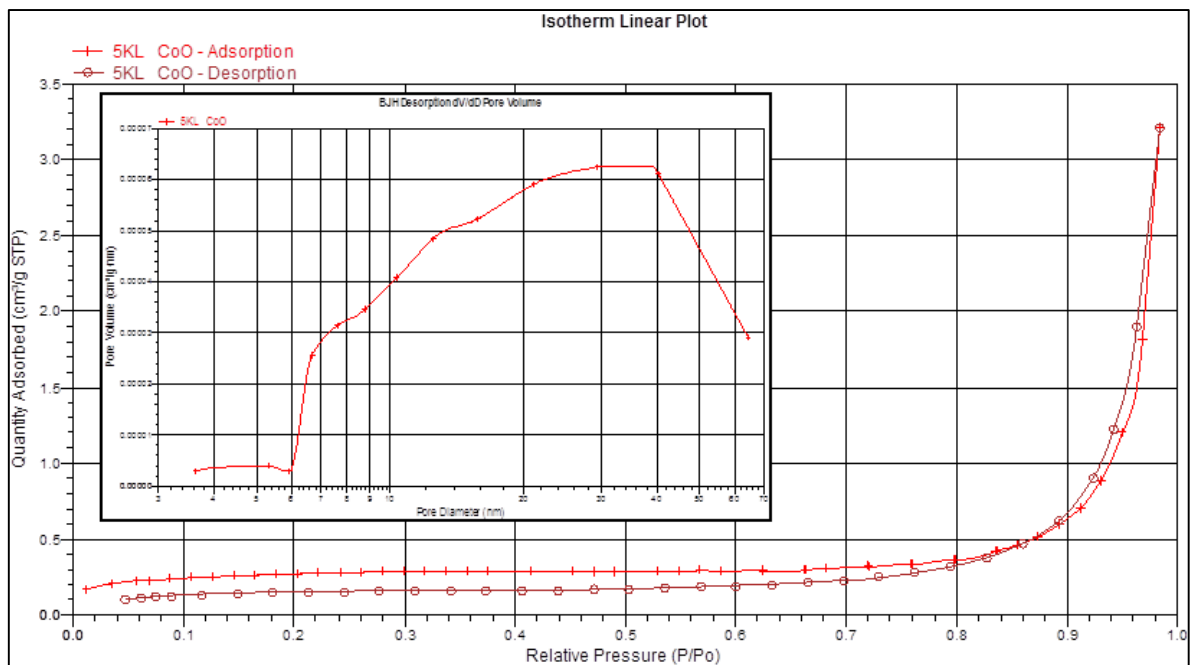


Рис. 76. Кривые адсорбции-десорбции  $N_2$  и распределение пор по размерам (вставка) для образца 6 (Таблица 9).

Результаты исследования влияния величины мольного отношения ГМТА/Со (1-4) и режима термообработки на размер кристаллитов приведены на Рис. 77. Как видно, массовая доля СоО в порошках не превышала 11% (Таблица 9). Установлено, что режим термообработки существенно не влиял на фазовый состав конечного продукта. Наивысшая дисперсность для СоО и Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> - 28 и 35 нм, соответственно, была достигнута при 1 режиме термообработки и мольном отношении ГМТА/Со, равном 1.

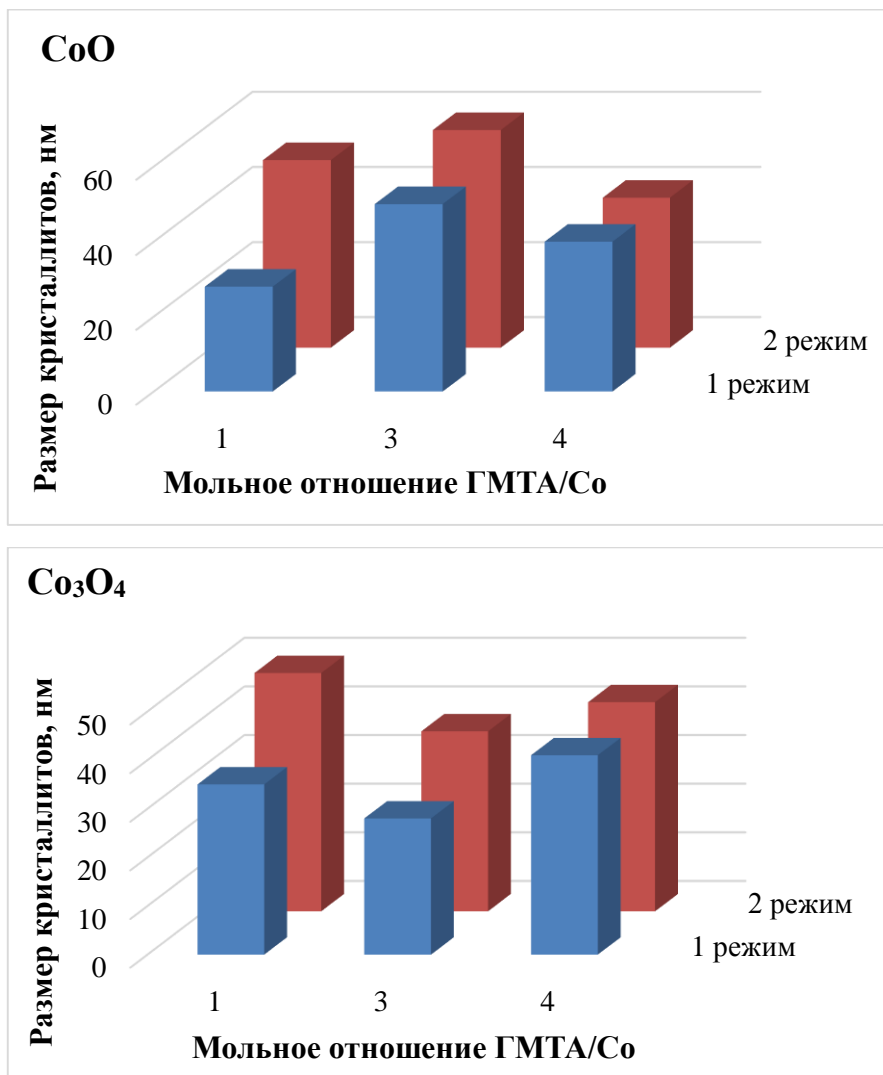


Рис. 77. Влияние величины мольного отношения ГМТА/Со на размер кристаллитов СоО и Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> при различных режимах термообработки.

При использовании в качестве стабилизатора золя ДМОА и нитрата кобальта – в качестве источника металла удается получить однофазные порошки хорошо

окристаллизованной шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$  со средними размерами частиц 21-30 нм (образцы 9-16, Таблица 9), рассчитанными по результатам рентгеновской дифракции (Рис. 78).

Результаты исследования влияния величины мольного отношения ДМОА/Со (1-4) и режима термообработки на размер кристаллитов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  приведены на Рис. 79. При использовании 2 графика прокаливания мольное отношение стабилизатора к металлу не влияло на размер кристаллитов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Установлено, что режим термообработки влияет на размер частиц только в случае величин мольного отношения ДМОА/Со, равных 2-3. Установлено, что наивысшую дисперсность можно достичь при мольном отношении ДМОА/Со, равном 2, используя первый режим термообработки.

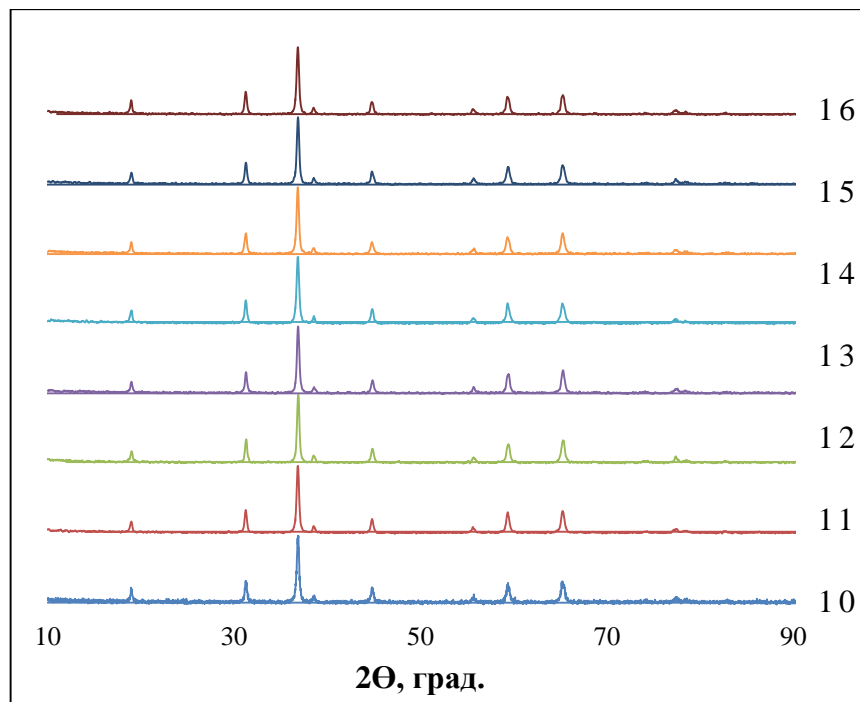


Рис. 78. Дифрактограммы ( $\text{CuK}\alpha$ ) нанопорошков  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , синтезированных с использованием в качестве исходного нитрата кобальта и ДМОА – в качестве стабилизатора золя (нумерация Таблицы 9).

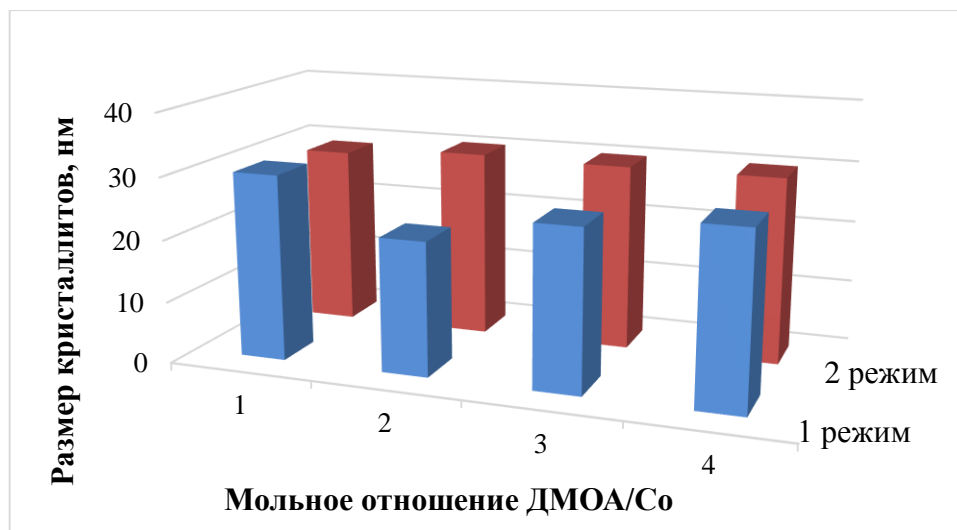


Рис. 79. Влияние величины мольного отношения ДМОА/Со на размер кристаллитов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при различных режимах термообработки (образцы 9-16 Таблицы 9).

### Механизм формирования наноструктурированного $\text{Co}_3\text{O}_4$

Предполагаемый механизм формирования наночастиц шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в условиях синтеза разработанным способом при мольном отношении ДМОА/Со = 1 представлен на Схеме 6. На начальном этапе происходит гидролиз исходной соли, нитрата кобальта, который протекает в две стадии. В результате в жидком субстрате образуются гидроксинитрат (**A**) и гидроксид (**B**) кобальта (II). Количество гидроксида (**B**) многократно меньше, чем гидроксинитрата (**A**). В ходе формирования и последующей стабилизации золя эти структуры взаимодействуют с ДМОА и переходят последовательно в комплексы **C** и **D**. Далее по реакции поликонденсации формируется 3D олигомерный гель с элементарным звеном **E**, представляющим собой биядерный комплекс, в котором формируется ближний порядок будущего оксида. Последующая термообработка геля приводит к формированию шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с фазовой чистотой 99% (образец № 9, Таблица 9). Факт включения ДМОА в состав геля был установлен по данным масс-спектрометрического анализа: 100%-ный пик с  $m/z = 58$  обусловлен присутствием катион-радикала  $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]^+$ .



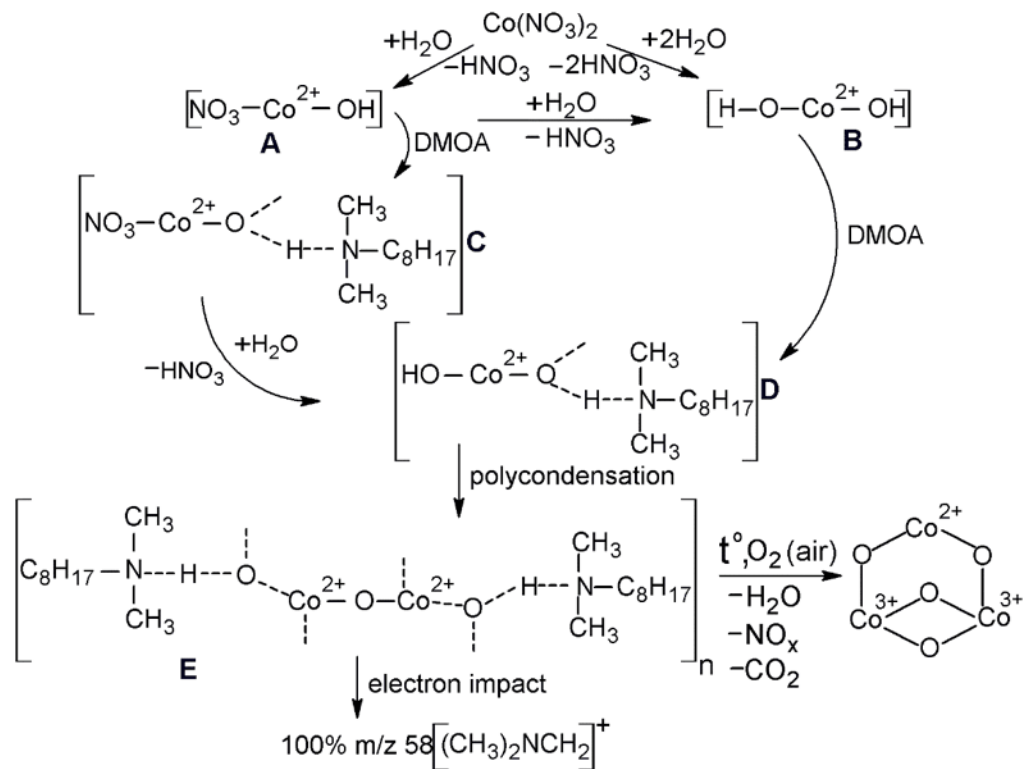


Схема 6. Предполагаемый механизм формирования наночастиц шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### 3.1.4. Оксид никеля<sup>2,3,5</sup>

Порошки оксида никеля были получены модифицированным золь-гель методом с использованием в качестве стабилизаторов золя ГМТА, ТЭАГ и ДМОА, а в качестве источников металла –  $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В сводной Таблице 10 представлены начальные условия синтеза, размер кристаллитов синтезированных порошков и их фазовый состав, по данным рентгеновской дифракции.

2. 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.

(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.)

3. Е.А. Trusova, **K.V. Kotsareva**, Preparation of ultradispersed NiO and MoO<sub>3</sub> 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, 25-28 August 2013, Seoul, Korea, pp. 778-784.

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

Таблица 10. Условия синтеза и результаты рентгеновской дифракции для порошков оксида никеля.

№ №	Ni-содержащее исходное	Присут- ствие в реакци- онной смеси AcAc	Режим термо- обработки	Стаб./Ni, мол.	Состав Ni <sup>0</sup> /NiO, вес. %	Размер кристаллитов, Ni <sup>0</sup> /NiO, нм
1	Ni(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	да	1	ГМТА/Ni = 1/3	29/71	92/26
2	Ni(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	да	1	ТЭАГ/Ni = 5/1	3/97	-/37
3	Ni(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	да	1	ДМОА/Ni = 1/1	4/96	100/27
4	Ni(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	нет	1	ДМОА/Ni = 1/1	0/100	-/34
5	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	нет	1	ГМТА/Ni = 1/3	5/95	-/200
6	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	нет	2	ГМТА/Ni = 1/3	3/97	-/200
7	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	нет	1	ГМТА/Ni = 1/2	6/94	-/100
8	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	нет	2	ГМТА/Ni = 1/2	1/99	-/100
9	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	нет	1	ГМТА/Ni = 1/1	3/97	>100/65
10	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	нет	2	ГМТА/Ni = 1/1	2/98	>100/64
11	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	нет	1	ГМТА/Ni = 2/1	7/93	-/50
12	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	нет	2	ГМТА/Ni = 2/1	1/99	-/48
13	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	да	1	ГМТА/Ni = 1/3	36/64	>100/85
14	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	да	2	ГМТА/Ni = 1/3	4/96	>100/48
15	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	да	1	ГМТА/Ni = 1/2	40/60	>100/97
16	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	да	2	ГМТА/Ni = 1/2	1/99	>100/31
17	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	да	1	ГМТА/Ni = 1/1	11/89	>100/54
18	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	да	2	ГМТА/Ni = 1/1	0,6/99,4	>100/41
19	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	да	1	ГМТА/Ni = 2/1	10/90	>100/64
20	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	да	2	ГМТА/Ni = 2/1	1/99	>100/44

По данным рентгеновской дифракции, все порошки оксида никеля были хорошо окристаллизованы, средний размер кристаллитов составлял во всем эксперименте 26-200 нм. 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 примеси Ni<sup>0</sup> достигала 29 вес.%, тогда как в случае использования ДМОА и ТЭАГ она не превышала 4% и 3%, соответственно (Рис. 80).

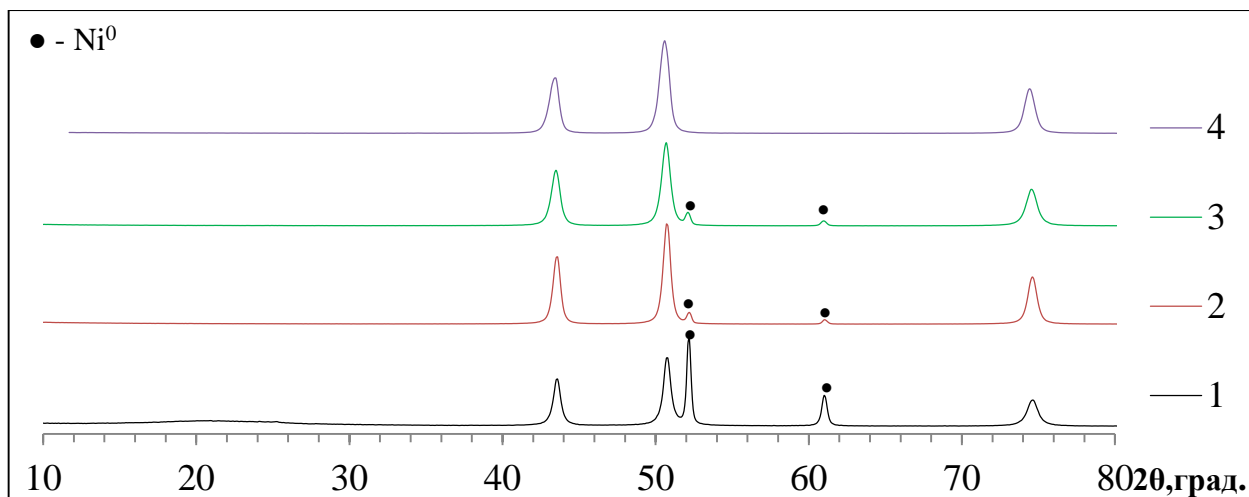


Рис. 80. Дифрактограммы (CoKa) порошков оксида никеля, полученных с использованием в качестве исходного ацетата никеля (нумерация Таблицы 10)

Термообработку всех Ni-содержащих золей, полученных с использованием в качестве исходного ацетата никеля, проводили в одних и тех же условиях – в режиме 1 в муфельной печи в среде воздуха. На Схеме 7 представлены уравнения реакций полного окисления стабилизаторов золей в составе синтезированных гелей с учетом использованных мольных отношений стабилизатор/Ni, приведенных в Таблице 10 (в расчете на 1 атом никеля). Как видно по Схеме 7, наибольшее количество кислорода (в расчете на одну молекулу) необходимо для полного окисления ДМОА (реакция А), и в этом случае содержание полностью восстановленного никеля в порошке не превышало 4 вес.%. Следует отметить, что в двухфазных образцах размер кристаллитов Ni<sup>0</sup> в 3-4 раза превосходил размер кристаллитов NiO.

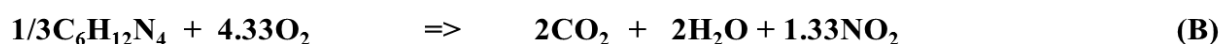
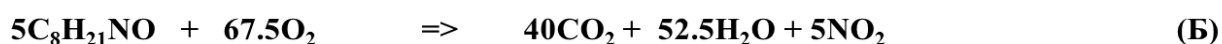
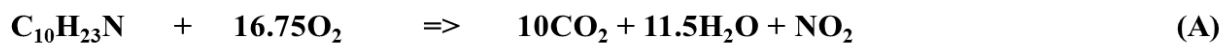


Схема 7. Уравнения реакций полного окисления стабилизаторов золей в ходе термообработки синтезированных гелей с учетом использованных мольных отношений Стаб./Ni, приведенных в Таблице 10 (в расчете на 1 атом никеля): А – ДМОА, Б – ТЭАГ, В – ГМТА.

Анализ Таблицы 10 показал, что при использовании АсАс в качестве комплексообразователя в прокаленных порошках наблюдается существенное увеличение содержания фазы полностью восстановленного никеля, а также уменьшение размеров кристаллитов оксида никеля. Так, в образце 13 (дифрактограмма 13, Рис. 81), полученном при использовании АсАс, содержание фазы полностью восстановленного никеля достигало 36 вес.%, при этом средний размер кристаллитов составлял 85 нм. В тоже время образец 5 (дифрактограмма 5, Рис. 82), синтезированный в тех же условиях без использования в качестве комплексообразователя АсАс, имел средний размер кристаллитов 200 нм, при этом массовая доля  $Ni^0$  не превышала 5%.

Получить однофазный ультрадисперсный порошок  $NiO$  со средним размером кристаллитов 34 нм удавалось только при использовании для стабилизации золя ДМОА (образец 4, Таблица 10) без участия АсАс.

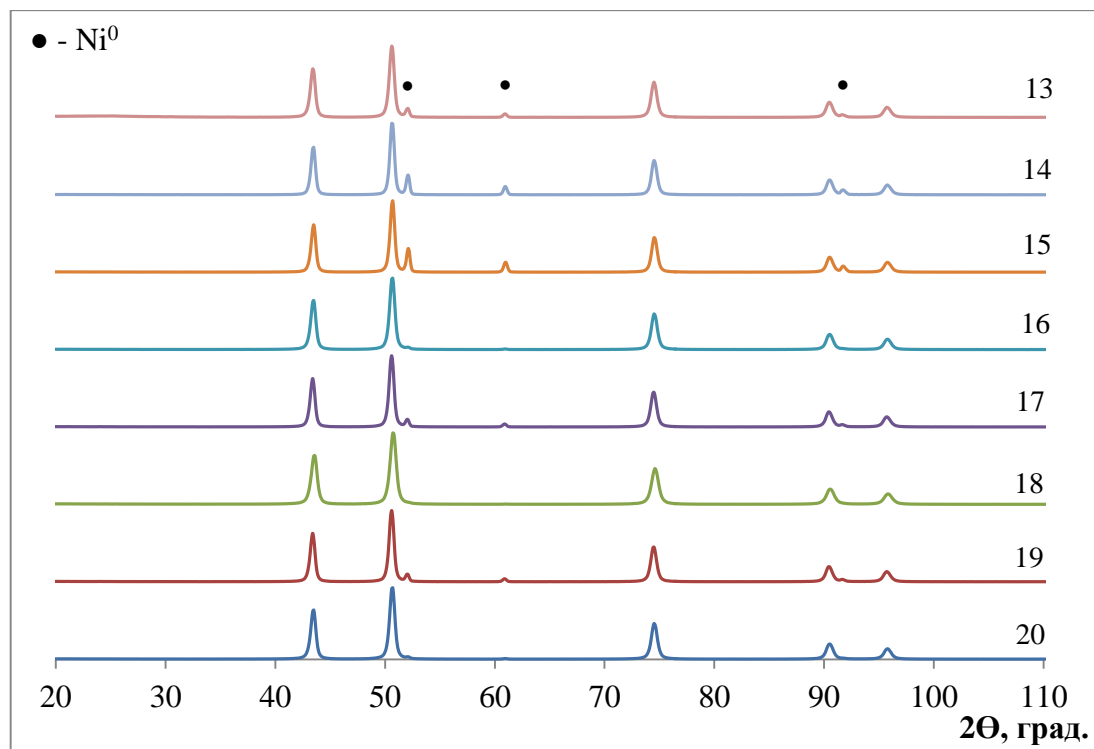


Рис. 81. Дифрактограммы порошков  $NiO$ , полученных с использованием АсАс в качестве комплексообразователя (нумерация Таблицы 10). Дифрактограммы сняты с использованием  $CoK_{\alpha}$ -излучения.

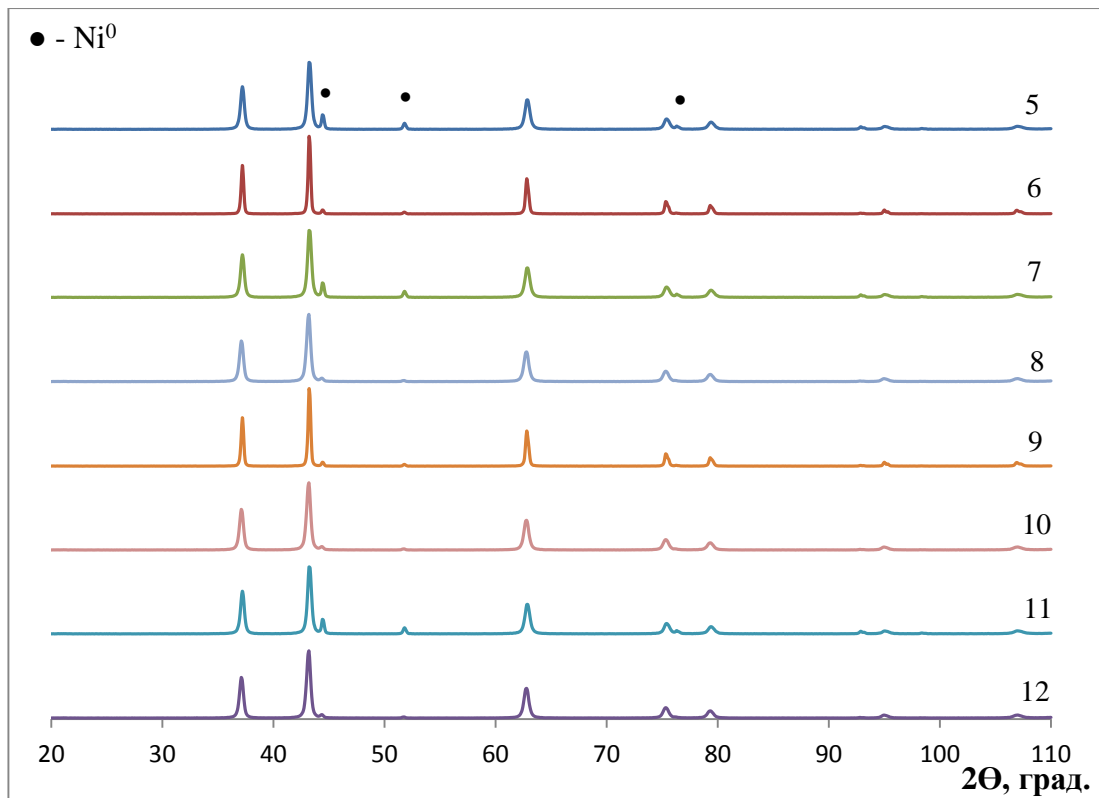


Рис. 82. Дифрактограммы порошков NiO, полученных без использования АсАс (нумерация Таблицы 10). Съемку проводили с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения.

Влияние величины мольного отношения ГМТА/Ni в реакционной смеси на дисперсность NiO было исследовано в интервале значений 0,3-2,0 в присутствии АсАс и без него при разных режимах термообработки (Рис. 83). Установлено, что при использовании АсАс в качестве комплексообразователя гель становится более чувствительным к графику подъема температуры, и в случае использования 2 графика средний размер кристаллитов прокаленного NiO практически вдвое меньше среднего размера кристаллитов, полученных при использовании режима 1. Наименьшего размера кристаллитов, 26 нм, достигали при использовании 2 режима термообработки и мольного отношения ГМТА/Ni, равного 0,5, при использовании АсАс в качестве комплексообразователя.

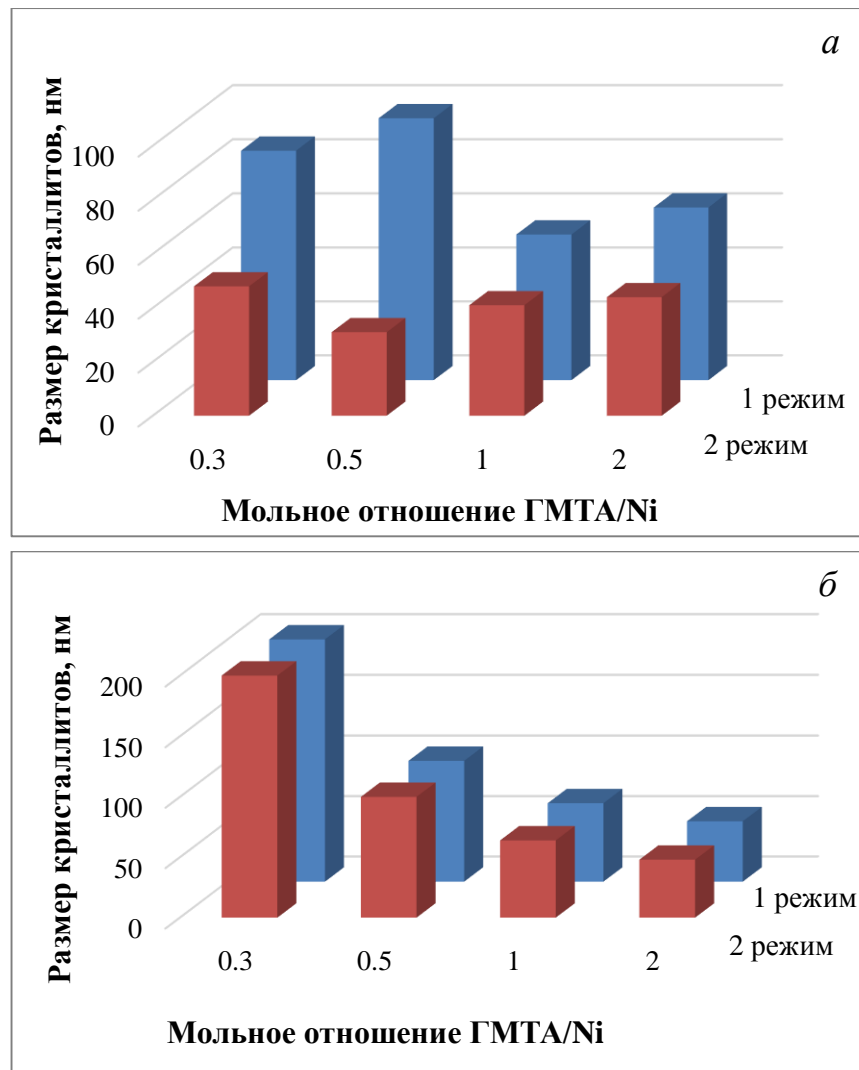


Рис. 83. Влияние величины мольного отношения ГМТА/Ni на размер кристаллитов NiO при различных режимах термообработки в случае использования AsAs (а) и без него (б).

### Механизм формирования наноструктурированного NiO

Предполагаемый механизм формирования наноструктурированного NiO представлен на Схеме 8. Гидролиз исходной соли, нитрата никеля, протекает в две стадии с образованием интермедиатов **A** и **B** при многократном количественном преобладании гидроксинитрата **A**. При добавлении в водный раствор соли ГМТА при мольной отношении ГМТА/Ni = 2 происходит формирование комплекса **C**, где ГМТА входит во вторую координационную сферу иона Ni<sup>2+</sup> посредством мостиковой водородной связи [201]. Затем происходят дальнейший гидролиз с

образованием интермедиата **D** и включение в координационную сферу  $\text{Ni}^{2+}$  второй молекулы ГМТА в качестве лиганда с образованием комплекса **E** в результате реакции конденсации. Олигомеризация последнего в ходе упаривания приводит к образованию 3D геля, в результате прокаливания которого при  $500^\circ\text{C}$  формируется нанокристаллический  $\text{NiO}$ .

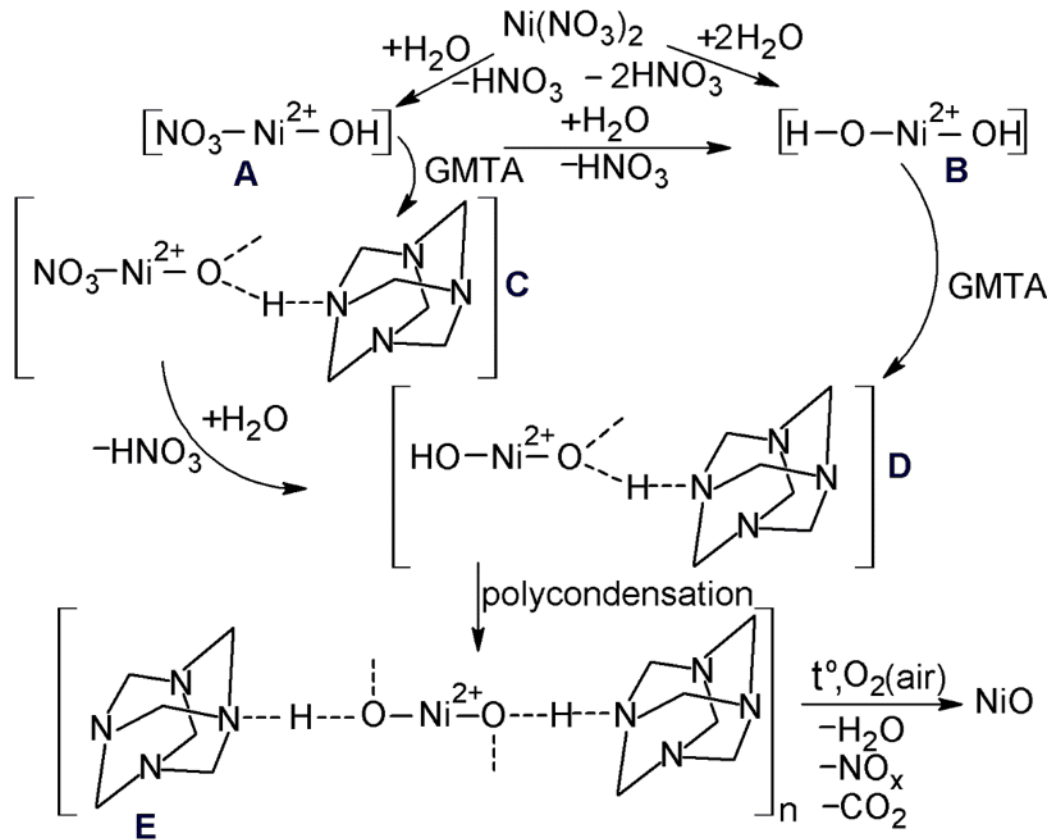


Схема 8. Предполагаемый механизм формирования наночастиц  $\text{NiO}$ .

### 3.2. Бинарные композиты на основе оксидов Co, Ni, Mo и W<sup>2</sup>

Для синтеза ультрадисперсных порошков бинарных металл-оксидных композитов был использован модифицированный золь-гель метод, описанный ранее. При получении бинарных композитов в схеме синтеза появляется еще одна стадия – получение общего золя двух металл-содержащих интермедиатов (Рис. 84).

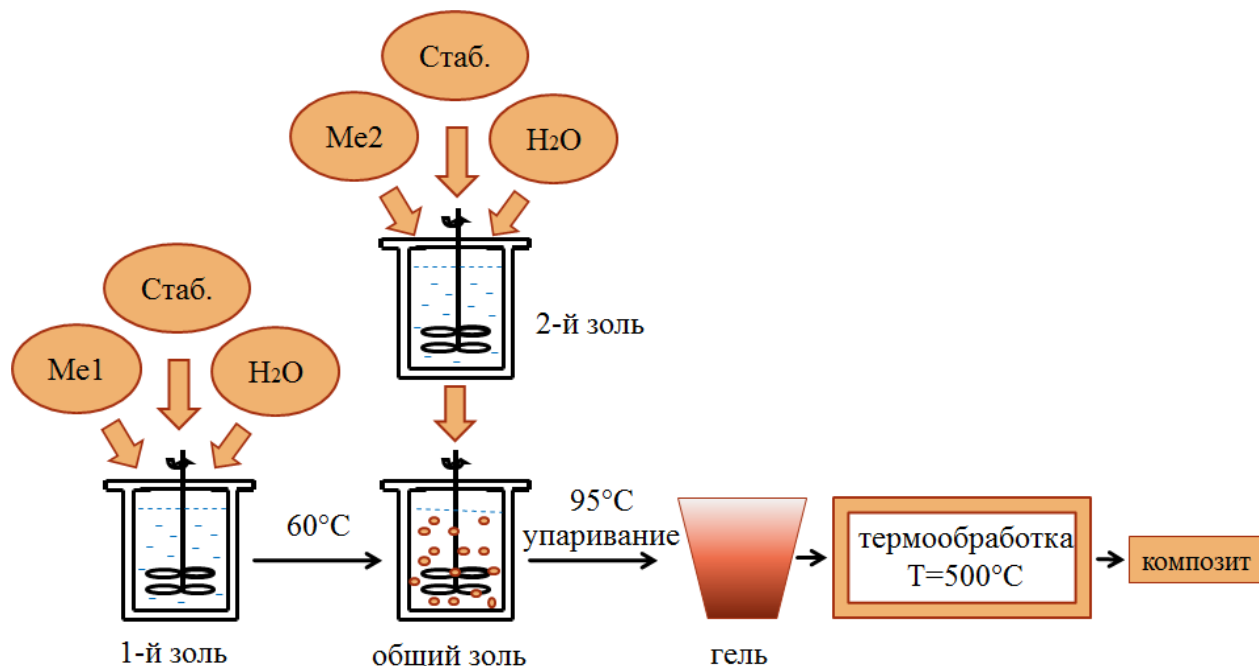


Рис. 84. Схема получения бинарных композитов, Me1, Me2 – источники металлов, Стаб. – ГМТА.

Процесс получения нанопорошков бинарных композитов состоял из пяти этапов. Первый этап – приготовление растворов солей соответствующих металлов. Второй – золеобразование, которое достигалось добавлением АсАс и/или ГМТА – в качестве стабилизатора. Третий этап – смешивание полученных золь-растворов. Четвертый этап – концентрирование общего золя с последующим гелеобразованием. Пятый этап – прокаливание в муфельной печи в атмосфере воздуха при 500°C в течение 1 ч.

2. 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.

(E.A. 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.)



В Таблице 11 приведены условия синтезов и морфологические параметры, рассчитанные по данным рентгеновской дифракции (Рис. 85) для синтезированных бинарных оксидных порошков.

Таблица 11. Условия синтезов и данные рентгеновской дифракции для синтезированных бинарных оксидных порошков.

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

Все полученные композиты состояли из двух оксидов металлов из ряда: Co, Ni, Mo, W, а также шпинелей, доля которых составляла 8-48 вес.%. При этом практически все компоненты смесей частично входили в состав высокодисперсной рентгеноаморфной фазовой составляющей. Полученные

порошки представляли собой ультрадисперсные системы с размерами кристаллитов менее 100 нм, за исключением Co-Mo-композиции с молярным отношением Co/Mo, равным 1/3 (образец 1, Таблица 11).

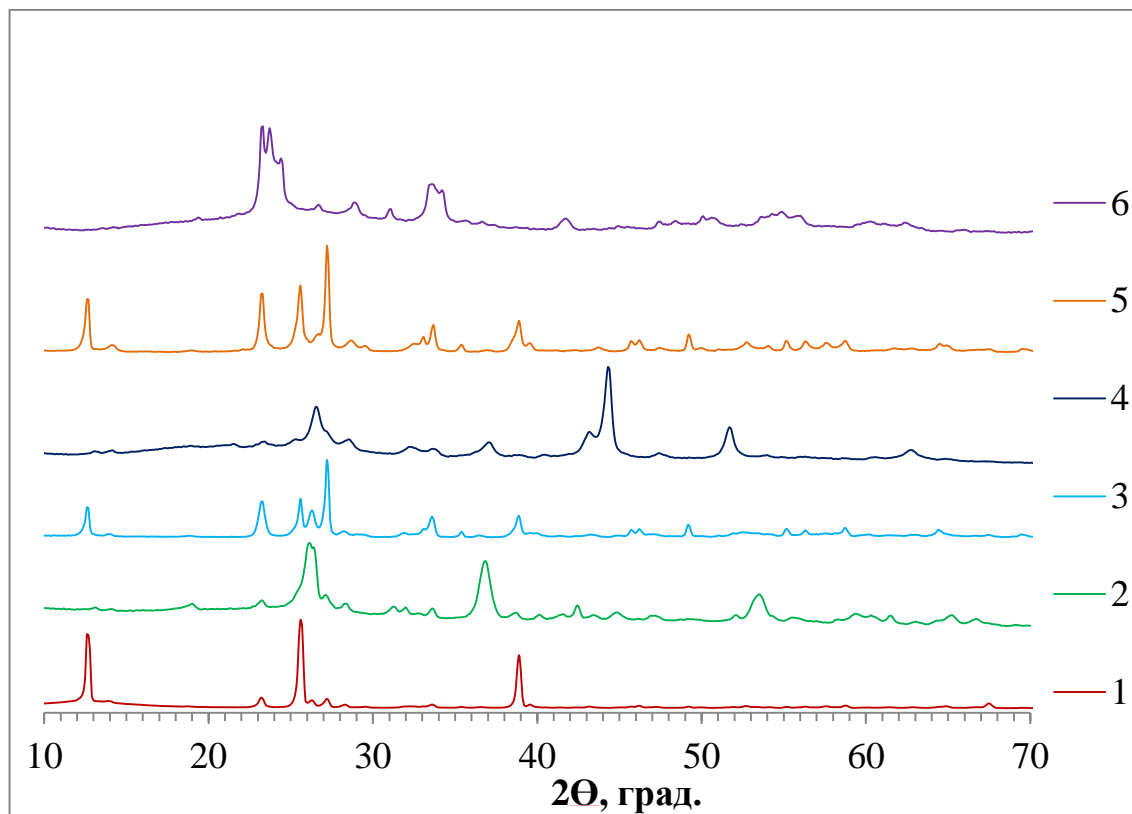


Рис. 85. Дифрактограммы (CuK $\alpha$ ) бинарных оксидных композиций (нумерация Таблицы 11).

Сравнение микрофотографий ПЭМ на Рис. 60, 75 и 86, а также данных рентгеновской дифракции (Таблицы 6, 9 и 11) показывает, что в составе композита Co-Mo-оксидного композита дисперсность MoO<sub>3</sub> была практически вдвое выше, чем в индивидуальном оксиде. При этом доля окристаллизованного CoO в композите составляла не более 1 вес.%, при этом остальной кобальт входит в состав шпинели CoMoO<sub>4</sub> со средним размером кристаллитов 50 нм. Несложным расчетом было показано, что распределение молибдена между фазами MoO<sub>3</sub> и CoMoO<sub>4</sub> составляло 1,7/1,0.

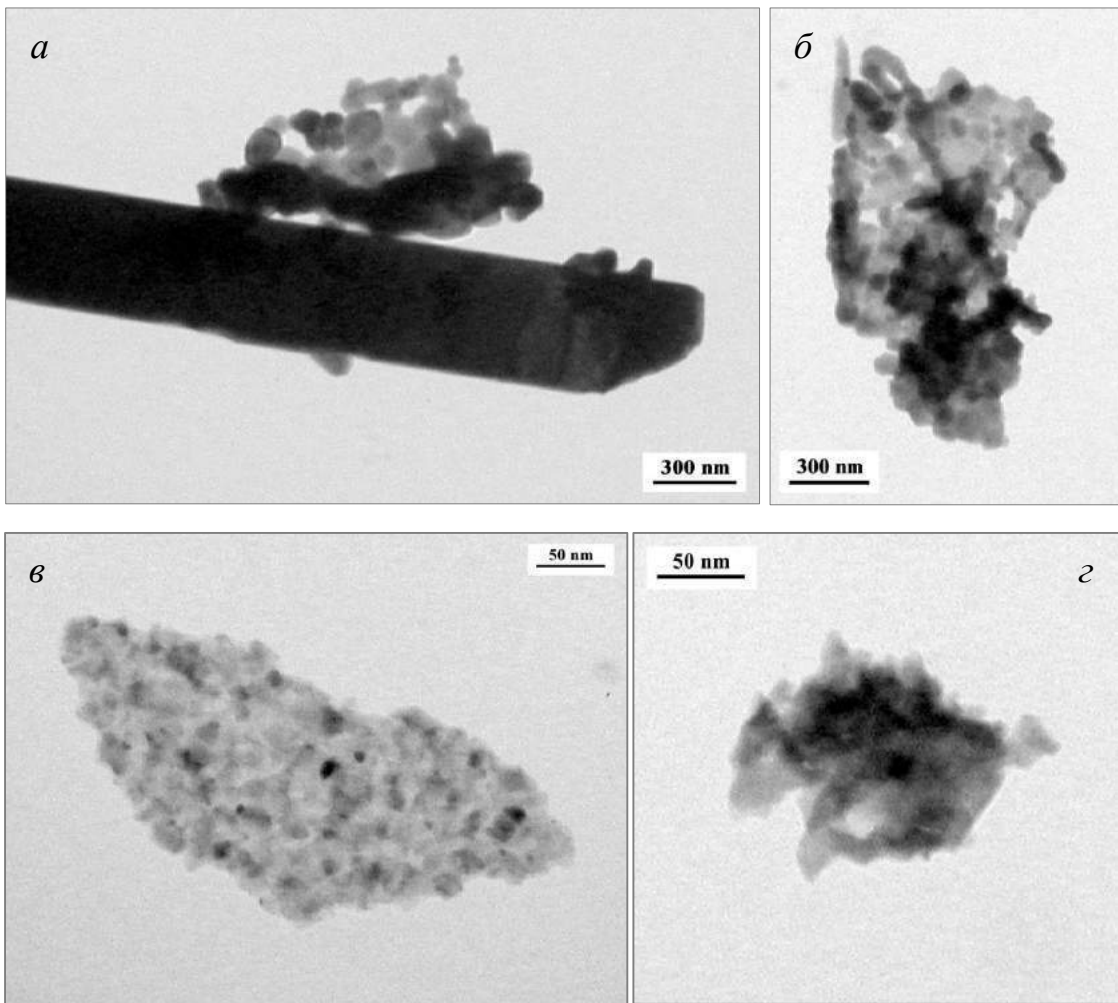


Рис. 86. Микрофотографии (ПЭМ) Со-Мо-оксидных композитов: *a* и *б* – образец 1, *в* и *г* – образец 2 (Таблица 11).

При увеличении доли кобальта, в композите происходило более интенсивное фазовое расслоение, хотя доля Со-Мо-шпинели сокращалась на треть (образец 2, Таблица 11). В этом случае наблюдали частичное понижение степени окисления молибдена ( $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ ), с одной стороны, и частичное повышение степени окисления кобальта ( $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ) – с другой, в результате чего формировалась кобальтовая шпинель  $\text{CoO} \times \text{Co}_2\text{O}_3$ . При этом мольное отношение  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  уменьшалось с 0,35 для образца № 1 до 0,29 для образца 2 (Таблица 11), а распределение молибдена между металл-оксидными кристаллическими фазами и Со-Мо-шпинелью в образце 2 сохранялось на том же уровне, что и в образце 1 (Таблица 11).

Дисперсность оксидов кобальта в композите повышалась по сравнению с индивидуальным порошком  $\text{CoO}_x$  (образец 6, Таблица 11) в 2,0-3,5 раза. В композите практически у всего молибдена понижалась степень окисления, при этом частично он переходил в состав Со-Мо-шпинели, распределяясь между двумя фазами в весовом отношении  $\text{MoO}_2/\text{CoMoO}_4$ , равном 1/1,2 (Таблица 11).

Сравнивая Рис. 86а,б и 86в,г, можно отметить практически полное отсутствие в последнем образце стержней, соответствующих фазе  $\text{MoO}_3$ . При этом доля шпинели  $\text{CoMoO}_4$  одинакова в обоих образцах, это – примерно половина. Изменение же величины мольного отношения Со/Мо сказывается на степени окисления молибдена в результате окислительно-восстановительного процесса, происходящего в результате перераспределения электронов между ионами металлов в ходе термообработки синтезированного золя. Приведенные в Таблице 11 для образца 2 данные соответствуют мольному отношению  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{MoO}_2 \sim 1/2$ . Таким образом, мы подтвердили, что реализуется Схема 9.

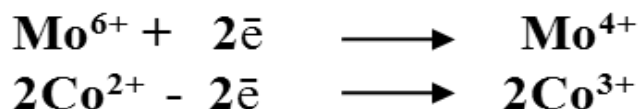


Схема 9. Уравнения окислительно-восстановительного процесса (обмена) между ионами молибдена и кобальта, происходящего при термообработке смешанного геля.

При использовании вместо хлорида в качестве исходного оксалата кобальта при мольном отношении Со/Мо равном 1/3, состав продуктов композита несколько менялся (образец 3, Таблица 11). Весовое отношение  $\text{MoO}_3$  и шпинели изменялось в пользу шпинели; причем, если в образце 1 шпинель присутствовала в виде молибдата кобальта, то в образце 3 – это была обращенная шпинель, кобальтат-молибдата. В композите также появлялись примеси  $\text{HMoO}_3$  и  $\text{CoOON}$  в количестве 3-4 вес.%, повышающие кислотность системы в целом.

При получении Ni-Мо-композитов наблюдалась подобная картина: также формировалась смесь оксидов Ni и Мо и шпинели  $\text{NiMoO}_4$ . Однако

присутствовало и отличие, которое заключалось в образовании 0-зарядного никеля: при получении NiO он содержался в продукте с мольным отношением Ni<sup>0</sup>/NiO, равным 0,4/1,0. При получении Ni-Мо-композита с мольным отношением Ni/Мо, равным 2/1 (образец 4, Таблица 11), мольное отношение Ni<sup>0</sup>/NiO составляло 1,3. При этом дисперсность фаз Ni<sup>0</sup> и NiO в образце 4 повышалась по сравнению с образцом 1 в 3,5 и 2,6 раза, соответственно. Весь молибден входил в состав Ni-Мо-шпинели, доля которой в композите составляла 40 вес.%, средний размер ее кристаллитов при этом был равен 15 нм (образец 4, Таблица 11).

Если отношение Ni/Мо в композите меняли на обратное, практически весь никель входил в Ni-Мо-шпинель, доля которой составляла 38 вес.% (образец 5, Таблица 11). При этом молибден распределялся между фазами MoO<sub>3</sub> и NiMoO<sub>4</sub> в мольном отношении 2,5/1,0 (образец 5, Таблица 11).

Интересно, что в аналогичном Ni-W-оксидном композите (образец 6, Таблица 11) кристаллическая фаза на 90% состояла из WO<sub>3</sub>, и только незначительная доля вольфрама входила в состав шпинели WNiO<sub>4</sub>. При этом, согласно расчету, не менее 57% никеля оказалось в составе рентгеноаморфной фазы. Картина рентгеновской дифракции на Рис. 81 подтверждает это наличием заметного гало.

### 3.3. Графеновые структуры<sup>6</sup>

Получение графеновых листов или их пакетов является очень трудной задачей, т.к. при проведении синтеза на воздухе бóльшая часть графена окисляется, причем восстановление образовавшегося таким образом оксида графена (ОГ) не приводит к воссозданию начальной структуры, и ВОГ не тождественен исходному графену ни по структуре, ни по электронным свойствам.

6. E. Trusova, K. Kotsareva, A. Kirichenko, S. Abramchuk, I. Perezhogin, Sonochemical preparation and subsequent fixation of oxygen-free graphene sheets at N,N-dimethyloctylamine-aqua boundary // **Advances in Materials Science and Engineering**, *in press*, 2017.

Поэтому важно создать теоретически обоснованный, экономичный и технологически реализуемый способ получения графена с минимальной примесью O-содержащих групп.

В данной работе выдвинута концепция фиксации графеновых листов на границе «масло-вода», где в качестве органической дисперсной фазы использован N,N-диметилоктиламин. Формирование листов графена проводили под действием ультразвука (без доступа кислорода воздуха) в воде, где они были зафиксированы на поверхности капель ДМОА.

Обработку синтетического графита в водно-органической среде проводили в ультразвуковой ванне мощностью 200 Вт, варьируя продолжительность обработки от 15 мин. до 10 ч и pH среды – от 3 до 10.

Полученную после ультразвукового воздействия при pH, равном 3, темно-серую суспензию (Рис. 87а) отделяли от непрореагировавшего графита, седиментировали в течение 12 ч, после чего она представляла собой прозрачную жидкость с темно-серым осадком на дне стакана (Рис. 87б), которую разделяли на 3 части: легкую ( $\Phi p_0$ ), среднюю ( $\Phi p_1$ ), и «тяжелую» ( $\Phi p_2$ ) (Рис. 88).

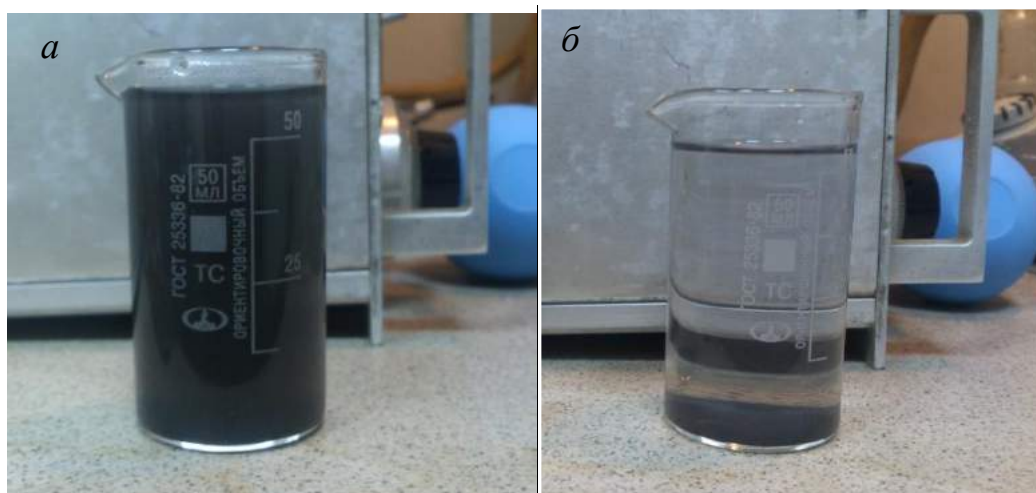


Рис. 87. Фотографии суспензии графена при pH=3 после ультразвукового воздействия (а) и после седиментации в течение 12 ч (б).

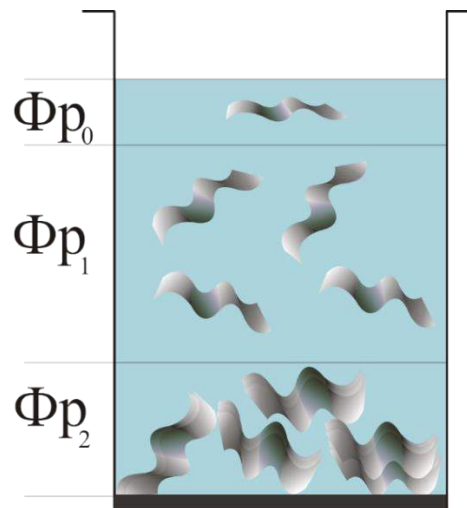


Рис. 88. Деление на фракции полученной суспензии графена.

Установлено, что при действии ультразвука на синтетический графит образуются как графеновые листы (2D структура), так и многослойные пакеты графена, а также частицы наноуглерода (Рис. 89).

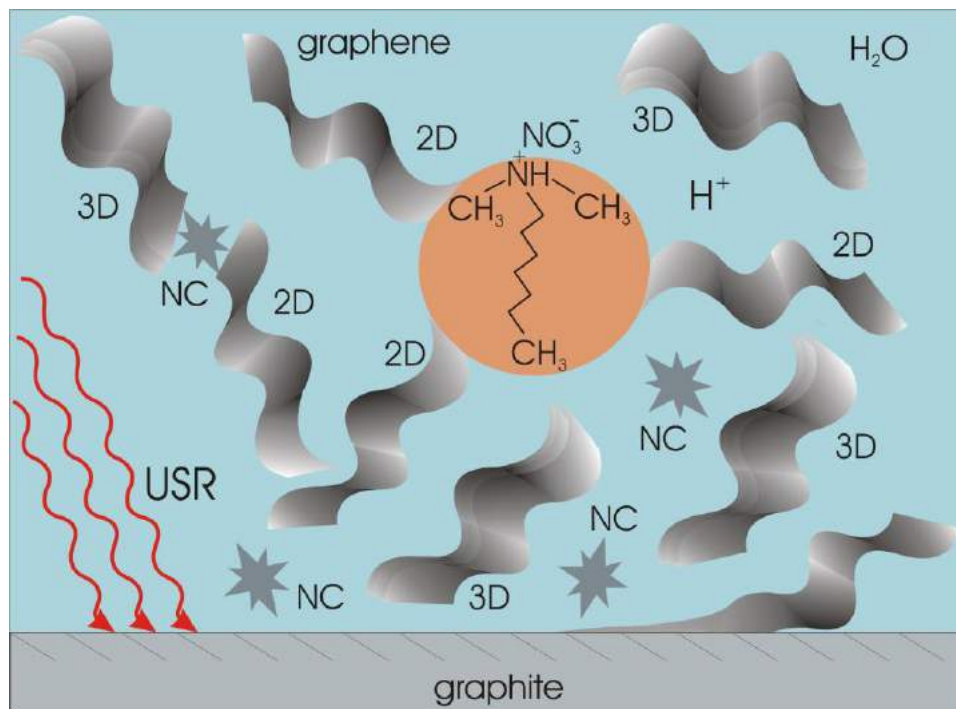


Рис. 89. Схема образования графеновых листов из графита в эмульсии, содержащей микрокапли N,N-диметилоктиламина.

Известно, что для фиксации графеновых листов необходима поверхность раздела фаз, роль которой в данном случае и выполняла поверхность микрокапель

ДМОА в водно-органической эмульсии. А как было показано ранее [202], на границе раздела фаз вода/масло может происходить стабилизация твердых частиц благодаря кулоновскому взаимодействию. На микрофотографиях, полученных с помощью ПЭМ (Рис. 90 *а* и *б*), хорошо видно, что в использованной коллоидной системе вода-ДМОА органическая дисперсная фаза состоит из капель с диаметром от нескольких до 50 нм (15-30 нм), к поверхности которых прикреплялись графеновые чешуйки.

Электронная дифракция данной области образца соответствовала одно-двух-слойному графену (Рис. 90*в*). По-видимому, графеновые листы адсорбировались на поверхности капель диспергированной органической фазы, как в эмульсиях Пикеринга [203]. При этом на границе раздела фаз вода-масло сформировались тонкие слои, повторяющие форму капель диспергированной органической среды. Последующее высушивание образца в ходе пробоподготовки происходило одновременно с формированием графенового слоя, повторяющего контур капель дисперсной среды. Помимо покрытия коллоидных частиц, графен в коллоиде также присутствовал в виде 2D пластин (Рис. 90*б*) толщиной в несколько слоев, внутри которых сохранились полости от высохших капель дисперсной среды.

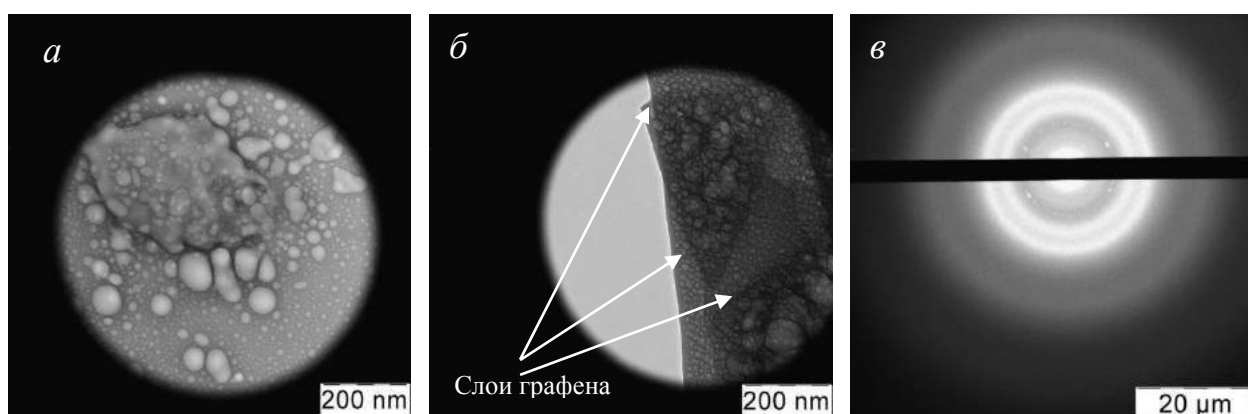


Рис. 90. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ (*а* и *б*) микроэмульсии вода-ДМОА после обработки синтетического графита УЗ, и дифракция электронов на ней (*в*).



По данным EELS анализа (Рис. 91), полученные чешуйки состояли только из графена без примеси оксида, о чем свидетельствовало отсутствие пика 532 eV, характеристичного для оксида графена. В то же время широкий пик с центром, соответствующим 284 eV, свидетельствует о переходе  $1s$  в  $\pi^*$  и указывает на наличие в системе атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации [204].

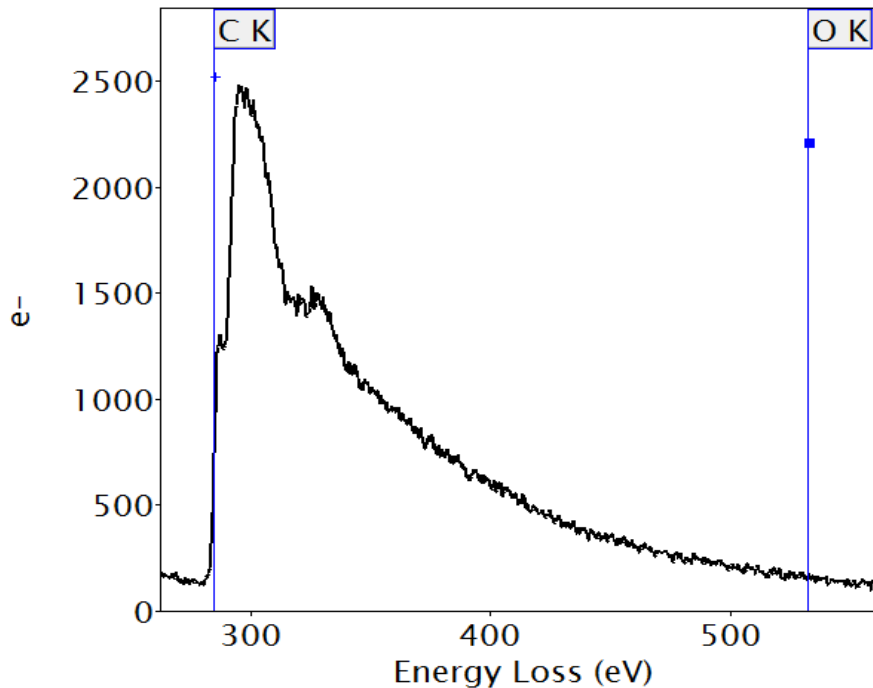


Рис. 91. EELS анализ полученной дисперсии графена.

Полученные суспензии графена были охарактеризованы с помощью ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) после их высушивания на подложке. Благодаря складчатой структуре кромок графеновых листов можно оценить толщину слоя графена (Рис. 92а). Линейные размеры листов, которые были случайным образом закреплены на опорной сетке, составляли 1-6 мкм. Толщина листа графена составляла приблизительно 0,6-0,9 ( $\pm 0,1$ ) нм, что соответствует 2-3 слоям графена, при этом большинство листов состояло из 2-5 слоев (Рис 92а). Межслойное расстояние составляло 0,35-0,4 нм, что указывало на отсутствие модифицированных атомов и функциональных групп. Полученные данные полностью согласуются с картиной электронной дифракции (Рис 92б), которая соответствует множеству разнонаправленных (разноориентированных) 1-3-слойных листов.

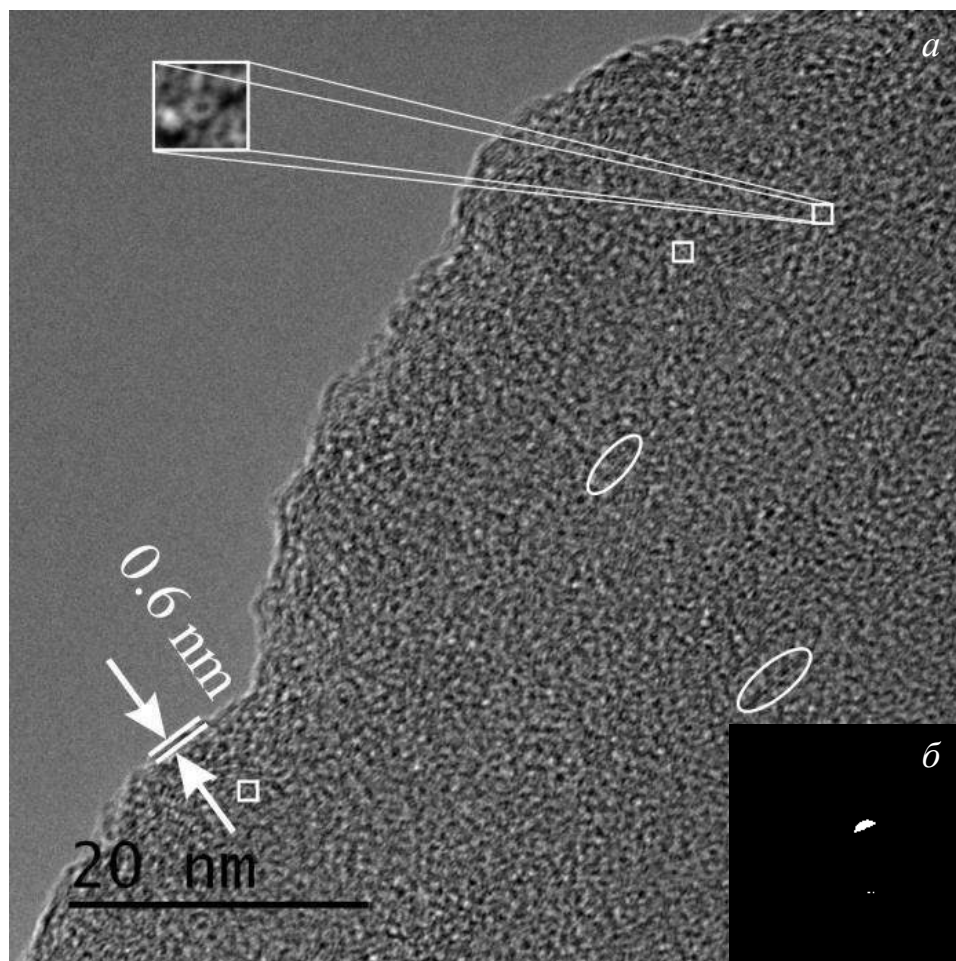


Рис. 92. Микрофотография (ПЭМВР) высушенной легкой фракции суспензии графена (*a*) и картина электронной дифракции на ней (*б*). Во вставке показана выделенная область, где хорошо видны шестиугольники углерода. Овалами выделены области, показывающие межплоскостные расстояния в листах графена.

На Рис. 93*a* показана микрофотография структуры, типичной для средней фракции графеновых листов – мембраны (2D), линейные размеры которой превышали 1 мкм. В результате высушивания на полимерной подложке ПЭМ-спектрометра они прикреплялись одной стороной к краю опорной сетки, возможно, за счет статики [205]. Мембраны не имели плоской конфигурации, а принимали форму случайно деформированных слоев, что повышало их термодинамическую устойчивость за счет минимизации поверхностной энергии при комнатной температуре.

Хаотичность изгибов пленки, вероятно, обусловлена переменной толщиной и случайным образом распределенными дефектами в слоях [206, 207]. Толщина

мембраны, оцененная на изгибах, составляла в различных местах 10-23 нм, что соответствовало 25-65 слоям графена. Электронная дифракция свидетельствовала о разнонаправленной ориентации слоев и отсутствии предпочтительной ориентации их в мембране, а также о ее переменной толщине (Рис. 93б). Однако наблюдались также и участки одно-двух-слойного графена, о чем свидетельствует картина дифракции электронов на Рис. 93в, где наблюдается отношение интенсивностей рефлексов  $I_{\{1100\}}/I_{\{2110\}} > 1$ , характерное для монослойного графена [208].

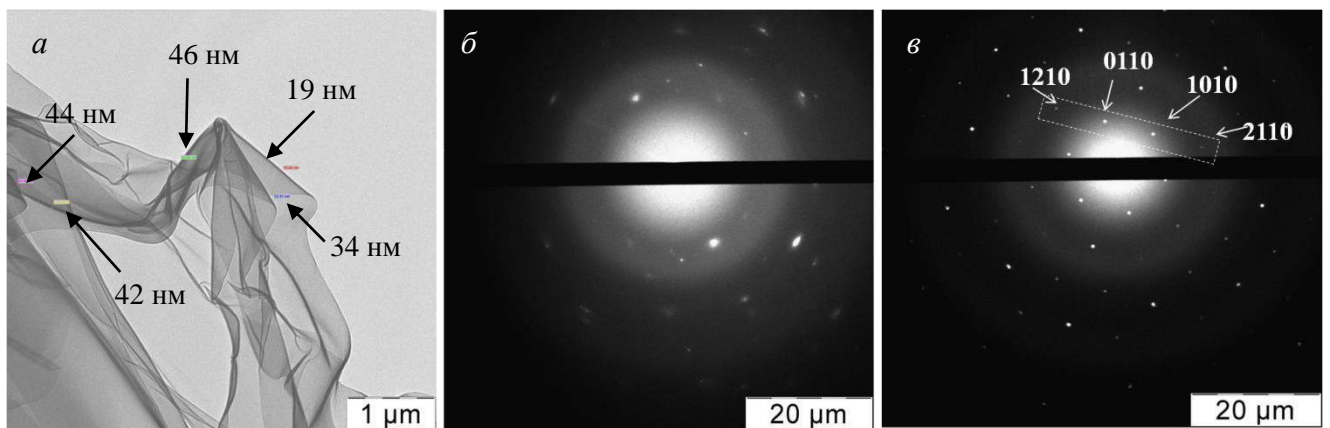


Рис 93. Микрофотография легкой фракции графена, полученная с помощью ПЭМ, (а) и картины дифракция электронов на ней, полученные в разных ее областях (б и в).

Также в этой фракции наблюдались ленты толщиной 4-8 нм и длиной до нескольких микрон с перегибами хаотичной ориентации (Рис. 94а). Они состояли, возможно, из 7-20 слоев (Рис. 94б). Наблюдаемый при темнопольной съемке «муар» свидетельствует о преобладающей доле одно-двух-слойного графена в составе 2D структур (Рис. 94 б и в).

На Рис. 95 показаны микрофотографии кластеров графена, наблюдаемых в «тяжелой» фракции, картина дифракции электронов на которых также соответствует гексагональной кристаллической решетке. На микрофотографии 95а показан кластер графена со стороной ~200 нм.

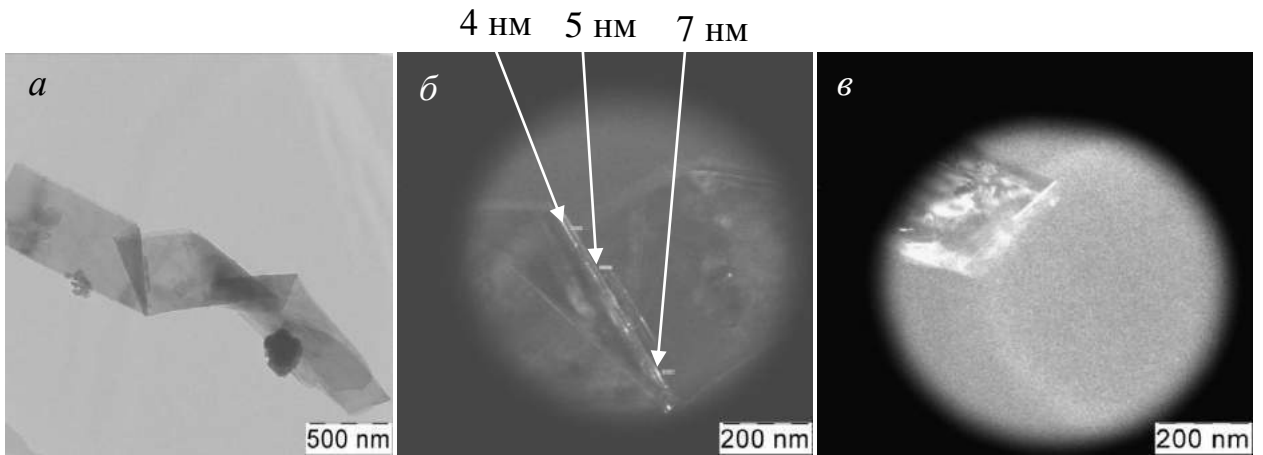


Рис. 94. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, графеновых лент при обычной съемке (а) и в темнопольном режиме (б и в).

Наблюдаемый «муаровый узор» (Рис. 95б) свидетельствует о том, что в данном блоке отдельные листы отдалены друг от друга настолько, что не взаимодействуют между собой, но создают условия для модуляции колебаний одного слоя атомов углерода ближайшим соседним слоем.

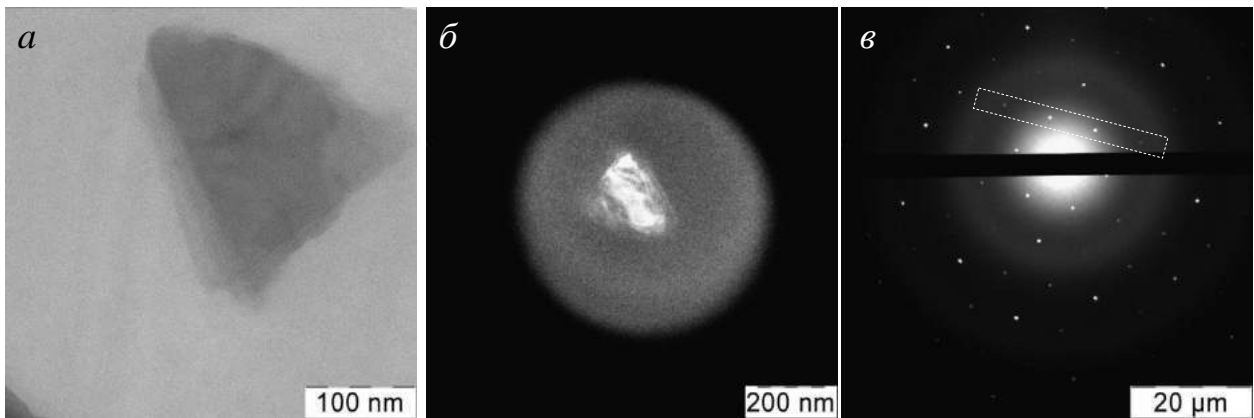


Рис. 95. Микрофотография наночастицы графена, полученная с помощью ПЭМ в светлом (а) и темном (б) поле, а также дифракция электронов на ней (в). Выделенная область (в) показывает, что отношение интенсивностей рефлексов  $I\{1100\}/I\{2110\} > 1$  и является характерным для монослойного графена [208].

Как известно, этот эффект возникает вследствие смещения одного слоя графена относительно другого на некоторый угол ( $9^0$ ) вследствие взаимного

отталкивания  $sp^2$  электронных орбиталей. Расчет показал, что образовалась гексагональная сверхструктура с постоянной решетки 1,98Å.

В небольших количествах в этой фракции также наблюдалось присутствие многослойных пакетов с линейными размерами  $100 \div 200 \times 100 \div 200 \times 300 \div 500$  нм (Рис. 96а), в которых слои графена были регулярно упакованы в гексагональную структуру, о чем свидетельствует картина дифракции электронов (Рис. 96б).

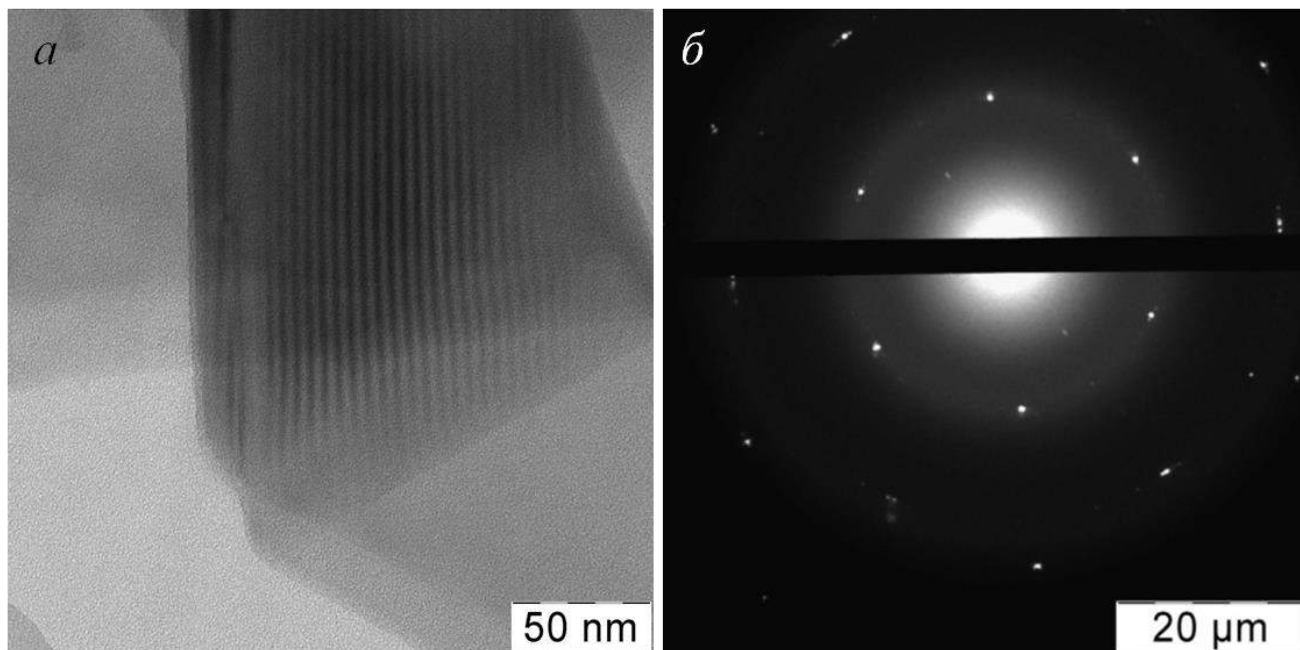


Рис. 96. Микрофотография 3D частицы «тяжелой» фракции графена, полученная с помощью ПЭМ (а), и дифракция электронов на ней (б).

«Тяжелая» фракция, по данным ПЭМВР, после высушивания представляла собой плотно упакованные и регулярно ориентированные 3D структуры с количеством слоев более 3 (Рис 97а), в которых толщина слоя составляла  $\sim 0,35(\pm 0,1)$  нм. Картина дифракции электронов соответствовала многослойному графену с частично разупорядоченным расположением слоев (Рис. 97б).

При повышении pH реакционной среды с 3 до 10 полученная суспензия графена имела мутный белый оттенок (Рис. 98), при этом происходило преимущественное формирование более крупных (грубых) частиц наноклерода, состоящих из множества разноориентированных слоев (Рис. 99).

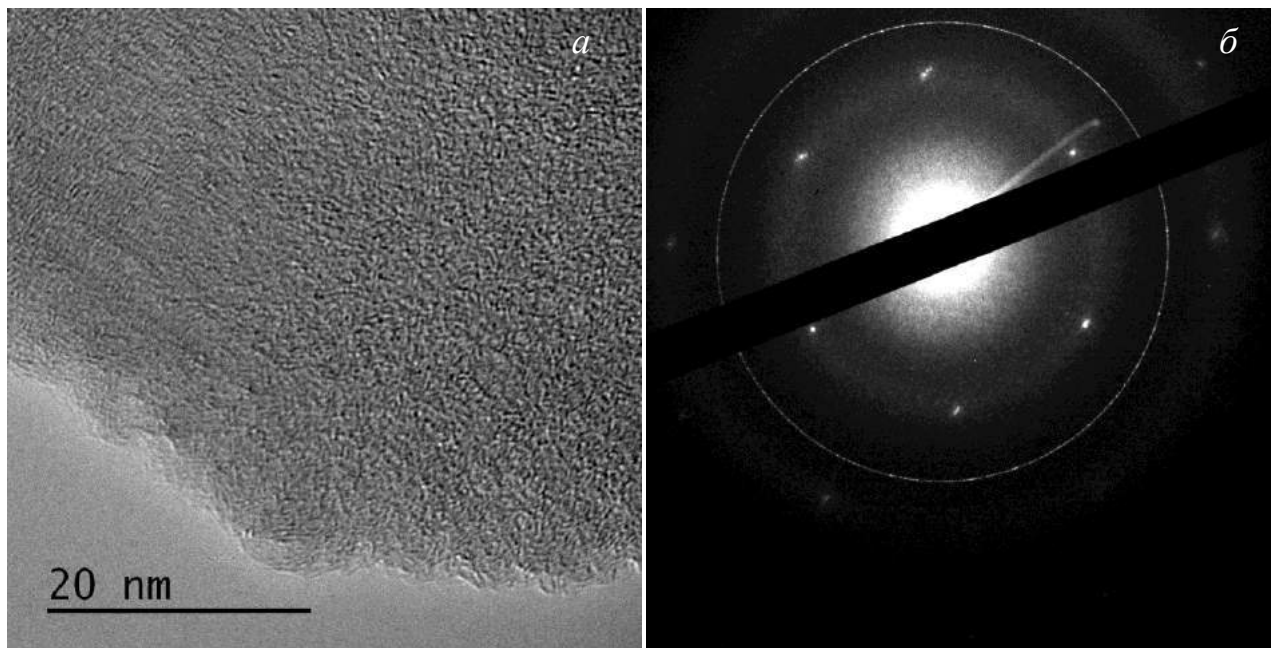


Рис. 97. Микрофотография (ПЭМВР) высушенной тяжелой фракции суспензии графена (а) и картина электронной дифракции на ней (б).



Рис. 98. Фотография суспензии графена, полученной при  $\text{pH} = 10$ .

Было также исследовано влияние продолжительности ультразвукового воздействия от 15 до 600 мин. на концентрацию суспензии графена в кислой среде. Увеличение количества графена в суспензии происходило нелинейно: сначала оно шло равномерно, но через 90-100 мин. после начала облучения образование графена замедлялось (Таблица 12, Рис. 100).

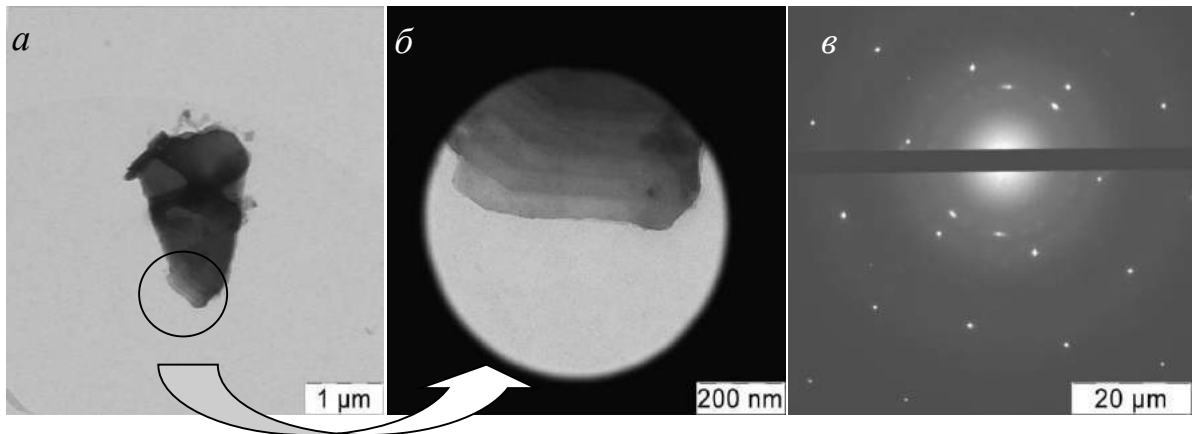


Рис. 99. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ (*а* и *б*) и дифракция электронов (*в*) для частиц графена, полученного при  $\text{pH} = 10$ .

Таблица 12. Величины концентраций полученных суспензий графена при различном времени ультразвукового воздействия и  $\text{pH}$ , равном 3.

Продолжительность ультразвукового воздействия, мин.	Концентрация суспензии графена, г/мл
15	0,0027
30	0,0033
60	0,0045
90	0,0058
120	0,0068
180	0,0075
240	0,0084
360	0,0104
600	0,0144

На Схеме 10 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 наносуспензии путем фиксации листов на поверхности микрокапель ДМОА (3). На первом этапе происходит интеркаляция нитрат-ионов между слоями графита.



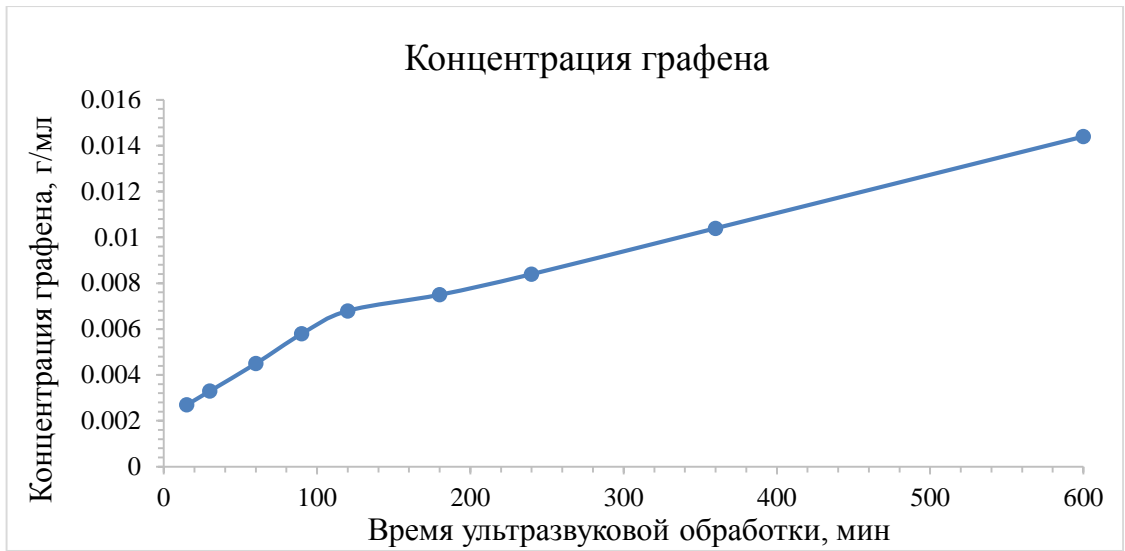


Рис. 100. Влияние продолжительности ультразвукового воздействия на концентрацию суспензии графена при рН, равном 3.

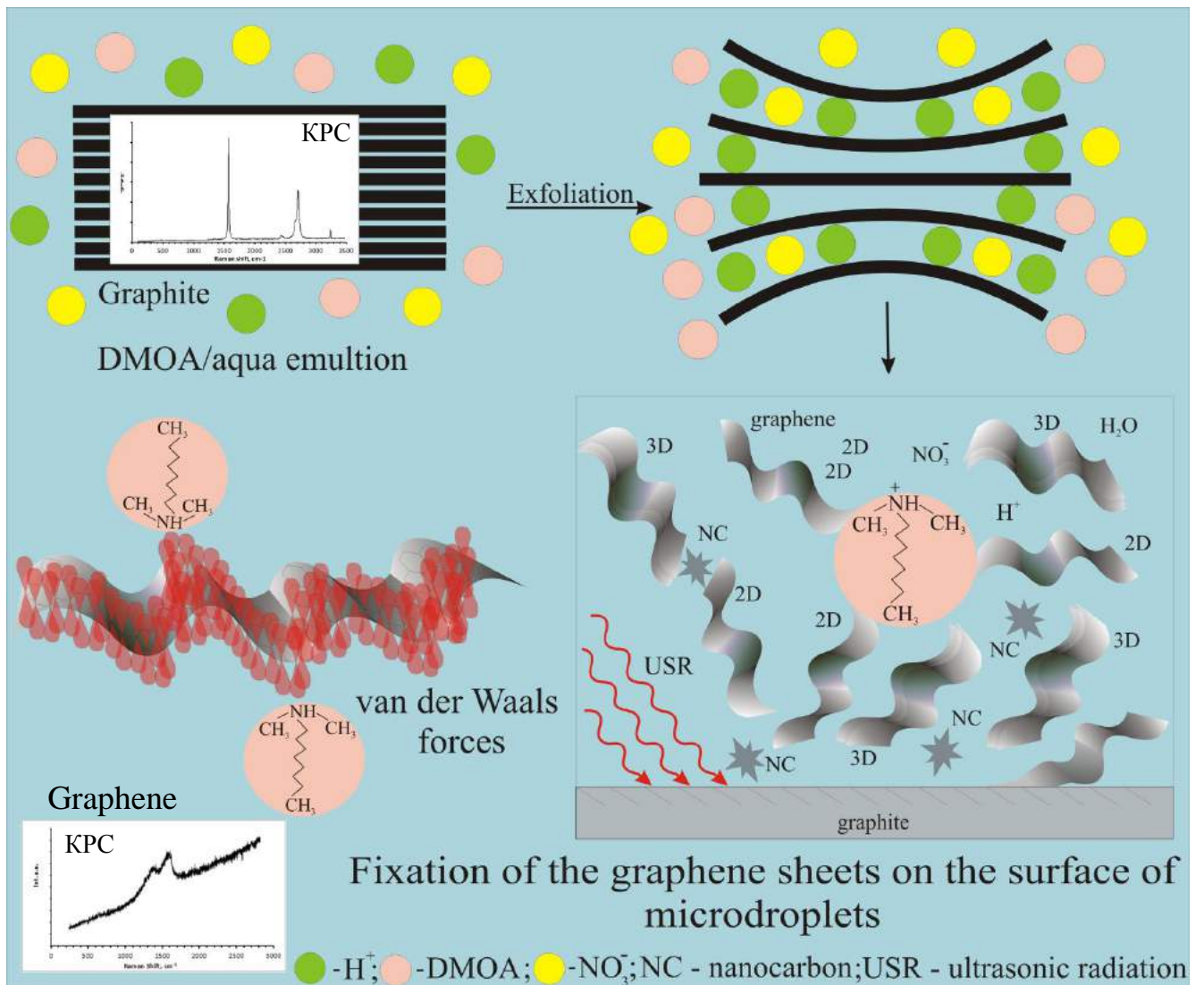


Схема 10. Механизм формирования графеновых листов.

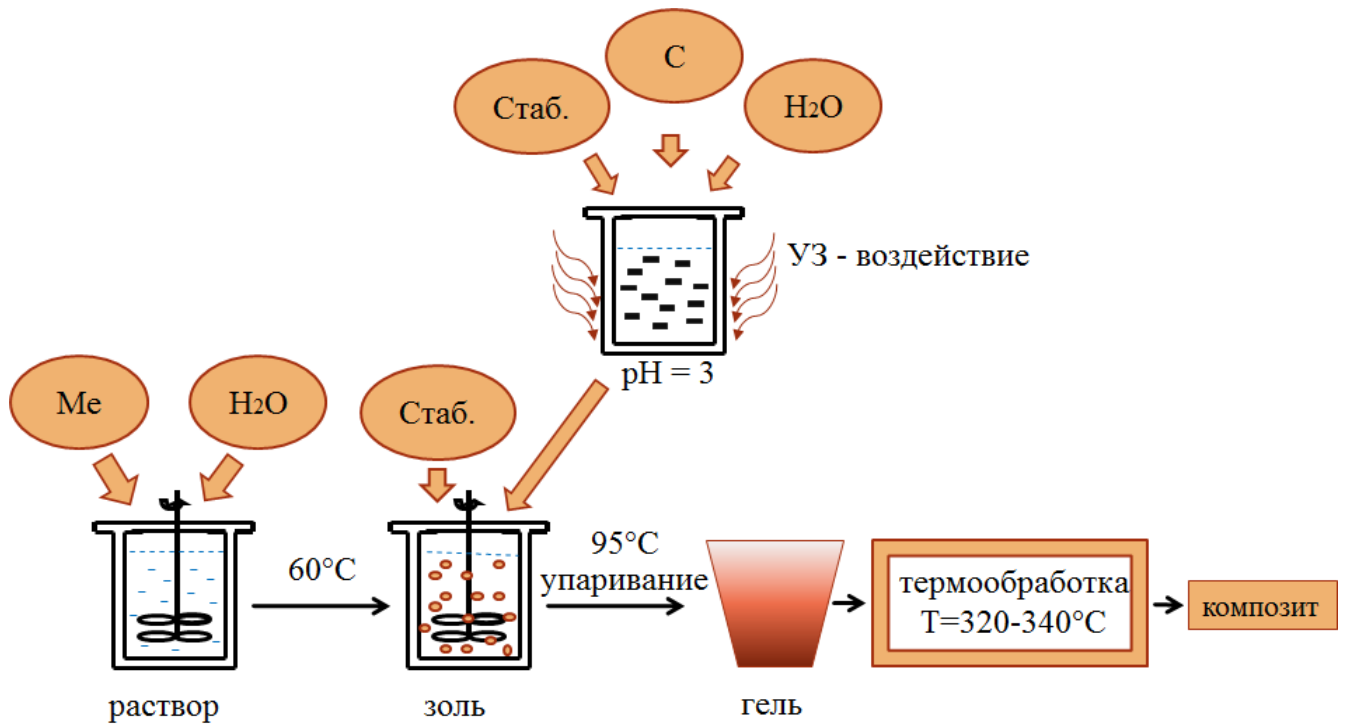


На втором этапе четвертичные атомы азота ДМОА взаимодействуют посредством кулоновских сил с  $sp^2$ -электронами атомов углерода графеновых листов, в результате чего на третьем этапе происходят фиксация графеновых листов на поверхности микрокапель ДМОА и стабилизация коллоида в результате ван-дер-ваальсова взаимодействия коллоидных частиц графена и микрокапель ДМОА. При этом параллельно идет самосборка некоторых 1-2-слойных листов графена за счет ковалентных связей с образованием 3D форм.

### 3.4. Гибридные наноструктуры

Для синтеза графеновых нанокомпозитов нами было использовано сочетание модифицированного золь-гель синтеза металл-оксидных золь-интермедиатов с сонохимическим методом получения графена. На Рис. 101 представлена схема разработанного нами комплексного метода, позволяющего синтезировать гибридные наноструктуры, в которых кристаллиты оксидов металлов и 2D графен объединены в общую структуру благодаря ван-дер-ваальсову взаимодействию. Разработанный метод основан на концепции формирования трехмерного матричного агента *in situ* из низкомолекулярных органических компонентов, анионов исходных солей металлов и соразтворителей. Этот подход позволяет контролировать на молекулярном уровне структуру будущих гибридных наночастиц и их дисперсность с точностью до 10-15 нм.

Процесс получения гибридных наночастиц включает шесть этапов: первый – получение графеновых структур, второй – приготовление растворов солей соответствующих металлов, третий – золеобразование с использованием АсАс и/или ДМОА, четвертый – соединение графеновой суспензии и металл-содержащего золя, пятый – упаривание полученной смеси до образования геля, шестой – прокаливание полученного гибридного геля в муфельной печи в атмосфере воздуха при 320-340°C в течение 3 ч.



С – синтетический графит, Стаб. – ДМОА, Me – источник металла

Рис. 101. Схема получения гибридных наночастиц графен/оксид металла.

Суспензию графена получали ультразвуковой обработкой синтетического графита в жидкой среде вода-ДМОА при pH, равном 3. Эксфолиация приводила к образованию листов графена, стабилизация которых происходила посредством их фиксации на поверхности раздела вода-ДМОА (Рис. 102). Затем графеновые листы с различным количеством слоев были использованы для синтеза гибридных наночастиц на основе оксидов металлов.

В суспензиях графена ДМОА не только обеспечивал поверхность капель органической фазы для фиксации листов графена, но также способствовал поддержанию высокой степени дисперсности графена, предотвращая его агломерацию. Предварительно полученные Co-, Ni-, Mo-, W-содержащие золи, в которых в качестве стабилизатора также использовали ДМОА, объединяли с графеновой суспензией (в эмульсии) при перемешивании на магнитной мешалке.

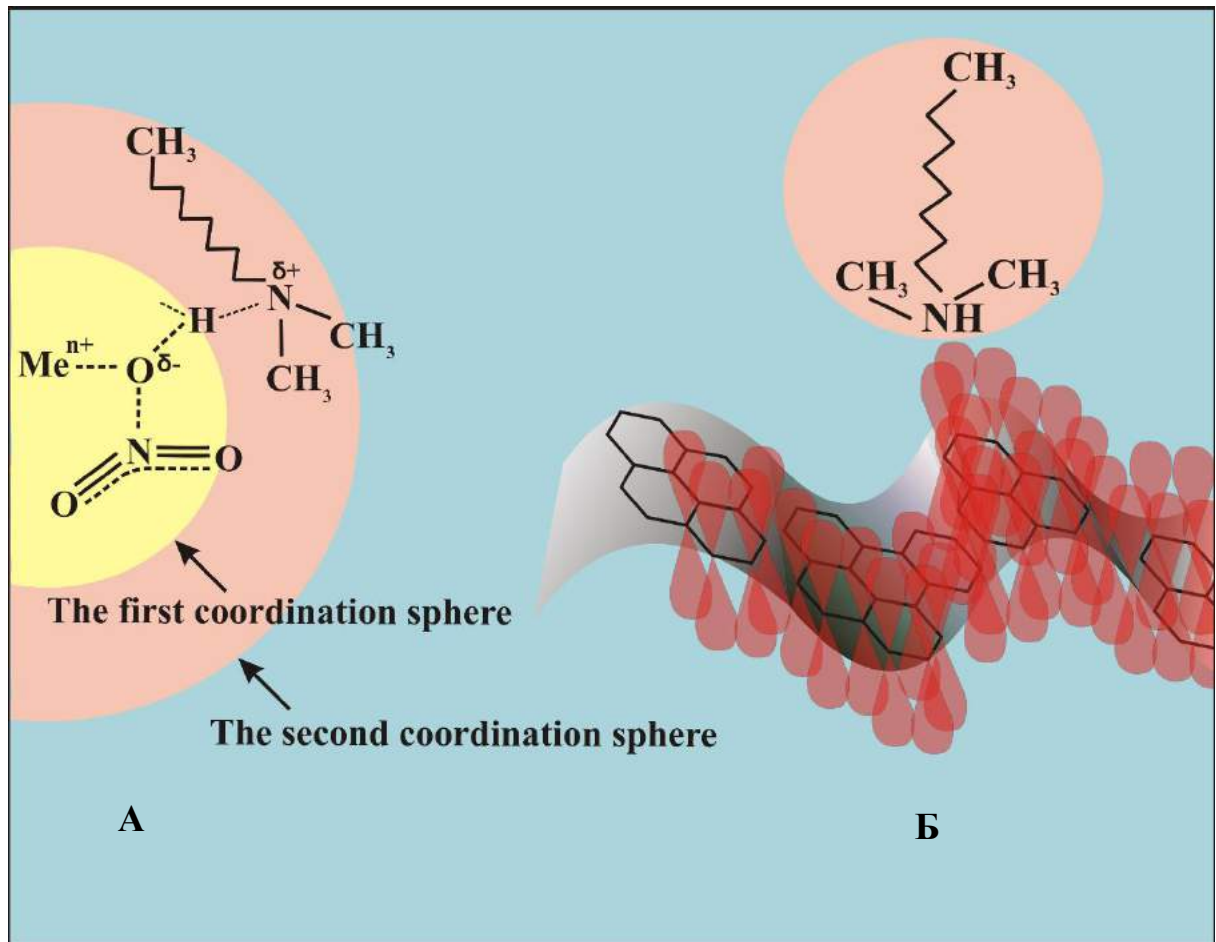


Рис. 102. Активные компоненты смешанного золя: Me-содержащие частицы (А) и графеновые листы (Б), стабилизированные ДМОА.

Для получения гибридных наночастиц на основе наноструктурированного оксида кремния использовали синтезированный ранее (за рамками данной работы) прокаленный при  $500^{\circ}\text{C}$  нанопорошок  $\text{SiO}_2$  [200]. Из него готовили суспензию в эмульсии вода-ДМОА. На Рис. 102 схематично показан состав полученной реакционной смеси. Процесс самосборки в ходе взаимодействия частиц золя и листов графена при температуре  $80\text{-}85^{\circ}\text{C}$  приводил к образованию смешанного геля который затем прокаливали ( $320\text{-}340^{\circ}\text{C}$ ) для получения гибридных наночастиц графен-MeO/SiO<sub>2</sub>.

### 3.4.1. Графен-МоО<sub>3</sub><sup>7,8</sup>

Синтезирована серия композитов на основе наноструктурированного оксида молибдена и графена. Последний был получен при исходном отношении ДМОА/С (графит), равном 0,5, 1 или 1,5, рН среды, равном 3, и разной продолжительности ультразвукового воздействия (от 15 мин. до 10 ч). Мольное отношение ДМОА/Мо<sub>7</sub> было установлено ранее и равнялось 2. В сводной Таблице 13 приведены условия синтеза композитов.

Таблица 13. Условия получения суспензии графена для синтеза гибридных наночастиц графен-МоО<sub>3</sub>.

№№	Мольное отношение ДМОА/С (графит)	Продолжительность ультразвукового воздействия
1	0,5	10 ч
2	1	10 ч
3	1,5	10 ч
4	1	15 мин.
5	1	30 мин.
6	1	1 ч
7	1	1,5 ч
8	1	2 ч
9	1	3 ч

В спектрах КРС синтезированных нанокompозитов (Рис. 103-105, образцы 1-3, Таблица 13), присутствуют как полосы МоО<sub>3</sub> (244, 286, 290, 335, 360, 376, 664, 816 и 994 см<sup>-1</sup>), так и широкие полосы графена D (1350 см<sup>-1</sup>) и G (1580 см<sup>-1</sup>).

7. E.A. Trusova, A.A. Khrusheva, **K.V. Kotsareva**, K.V. Vokhmintcev, The laboratory technology for nanodispersed raw products for fine-grained ceramics. Proceedings of the 2014 World Congress on **Civil, Environmental and Materials Research** edited by Chang-Koon Choi, 24-28 August 2014, Busan, Korea, M4E.4.MR363\_231F-2.

8. E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, A.N. Kirichenko, S.S. Abramchuk, A.A. Ashmarin, Synthesis of graphene based nanocomposites by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // **Diamond & Related Materials**, *in press*, 2018.

Наличие интенсивного люминесцентного фона и то, что в спектре не всегда присутствуют полосы в области второго порядка полос D и G ( $2600-2900\text{ см}^{-1}$ ), объясняется высокой дефектностью графена (в результате механического взаимодействия с кристаллической решеткой оксида металла), а также наличием наночуглерода, который скапливается на стыках наностержней.

Высокая дефектность графеновых листов подтверждается отношением интенсивностей полос D и G первого порядка, близким к 1. Сравнение КРС спектров образцов 1-3 показывает, что наибольшая интенсивность полос углерода наблюдается при исходном мольном отношении ДМОА/С=1,5 (Рис. 105). В этом случае практически отсутствуют полосы  $\text{MoO}_3$ , что свидетельствует о полном экранировании поверхности кристаллитов  $\text{MoO}_3$  графеном. В двух других случаях в КРС спектрах присутствуют полосы обоих компонентов с разными величинами отношения интенсивностей.

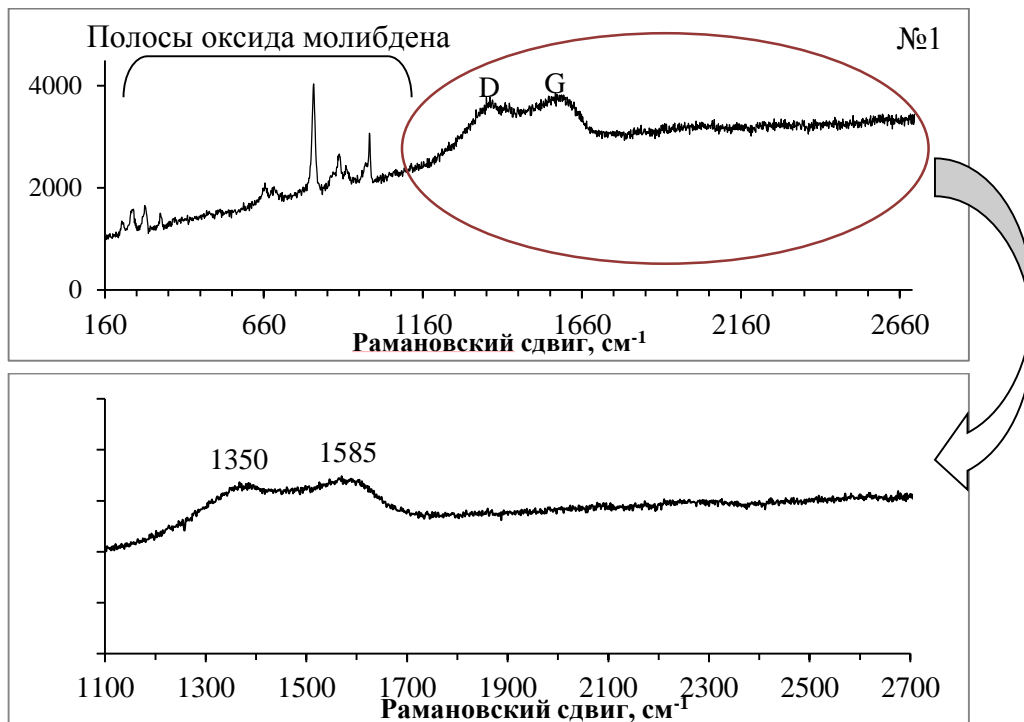


Рис. 103. КРС спектр композита графен- $\text{MoO}_3$  №1 (нумерация Таблицы 13) при возбуждении лазером с длиной волны 257 нм.

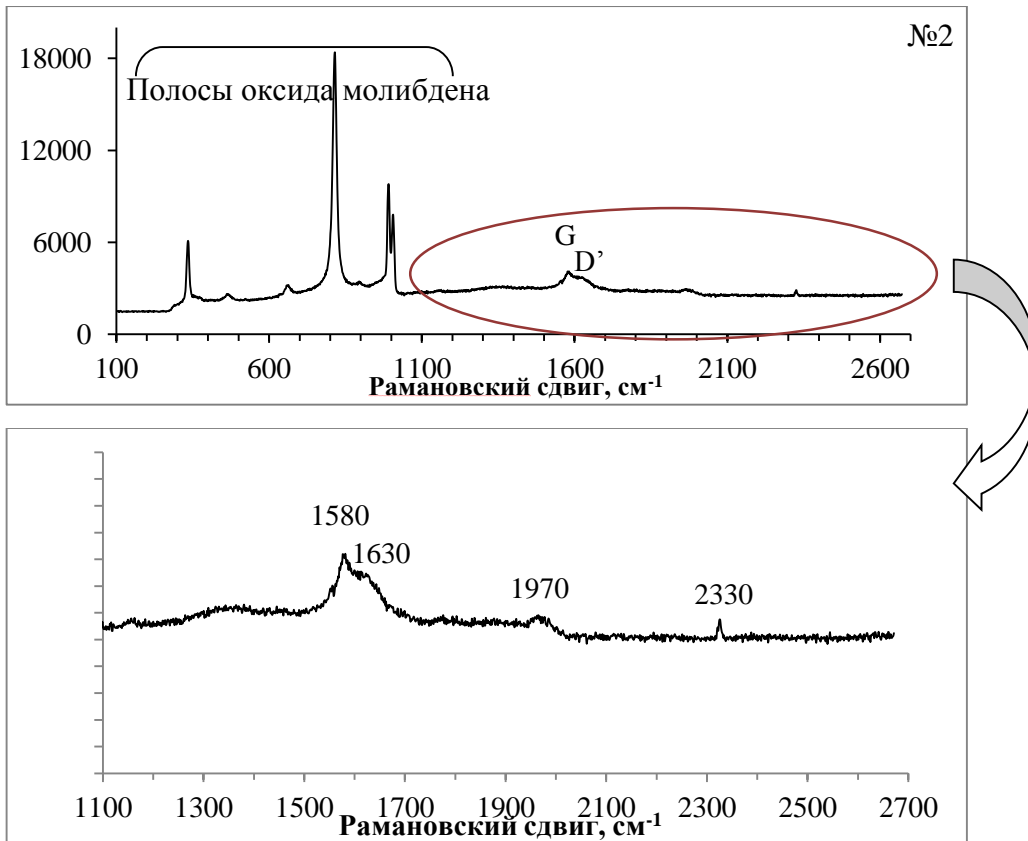


Рис. 104. КРС спектр композита графен-МоО<sub>3</sub> №2 (нумерация Таблицы 13) при возбуждении лазером с длиной волны 257 нм.

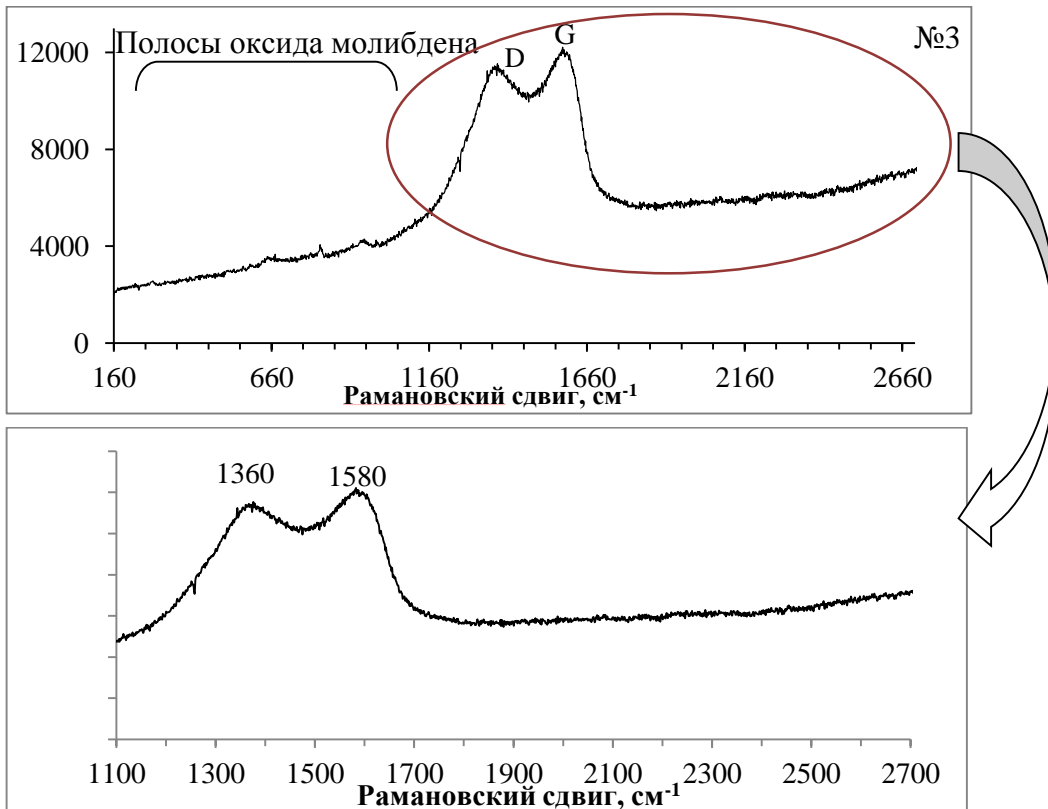


Рис. 105. КРС спектр композита графен-МоО<sub>3</sub> №3 (нумерация Таблицы 13) при возбуждении лазером с длиной волны 257 нм.

Сравнение КРС спектров композита графен- $\text{MoO}_3$  (Рис. 106а), полученных для разных областей образца, показывает, что углеродный слой на поверхности кристаллитов имеет переменные толщину и плотность дефектов, о чем свидетельствует изменяющееся отношение D и G. На примере точек №1 и №3 показано, что при увеличении мощности лазерного излучения происходит усиление интенсивности линий оксида молибдена, что связано, по-видимому, с удалением с его поверхности графена (Рис. 106б).

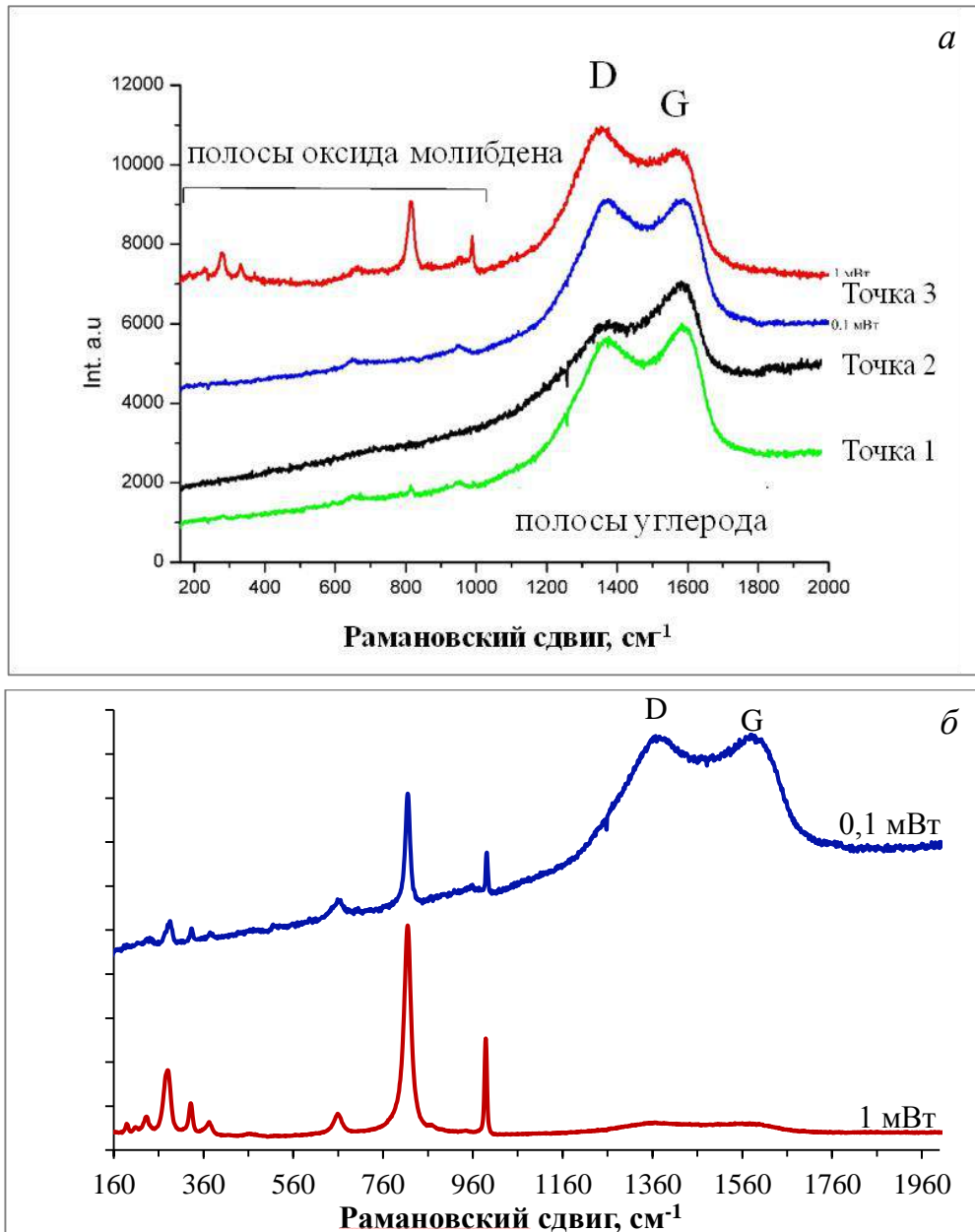


Рис. 106. КРС спектры композита графен- $\text{MoO}_3$  (образец 3 из Таблицы 13), полученные для разных областей образца (а) и при разной мощности лазерного излучения (б).

На дифрактограммах синтезированных композитов графен- $\text{MoO}_3$  (Рис. 107, образцы 1-3, Таблица 13) помимо рефлексов  $\text{MoO}_3$  также присутствуют два вида наноглерода: аморфный и кристаллический ( $2\theta = 9,6; 19,3; 25,8$ ). Аморфный наноглерод может накапливаться на стыках стержней оксида молибдена, как показано на Рис. 108.

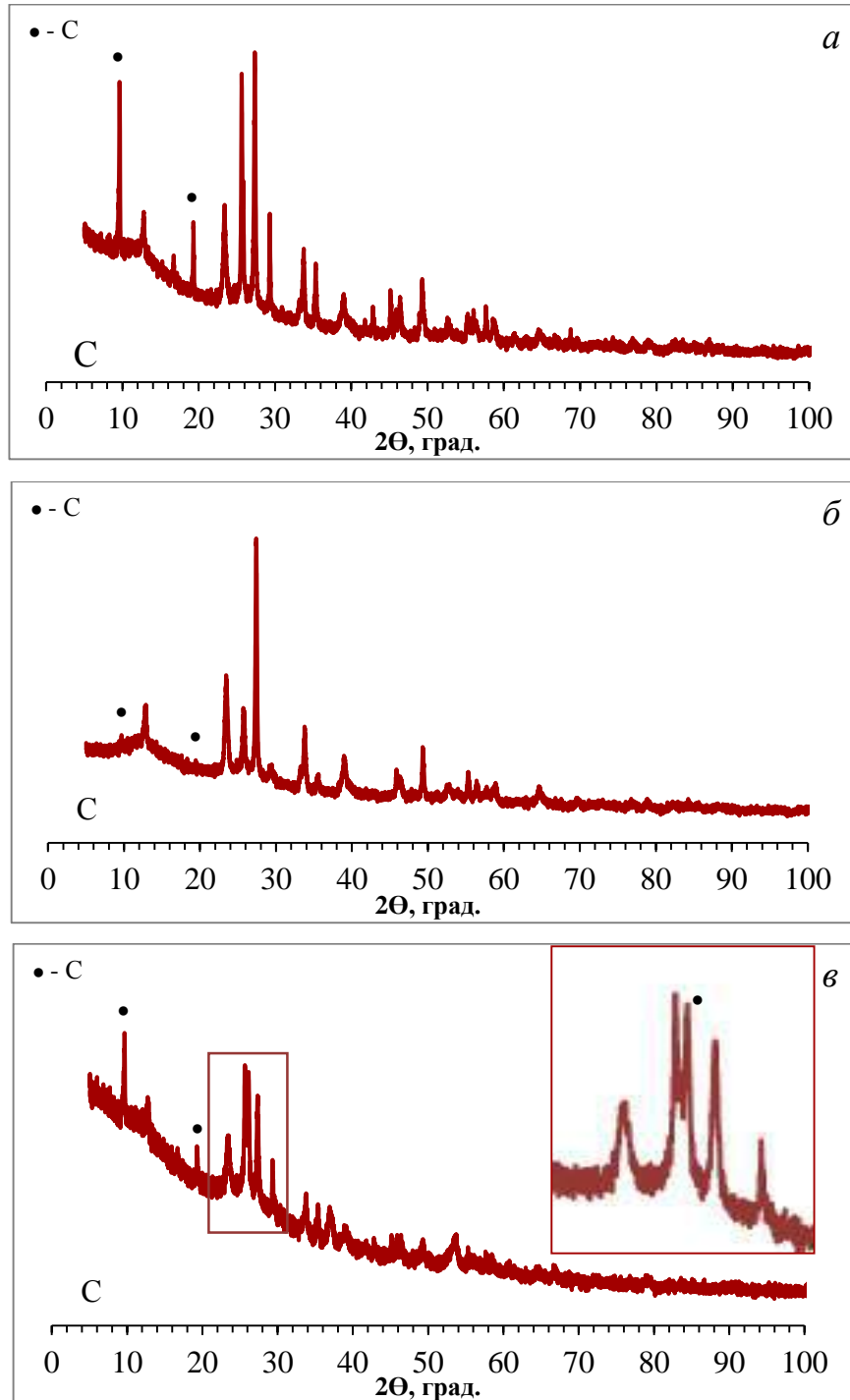


Рис. 107. Дифрактограммы ( $\text{CuK}\alpha$ ) синтезированных композитов графен- $\text{MoO}_3$  при отношении ДМОА/С (графит) в реакционной среде 0,5 (*a*), 1 (*б*), 1,5 (*в*).



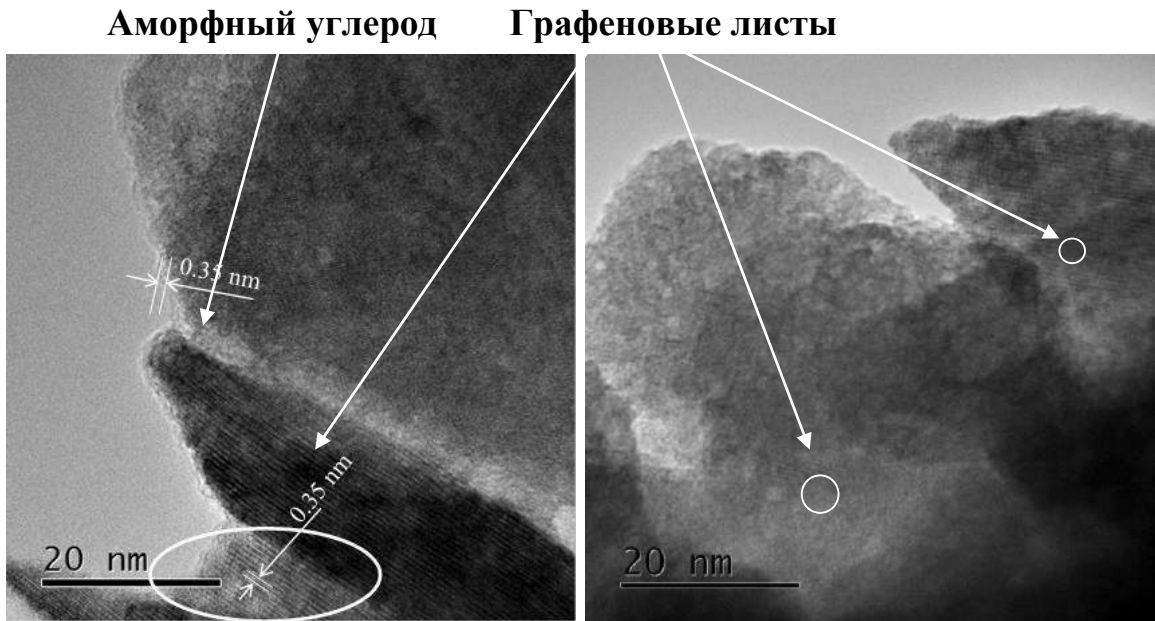


Рис. 108. Микрофотографии (ПЭМ) композита графен- $\text{MoO}_3$ , синтезированного с использованием графеновой суспензии, полученной при продолжительности ультразвуковой экспозиции 10 ч (образец 2, Таблица 13).

Исследование методом ПЭМ композита графен- $\text{MoO}_3$ , синтезированного с использованием графеновой суспензии, полученной при продолжительности ультразвуковой экспозиции 10 ч (образец 2, Таблица 13), показало, что он состоит из стержней  $\text{MoO}_3$  с размерами 50-200 нм, покрытых полупрозрачным слоем углерода, на микрофотографиях хорошо видна его кристаллическая решетка (Рис. 108). Методом ЭДС поверхности было показано равномерное распределение молибдена и кислорода по поверхности стержней, а также скопления наноуглерода на стыке стержней.

Анализ ИК-спектров поглощения (Рис. 109) для серии синтезированных композитов (образцы 1-3) показывает, что они различаются только по ширине полос и их интенсивности. Это, по-видимому, обусловлено различным содержанием углерода в образцах. Оно максимально в образце №3 и минимально в образце 1, что полностью согласуется с данными КРС-спектроскопии и рентгеновской дифракции.

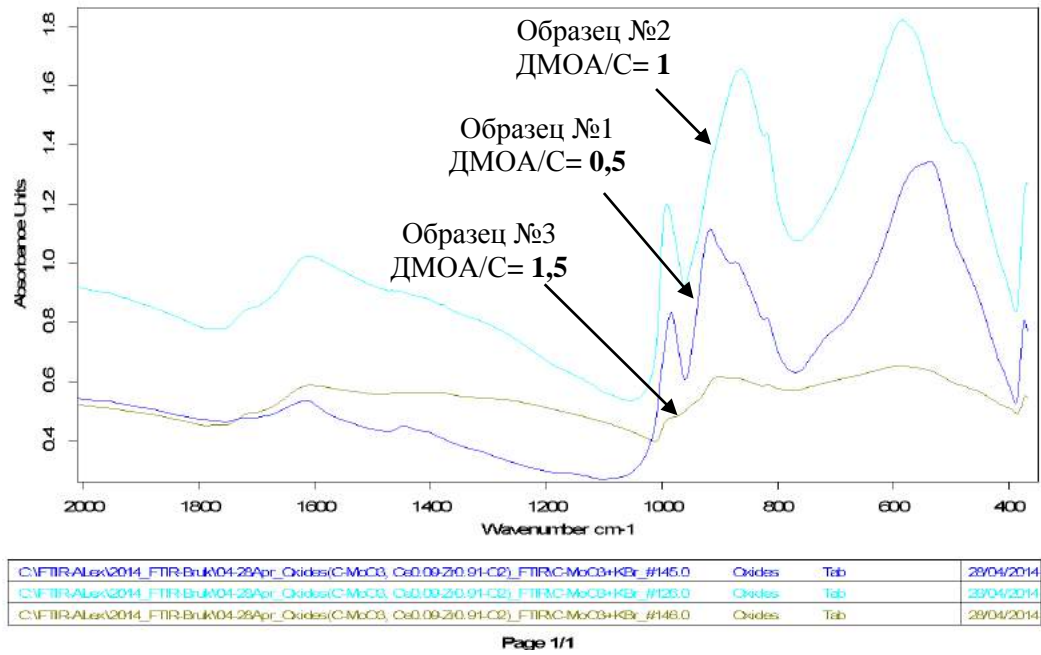


Рис. 109. ИК-спектры поглощения композитов графен- $\text{MoO}_3$  (образцы 1-3, Таблица 13).

При использовании суспензии графена, полученной при уменьшенной до 15 мин. продолжительности ультразвукового воздействия наночастицы оксида молибдена были покрыты более тонким слоем углерода, кристаллическая фаза которого не была идентифицирована с помощью рентгенофазового анализа (Рис. 110). Гало с центром тяжести в области 26 град. может быть связано с графитоподобной модификацией наноуглерода, также присутствующей на стыках стержней  $\text{MoO}_3$  в составе гибридных наночастиц.

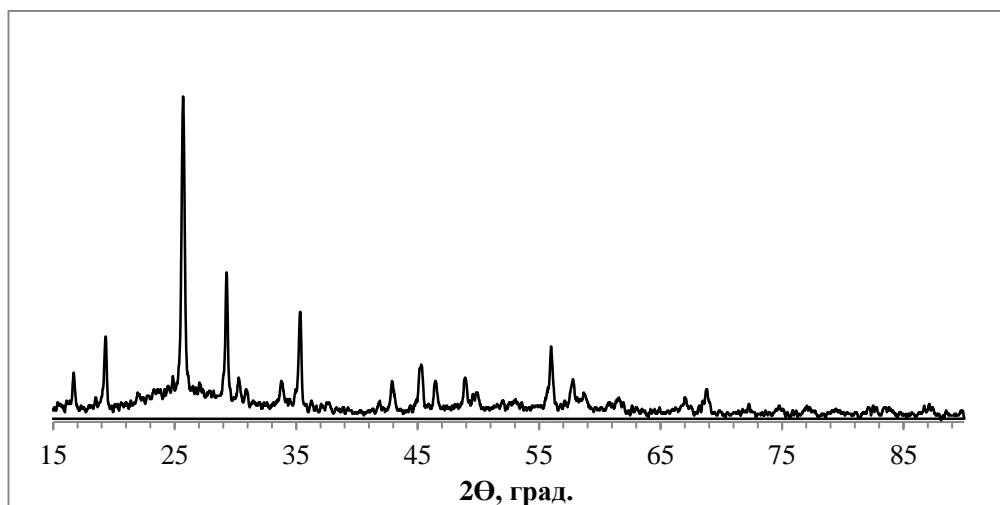


Рис. 110. Дифрактограмма композита графен- $\text{MoO}_3$  (образец 4 Таблицы 13).

В КРС спектре этого композита наблюдаются полосы оксида молибдена, а также слабые уширенные D и G полосы графена (Рис. 111). Содержание углерода в образце, по данным элементного анализа, составляло  $2,53 \pm 0,06$  вес. %.

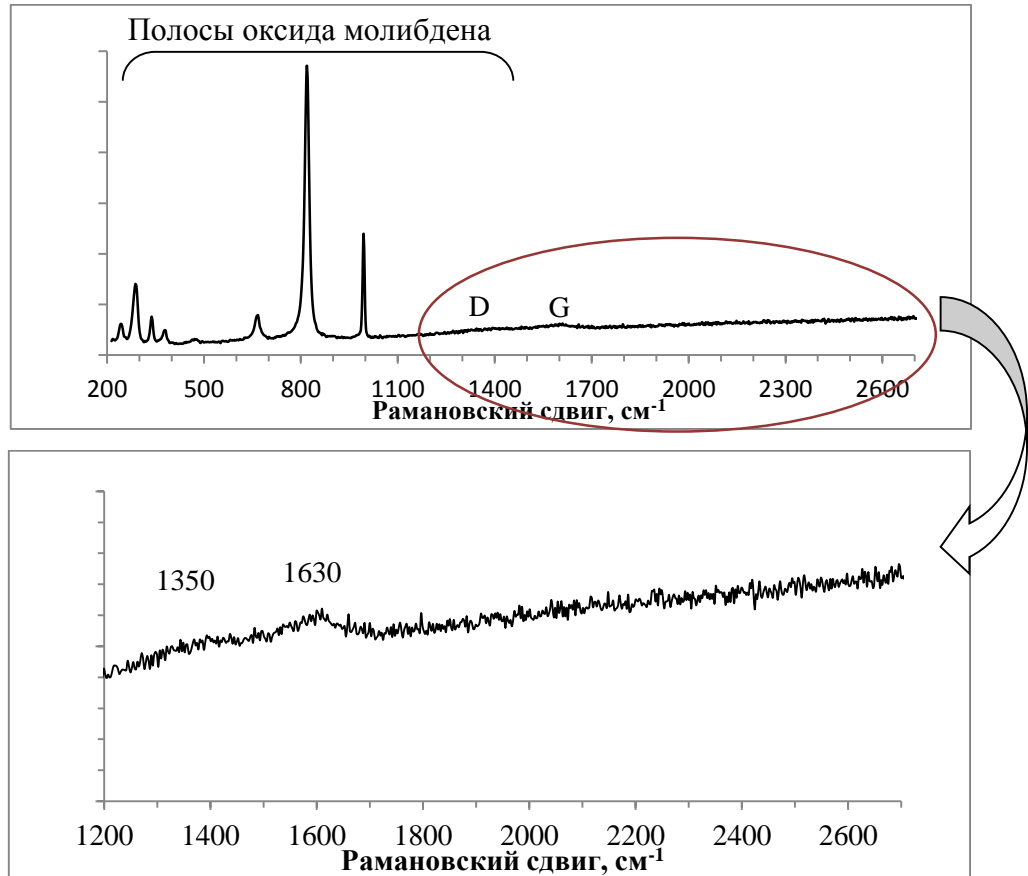


Рис. 111. КРС-спектр композита графен- $\text{MoO}_3$  (образец 4, Таблица 13).

Если ультразвуковую обработку графита проводили в течение 15 мин., полученные гибридные наночастицы имели морфологические особенности, заключающиеся в том, что нанокристаллиты  $\text{MoO}_3$  в виде стержней были упакованы в микрогранулы, покрытые тонкими прозрачными пленками. Интересно, что стержни  $\text{MoO}_3$  были упакованы практически параллельно друг другу (Рис. 112 а и б). На темнопольной микрофотографии ПЭМ хорошо виден «муар», свидетельствующий о наличии на поверхности микрогранул 1-2-слойного графена (Рис. 112в).

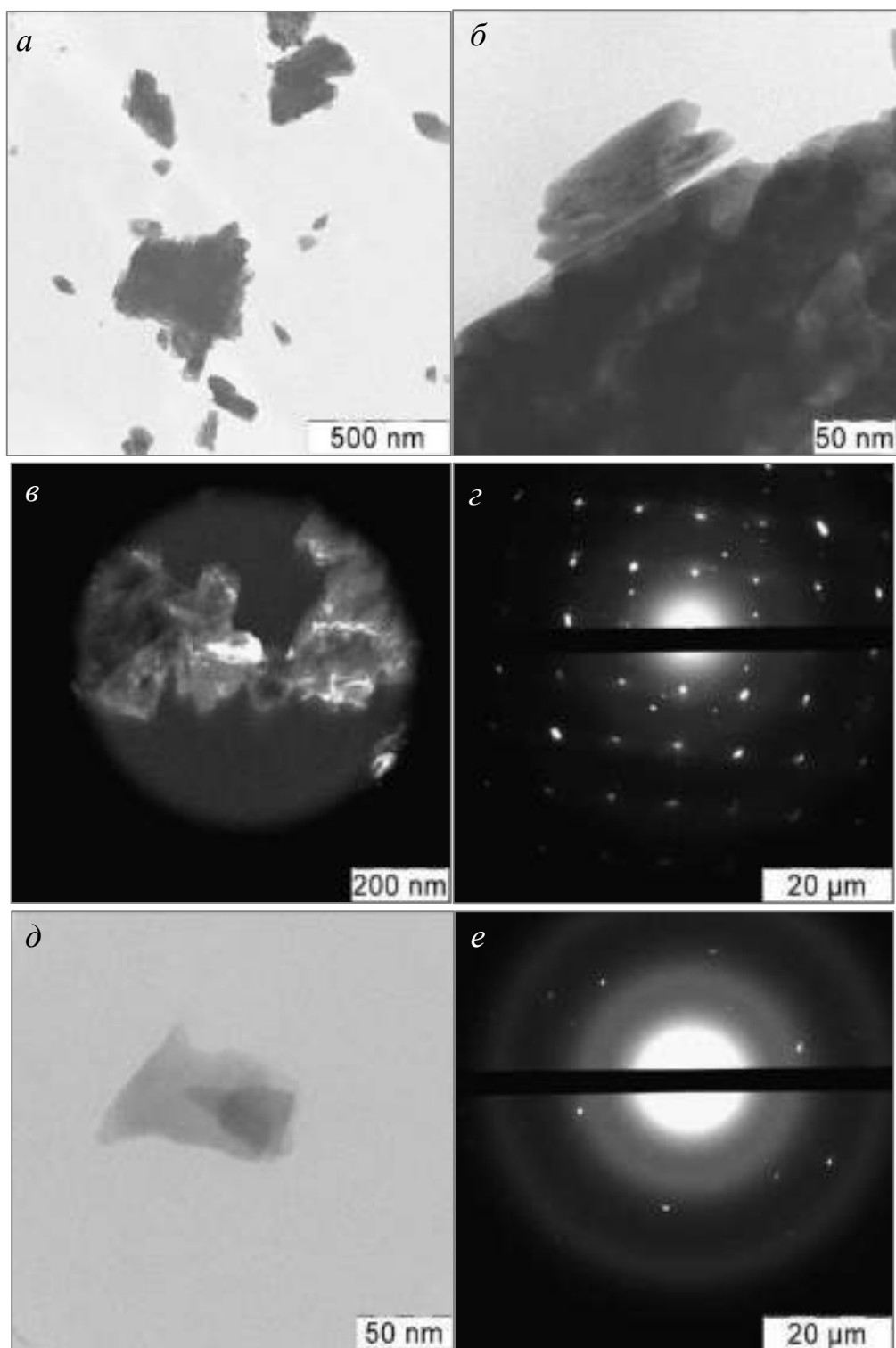


Рис. 112. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, гибридных частиц графен- $\text{MoO}_3$  в светлом поле (*a*, *б*) и в темном поле (*в*), дифракция электронов, демонстрирующая наложении решеток графена и  $\text{MoO}_3$  (*г*), микрофотография кристаллита  $\text{MoO}_3$  внутри графеновой частицы (*д*) и дифракция электронов на этой частице, свидетельствующая о наличии 1-2-х-слойного графена в ее составе (*е*).

На картине дифракции электронов (Рис. 112*г*) наблюдается наложение дифракции на  $\text{MoO}_3$  и графене, при этом в составе микрогранулы все стержни  $\text{MoO}_3$  имеют одну и ту же кристаллографическую ориентацию. На Рис. 112*г* ясно видно, что помимо кристаллической решетки  $\text{MoO}_3$  присутствуют рефлексы, соответствующие дифракции на 1-2-слойном графене. Наличие дуплетов свидетельствует о частичном разупорядочении слоев графена, возможно, вызванных напряжениями вследствие формирования интерфейсного слоя на границе графен- $\text{MoO}_3$ . Сопоставляя микрофотографии, можно предположить, что составляющие микрогранулы стержни представляют собой кристаллиты толщиной менее 10 нм и длиной более 100 нм, поверхность которых покрыта 1-2-слойным графеном.

Иная картина дифракции электронов наблюдается в случае, когда в составе частицы преобладает графен. На Рис. 112*д* показан кристаллит  $\text{MoO}_3$  внутри оболочки из графена. Картина дифракции электронов для этой гибридной наночастицы (Рис. 112*е*) существенно отличается от представленной на Рис. 112*г*: ее составляют главным образом рефлексы, соответствующие графену.

Анализ этого композита методом ПЭМВР подтвердил то, что стержни  $\text{MoO}_3$  были покрыты слоем графена толщиной не более 10 нм, о чем свидетельствуют характерные межплоскостные расстояния, равные 0,35 нм. (Рис. 113).

На Рис. 114 показаны УФ-спектры поглощения в диапазоне 200-800 нм для образцов 5-9 из Таблицы 13. Спектр образца сравнения, диспергированного в воде графита, характеризуется монотонной кривой поглощения, увеличивающегося при переходе от УФ- к ближней ИК-области. Это связано с тем, что графит является поглотителем электромагнитного излучения. Его присутствие в прозрачных образцах ослабляет интенсивность проходящего света, и этот эффект проявляется тем интенсивнее, чем выше содержание углерода в образце.

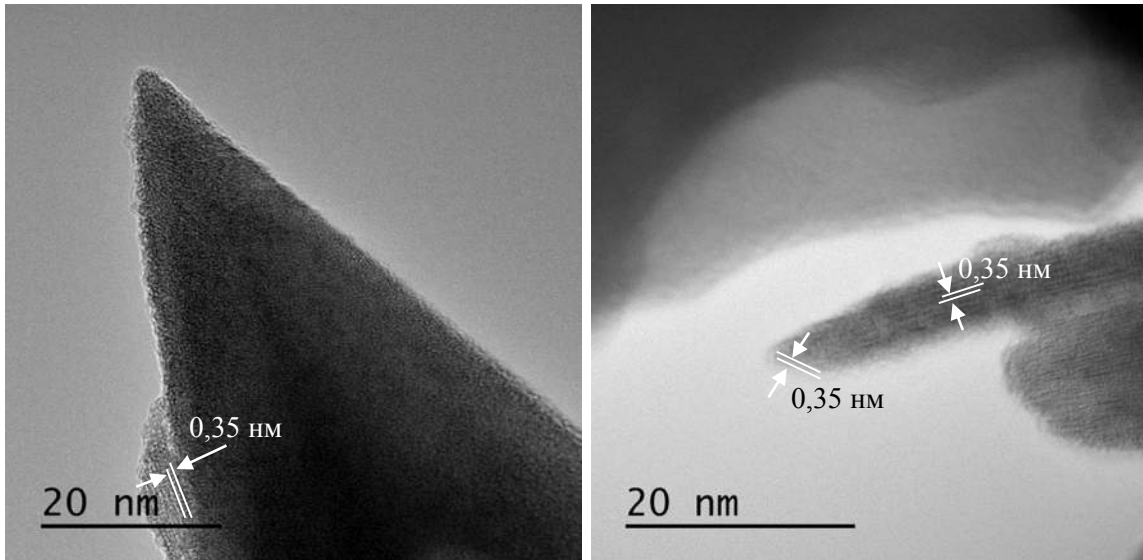


Рис. 113. Микрофотографии ПЭМВР гибридного нанопорошка графен- $\text{MoO}_3$ , синтезированного с использованием суспензии после ультразвукового воздействия в течение 15 мин.

Спектры композитов графен- $\text{MoO}_3$  сходны со спектром чистого  $\text{MoO}_3$ , в котором присутствует широкая полоса с максимумом в области 320 нм, связанная с электронными переходами в оксиде молибдена. Различия проявляются только в интенсивности широкой полосы, что обусловлено наличием различного содержания углерода, которое минимально в образце №5 и максимально в образце №9 (Таблица 13).

В ИК-спектрах поглощения для образцов №№ 5-9 (Рис. 115), которые были синтезированы с использованием графеновых суспензий с различной продолжительностью ультразвуковой эксфолиации графита, наблюдаются основные полосы поглощения  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  в области  $991 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания внутри группы  $\text{O}=\text{Mo}^{6+}$ ),  $870 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания внутри группы  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ),  $596 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания внутри группы  $\text{OMo}_3$ ) и полоса в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , обычно приписываемая модели изгиба адсорбированных водных гидроксильных групп [209]. Однако слабые полосы при  $1600 \text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям графеновых листов в спектрах композитов графен- $\text{MoO}_3$  [210, 211].

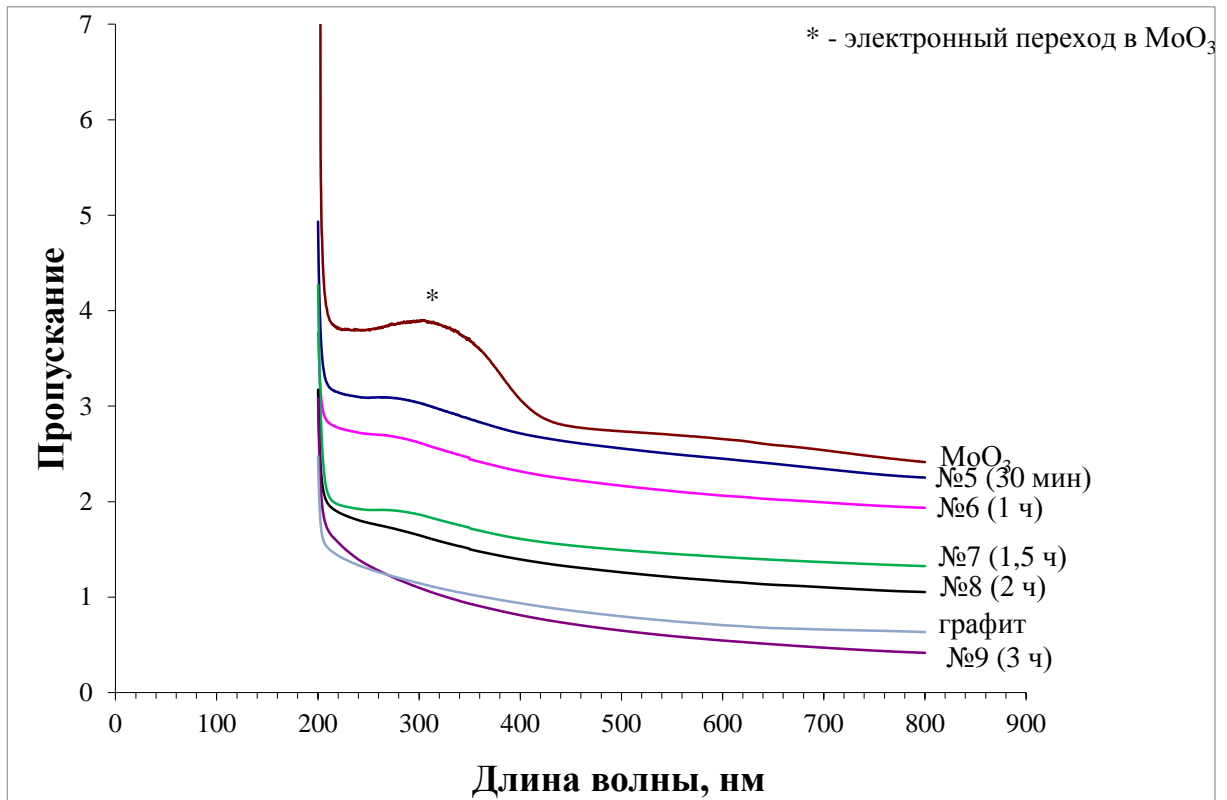


Рис. 114. УФ-спектры композитов графен- $\text{MoO}_3$ , синтезированных с использованием суспензий графена, полученных при различной продолжительности ультразвукового воздействия на графит (образцы №№ 5-9, Таблица 13).

Остальные полосы в спектрах композитов практически соответствуют спектру чистого  $\text{MoO}_3$ , небольшое смещение полосы  $991\text{ см}^{-1}$  в  $978\text{ см}^{-1}$  связано с приращением связей  $\text{O}=\text{Mo}^{6+}$  на поверхности наноструктур. Кроме того, наблюдается уширение полосы  $870\text{ см}^{-1}$ , в некоторых спектрах она смещается до  $910\text{ см}^{-1}$ , что указывает на изменение симметрии в группе  $\text{Mo-O-Mo}$  в результате формирования минтерфейстного слоя на границе графен –  $\text{MoO}_3$ .

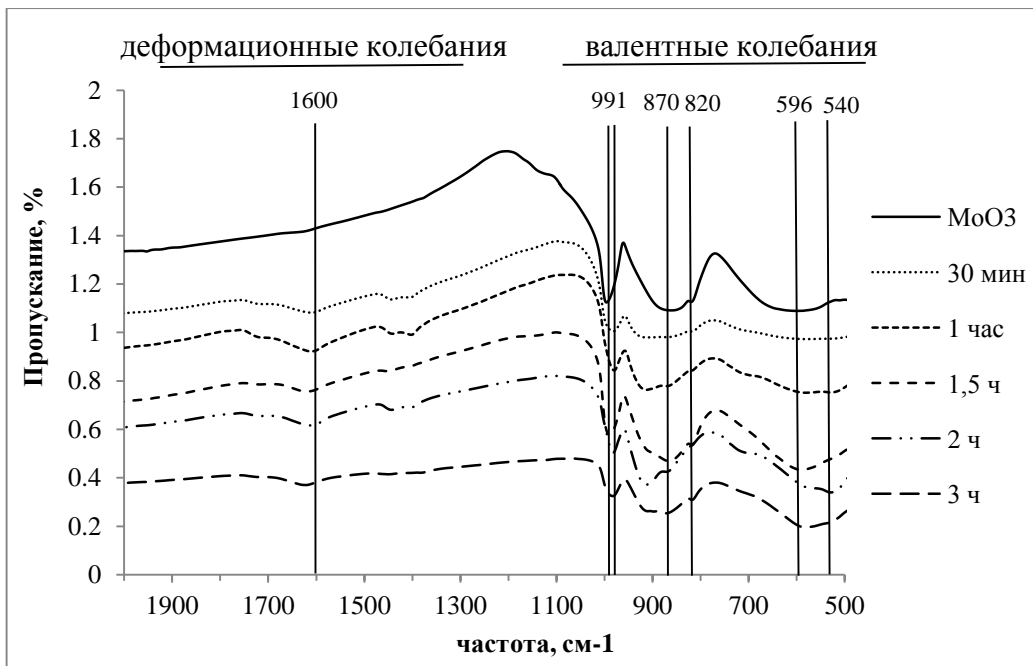


Рис. 115. ИК-спектры композитов графен- $\text{MoO}_3$ , синтезированных с использованием суспензий графена, полученных при различной продолжительности ультразвуковой эксфолиации (образцы 5-9, Таблица 13).

### 3.4.2. Графен- $\text{WO}_3$ <sup>7,8</sup>

Синтезирована серия композитов на основе наноструктурированного оксида вольфрама и графена. Последний был получен при отношении ДМОА/С в реакционной среде 0,5; 1; 1,5, рН среды, равном 3, и продолжительности ультразвуковой эксфолиации графита, равной 10 ч или 15 мин. Термообработку гибридного геля, в который были инкорпорированы графеновые листы, проводили при 340°C. Мольное отношение ДМОА/ $\text{W}_{12}$  на стадии золь-гель синтеза составляло 6. В Таблице 14 приведены условия получения графеновой суспензии.

7. 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, 24-28 August 2014, Busan, Korea, M4E.4.MR363\_231F-2.

8. E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, A.N. Kirichenko, S.S. Abramchuk, A.A. Ashmarin, Synthesis of graphene based nanocomposites by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // **Diamond & Related Materials**, *in press*, 2018.



Таблица 14. Условия получения суспензии графена для синтеза композитных наночастиц графен- $\text{WO}_3$ .

№	Отношение ДМОА/С, мол.	Продолжительность ультразвуковой обработки
1	0,5	10 ч
2	1,0	10 ч
3	1,5	10 ч
4	1,0	15 мин.

В КРС спектрах образцов №№ 1-3 (Рис. 116а-в) наблюдаются широкие полосы графена D ( $1350 \text{ см}^{-1}$ ) и G ( $1580 \text{ см}^{-1}$ ). Сильный люминесцентный фон и то, что отсутствуют полосы в области второго порядка полос D и G ( $2600\text{-}2900 \text{ см}^{-1}$ ), можно объяснить высокой дефектностью графена, а также наличием (квази)аморфного углерода, который, как уже было показано, образуется на стыках наночастиц оксида металла. Высокая дефектность графена подтверждается отношением интенсивностей полос D и G первого порядка, близким к 1. При этом только в спектре образца №2 (Рис. 116б) присутствуют слабые уширенные полосы  $\text{WO}_3$  ( $680$  и  $794 \text{ см}^{-1}$ ).

При увеличении мощности лазера до 5 мВт наблюдается снижение интенсивности люминесцентного фона, и усиливаются полосы оксида вольфрама ( $178$ ,  $254$ ,  $687$  и  $799 \text{ см}^{-1}$ ). Это может быть связано с удалением с поверхности облучаемой области большей части наноуглерода, причем в первую очередь удаляется наиболее активный и доступный для облучения 1-2-слойный графен. При увеличении мощности лазера спектр образца №3 из Таблицы 14 (Рис. 116в) не менялся, что можно объяснить формированием более толстого и плотного слоя углерода на поверхности кристаллитов оксида вольфрама.

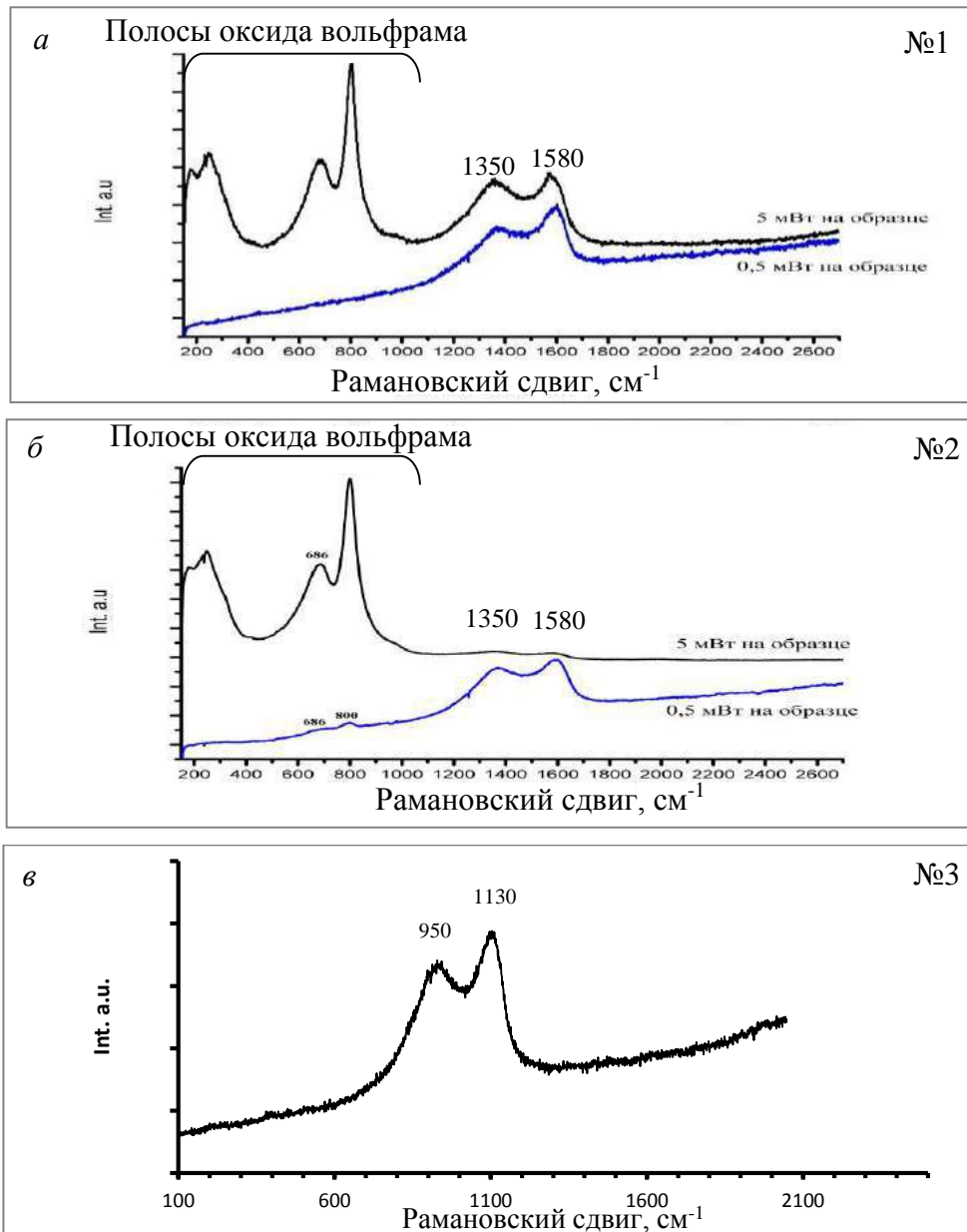


Рис. 116. КРС спектры композитов графен-WO<sub>3</sub> №№1-3 (нумерация Таблицы 14) при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм.

На дифрактограммах синтезированных композитов графен-WO<sub>3</sub> (Рис. 117) присутствуют рефлексы как оксида вольфрама, так и кристаллической формы нанюглерода.

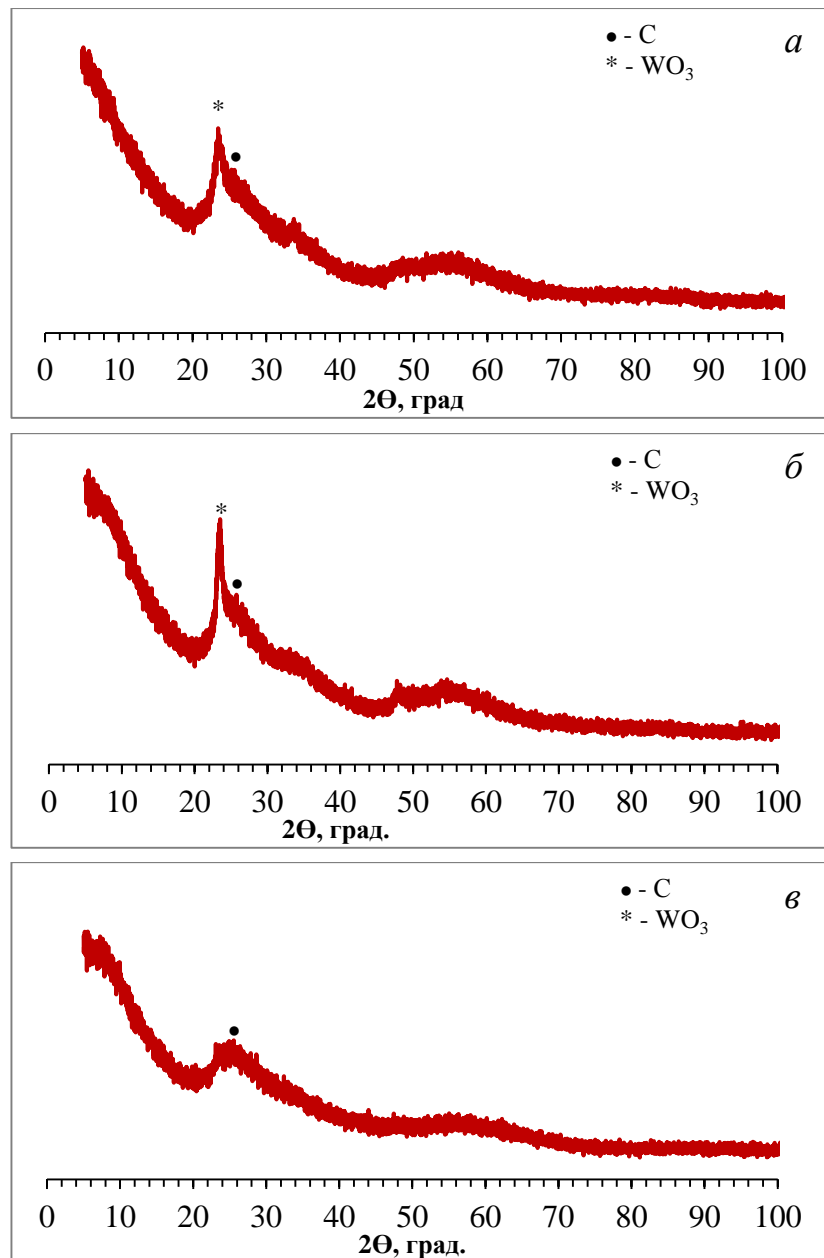


Рис. 117. Дифрактограммы ( $\text{CuK}\alpha$ ) синтезированных композитов графен- $\text{WO}_3$  при отношении ДМОА/С в реакционной среде 0,5 (*a*), 1 (*б*), 1,5 (*в*).

Сравнение дифрактограмм на Рис. 117*a*-117*в* показывает, что наибольшая интенсивность рефлекса углерода наблюдается при мольном отношении ДМОА/С=1,5 (Рис. 117*в*), как и в случае Мо-содержащей серии. Наличие гало связано с присутствием ультрадисперсной углеродной фазы на стыках наночастиц оксида вольфрама, а также, возможно, присутствием небольшой доли высокодисперсного слабокристаллизованного  $\text{WO}_3$ . Данные рентгеновской дифракции полностью согласуются с данными КРС спектроскопии (Рис. 116).

В ИК-спектрах поглощения для серии композитов на основе оксида вольфрама наблюдаются полосы, соответствующие  $WO_3$  (Рис. 118). Как и в серии Мо-содержащих композитов, спектры различаются только интенсивностью полос, что также связано с различной толщиной углеродного слоя, покрывающего наночастицы  $WO_3$ . Уширение полос обусловлено дефектностью решетки оксида вольфрама и малым размером кристаллитов.

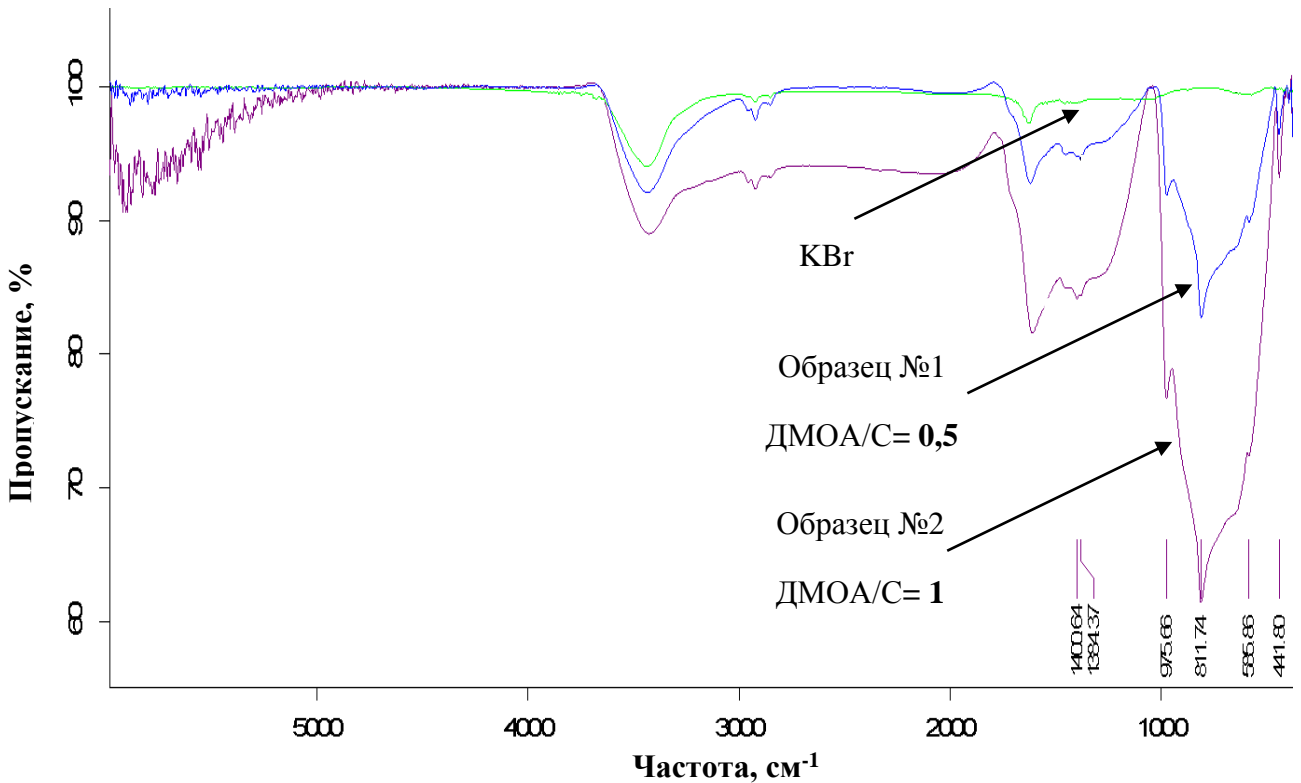


Рис. 118. ИК-спектры поглощения композитов графен- $WO_3$  (образцы №№ 1, 2 в Таблице 14).

При уменьшении продолжительности ультразвуковой экспозиции до 15 мин. в КРС спектре образца, (Рис. 119) наблюдаются широкие полосы графена D ( $1350\text{ см}^{-1}$ ) и G ( $1580\text{ см}^{-1}$ ), а также полосы оксида вольфрама ( $120, 186, 262, 687$  и  $799\text{ см}^{-1}$ ). Сильный люминесцентный фон и то, что отсутствуют полосы в области второго порядка полос D и G ( $2600\text{-}2900\text{ см}^{-1}$ ) обусловлены высокой дефектностью графена, а также наличием аморфного углерода (скоплением разноориентированных листов графена) который образуется на стыках наночастиц оксида металла. Высокая дефектность подтверждается отношением

интенсивностей полос D и G первого порядка, близким к 1. Высокая интенсивность полос  $\text{WO}_3$  свидетельствует о том, что наночастицы оксида вольфрама покрыты тонким слоем углерода, который может экранировать поверхность оксида при невысокой мощности лазерного излучения.

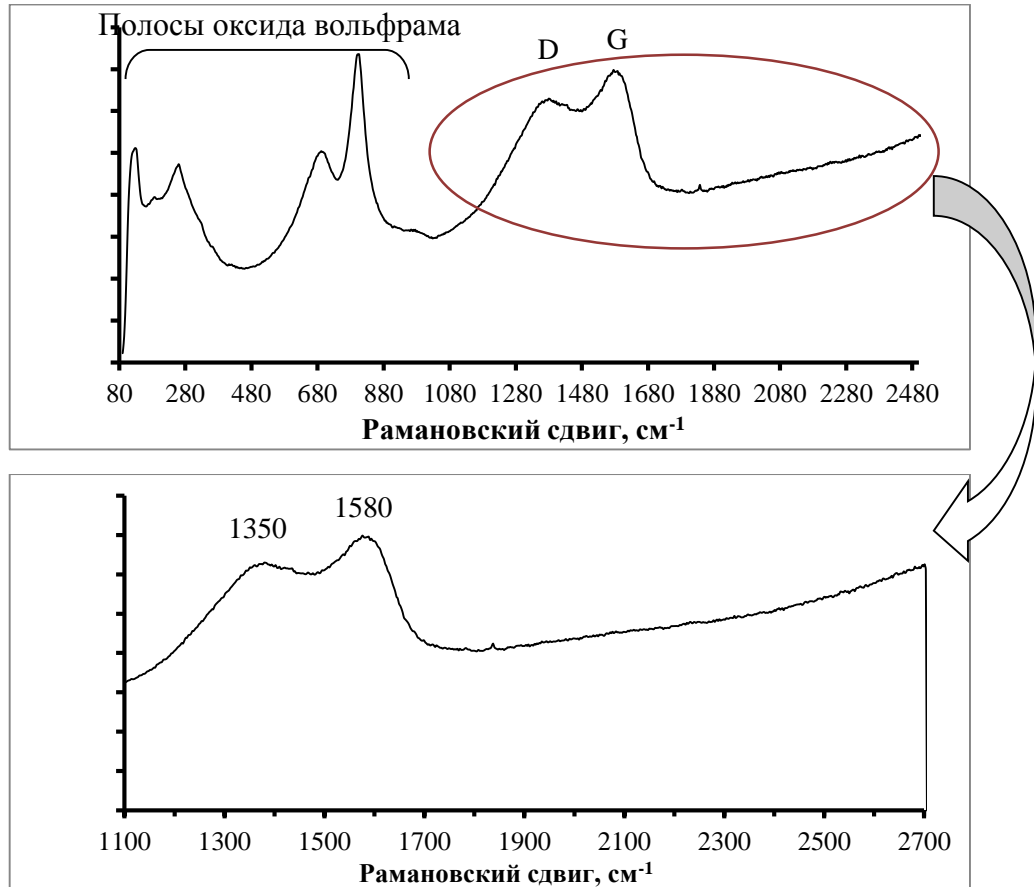


Рис. 119. КРС-спектр композита графен- $\text{WO}_3$ , синтезированного с использованием графеновой суспензии, полученной при продолжительности ультразвуковой эксфолиации, равной 15 мин. (образец 4, Таблица 14).

Анализ рентгеновской дифракции показал, что картина соответствует хорошо окристаллизованному ультрадисперсному  $\text{WO}_3$ , при этом в образце присутствует примесь слабо окристаллизованного вольфрамата аммония (Рис. 120). Наличие гало можно объяснить присутствием не только аморфной фазы вольфрамата аммония, но и аморфного углерода, образующегося на стыке наночастиц оксида металла. Содержание углерода в образце составляло  $2,73 \pm 0,07$  вес.%.

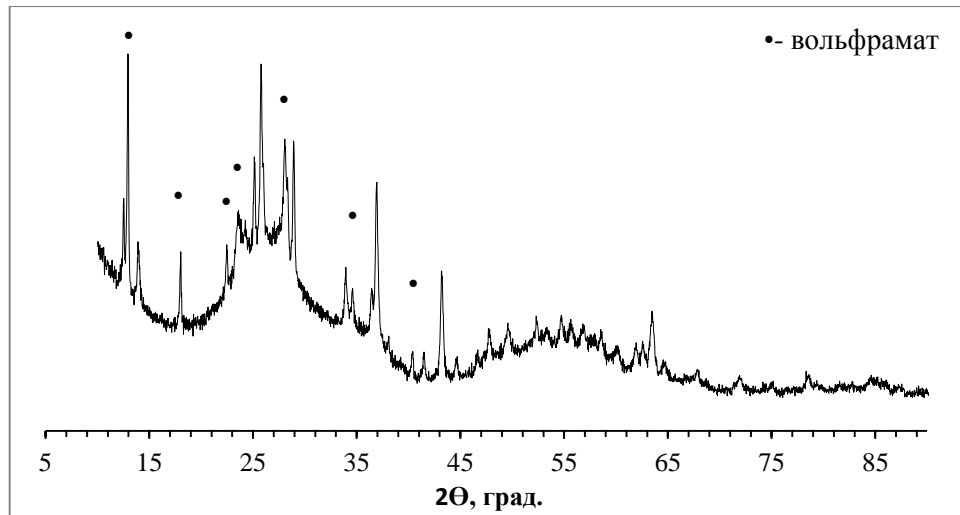


Рис. 120. Дифрактограмма ( $\text{CuK}\alpha$ ) композита графен- $\text{WO}_3$  (образец 4, Таблица 14).

По данным ПЭМ, гибридные наноструктуры графен- $\text{WO}_3$  состояли из стержней с размерами  $1 \div 3 \times 1 \div 3 \times 20 \div 50$  нм, плотно упакованных параллельно друг другу (Рис. 121а). Сравнение микрофотографий на Рис. 121 а,б показывает, что при термообработке гибридного геля с инкорпорированными листами графена кристаллизация  $\text{WO}_3$  протекает под их пространственным контролем. При этом на Рис. 121а видны полупрозрачные прослойки между стержнями, а вид темнопольного снимка указывает на дискретность стержней в составе гибридной структуры (Рис. 121б).

В результате текстурирующего эффекта графеновых листов при формировании кристаллитов наблюдается их анизотропный рост, что приводит к получению стержней в отличие от кристаллитов чистого  $\text{WO}_3$ , формирующихся в отсутствие графеновых листов. В последнем случае все три измерения кристаллитов практически равны между собой и составляют 10-40 нм (Рис. 121в).

Также следует отметить, что кристаллизация в отсутствие графена протекает при более высоких температурах. Как установлено, разложение органо-неорганического комплекса геля только завершается при  $360^\circ\text{C}$ , потеря веса прекращается в области  $400^\circ\text{C}$ , и активное фазообразование происходит в интервале температур  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ .

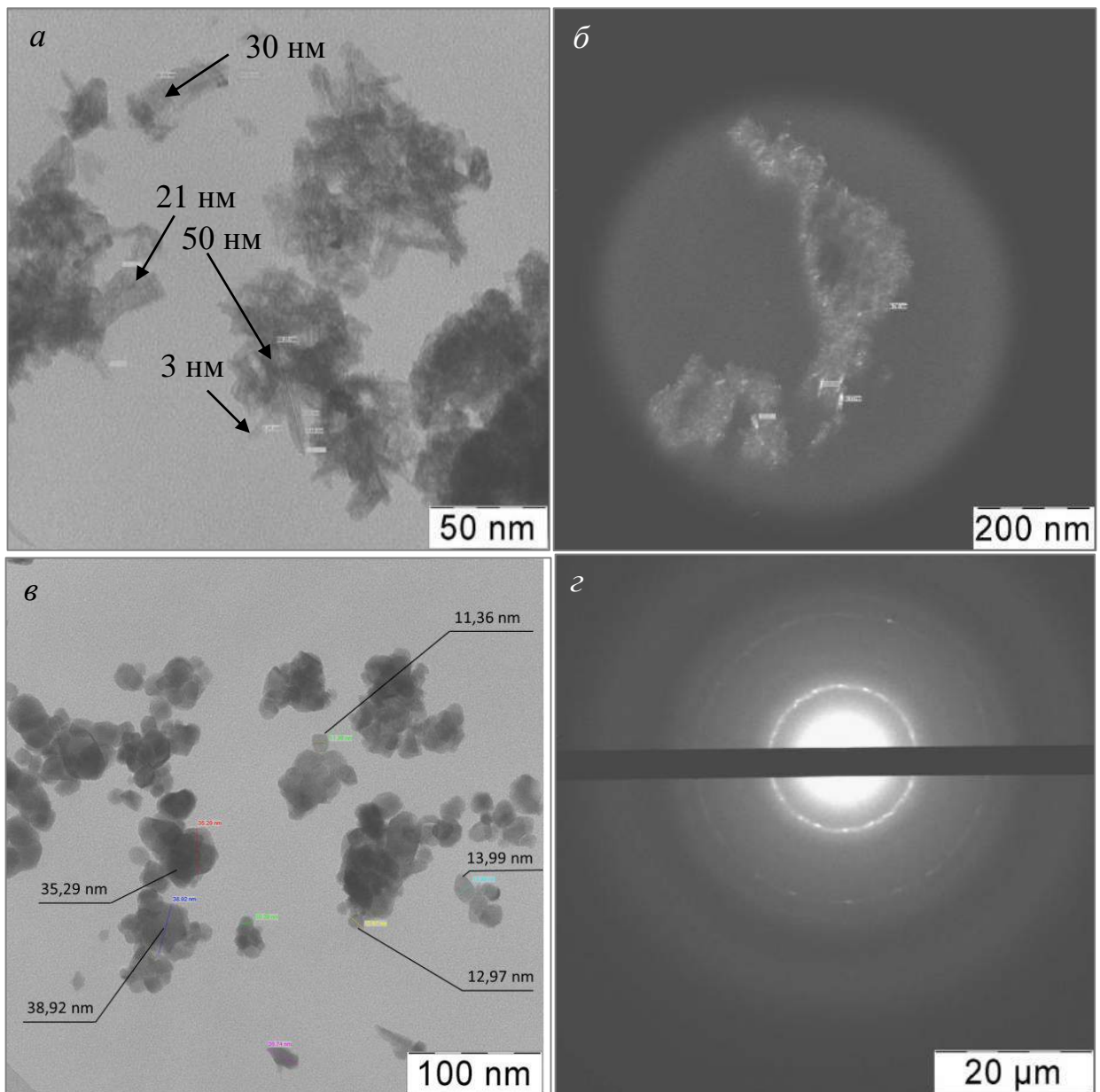


Рис. 121. Микрофотографии (ПЭМ) гибридных наноструктур графен- $\text{WO}_3$ , полученные в светлом (*a*) и темном (*б*) поле, наночастиц чистого  $\text{WO}_3$  (*в*) и дифракция электронов на наночастицах графен- $\text{WO}_3$  (*г*).

При формировании гибридных наночастиц уже при  $340^\circ\text{C}$  наблюдается активное фазообразование строго ориентированных вдоль листов графена кристаллитов, дисперсность которых практически на порядок выше, чем в случае чистого  $\text{WO}_3$ . Об этом можно судить по картине дифракции электронов, указывающей на высокую дисперсность кристаллитов  $\text{WO}_3$  (Рис. 121*г*).

По данным ПЭМВР, представленным на Рис. 122 (а-в), стержни  $WO_3$  покрыты слоем графена толщиной не более 10 нм, о чем свидетельствуют характерные межплоскостные расстояния, равные 0,35 нм. Графеновое покрытие образовано разноориентированными листами графена, состоящими из нескольких слоев, один из которых выделен окружностью на Рис. 122в. Также в графеновом покрытии стержней наблюдаются вкрапления нанокластеров  $WO_3$  с размерами, не превышающими 2 нм. На Рис. 122г цветом выделены параллельно ориентированные слои графена (красный) и кластеров, являющихся центрами кристаллизации стержней  $WO_3$ .

На Рис. 123 схематично показана структура гибридных наночастиц графен- $WO_3$ , сформированных из плотно упакованных и параллельно ориентированных стержней  $WO_3$ , длина которых достигала 50 нм (Рис. 121а). Только наличие графеновых листов или лент могли обеспечить такую ориентацию кристаллитов в гибридных наночастицах, которые, по-видимому, формируется из совокупности 1D металлоксидных структур под контролем углеродной сетки. В результате вандер-ваальсова взаимодействия  $sp^2$ -электроны углерода ориентируют заряженные частицы золя (Рис. 102) вдоль цепей из углеродных циклов.

В коллоиде листы графена действуют как матричные частицы и обеспечивают анизотропный рост кристаллитов оксида металла. На Рис. 121а видно, что толщина синтезированных гибридных наночастиц не превышает 4 нм, а их длина определяется длиной графеновых листов (лент) и может достигать нескольких десятков нанометров. Однако при образовании гибридных наночастиц графеновые листы не только контролировали направленный рост кристаллитов, но и ориентировали их относительно друг друга. Таким образом, внутри гибридных наночастиц листы графена действуют как текстурирующие компоненты (Рис. 123).



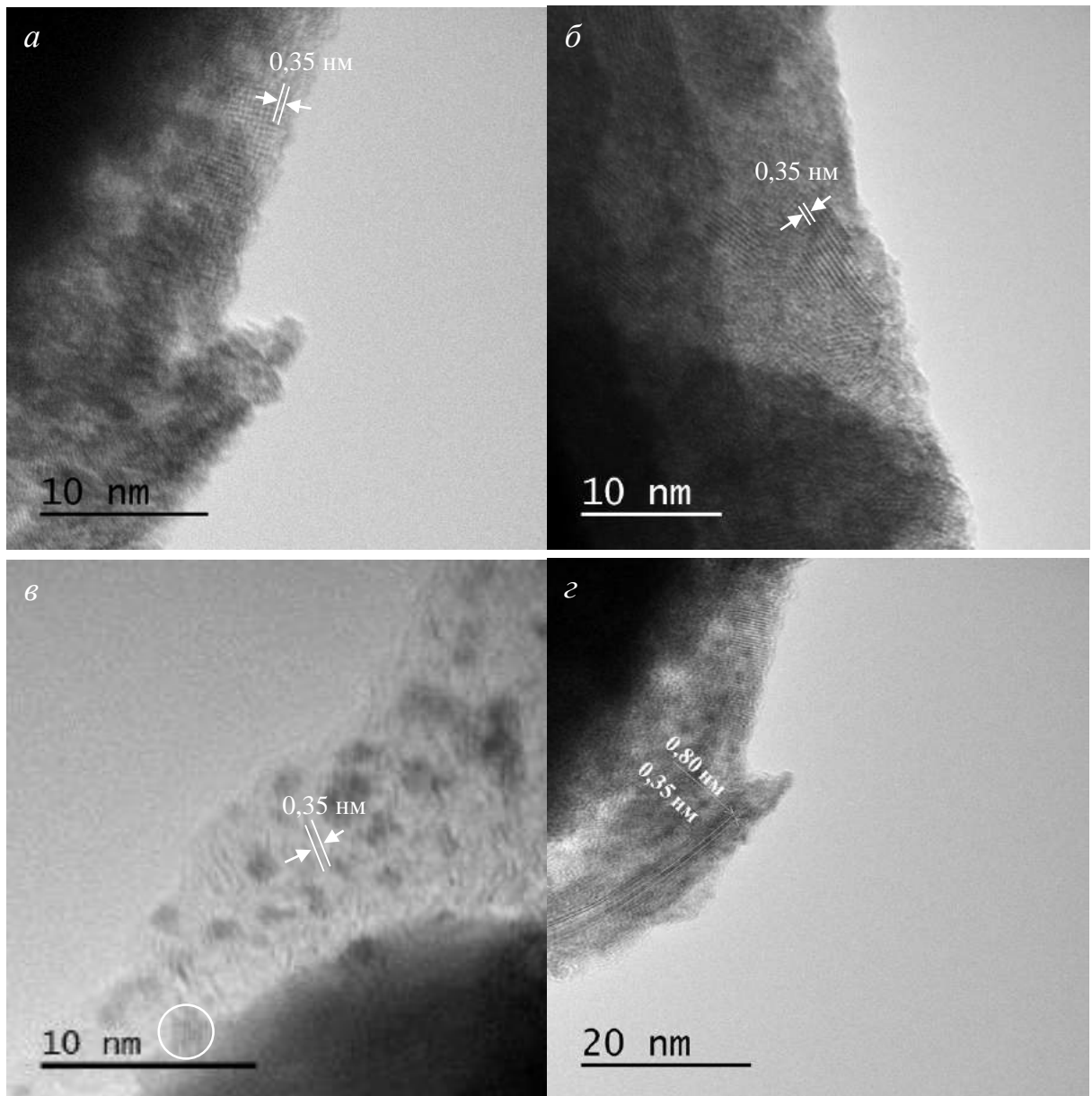


Рис. 122. ПЭМВР гибридного нанопорошка графен- $\text{WO}_3$ : *а* и *б* – показаны межплоскостные расстояния внутри графенового слоя, *в* – показаны точечные вкрапления нанокластеров  $\text{WO}_3$  с размерами до 2 нм внутри графеновой оболочки стержней, окружностью выделен один из фрагментов этой оболочки, *г* – цветом выделены параллельно ориентированные слои графена (красный) и цепочек кластеров, являющихся зародышами кристаллического  $\text{WO}_3$  (зеленый).

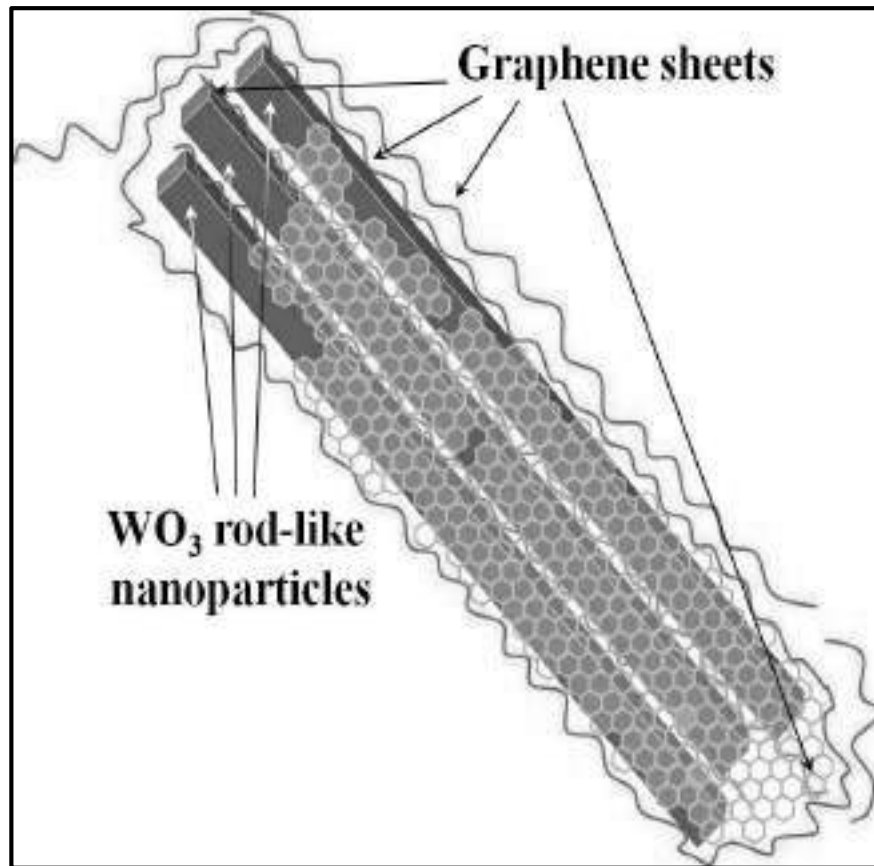


Рис. 123. Схематичное представление структуры гибридных наночастиц графен- $\text{WO}_3$ .

### 3.4.3. Гибридные наночастицы графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>8</sup>

Синтезирован композит на основе наноструктурированного оксида кобальта и графена. Последний был получен при мольном отношении ДМОА/С (графит) в реакционной смеси, равном 1, рН среды, равном 3, и продолжительности ультразвуковой эксфолиации 15 мин. Мольное отношение ДМОА/Со в коллоиде было установлено ранее и равнялось 2.

В КРС-спектре композита графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$  наблюдаются интенсивные полосы оксида кобальта ( $188\text{ см}^{-1}$ ,  $462\text{ см}^{-1}$ ,  $512\text{ см}^{-1}$ ,  $620\text{ см}^{-1}$  и  $663\text{ см}^{-1}$ ), характерные для  $\text{Co}^{2+}(3d7)$  и  $\text{Co}^{3+}(3d6)$ , расположенных соответственно в тетраэдрических и октаэдрических точках, и слабая G ( $1580\text{ см}^{-1}$ ) полоса углерода (Рис. 124).

8. Е.А. Trusova, **K.V. Kotsareva**, A.N. Kirichenko, S.S. Abramchuk, A.A. Ashmarin, Synthesis of graphene based nanocomposites by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // **Diamond & Related Materials**, *in press*, 2018.

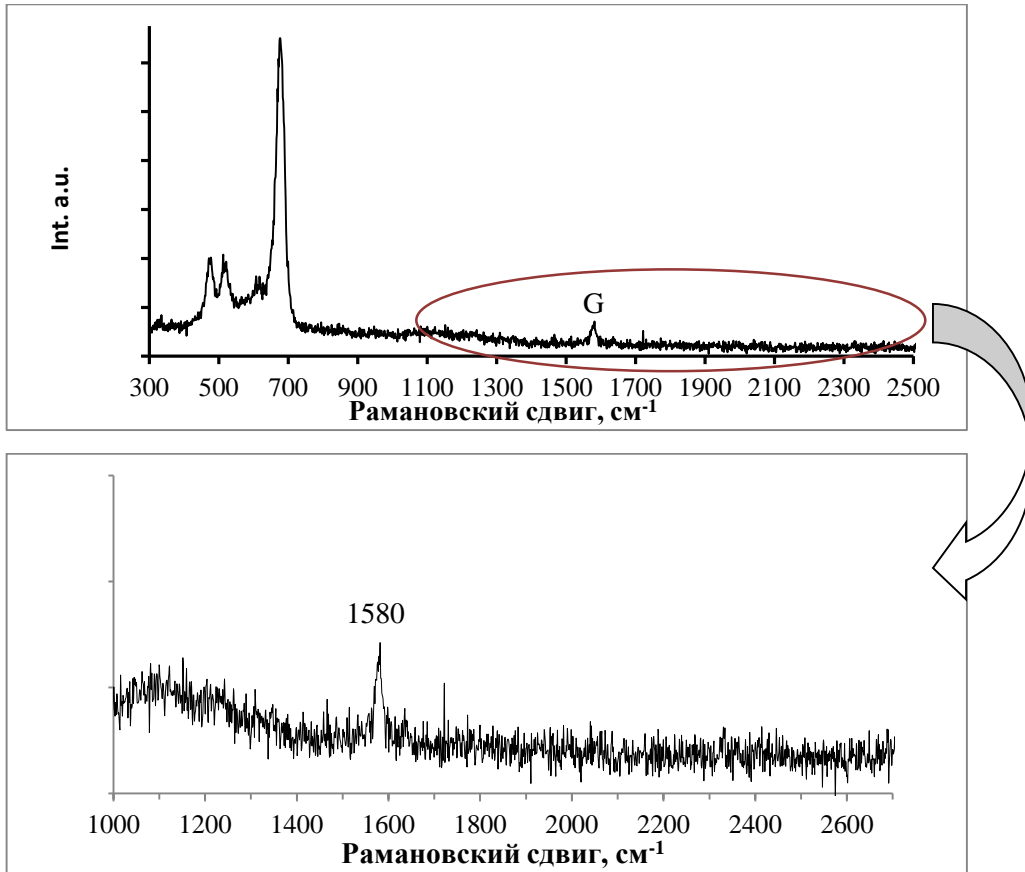


Рис. 124. КРС спектр композита графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$  при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм.

Как известно, G-зона обусловлена E<sub>2g</sub> фононом в центре зоны Бриллюэна и указывает на структуру укладки [212]. Эта полоса соответствует плотности структурных дефектов на поверхности графена. Полоса D связана со степенью упорядоченности материала и обусловлена «дышащими» модами шестиатомных колец. Величина отношения интенсивностей D/G указывает на наличие большого количества дефектов в графене в результате его взаимодействия с кристаллитами  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в гибридных наночастицах.

Сравнение дифрактограмм чистого оксида кобальта и гибридного композита C- $\text{Co}_3\text{O}_4$  на Рис. 125 показывает, что формирование кристаллитов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности графеновых листов не только приводит к повышению дисперсности оксида, но и влияет на дефектность кристаллической решетки. Слабые рефлекссы, наблюдаемые на дифрактограмме гибрида в областях 33-33,5 и 57,5 градусов,

нельзя с абсолютной уверенностью отнести ни к одной из известных фаз  $\text{Co}_x\text{O}_y$ . Однако рефлекс в области 42,4 градусов, по-видимому, относится к фазе гексагонального плотно упакованного  $\text{Co}^0$  (карта JCPDS № 09-0402), которая является границей раздела графена и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В то же время на дифрактограмме отсутствует рефлекс в области 26,7 градусов, характерный для графитоподобной 3D фазы [213, 214]. Отметим, что содержание углерода в образце составляло  $0,28 \pm 0,01$  вес.%. Интерсивное гало в области  $2\theta$  10-15 градусов (Рис. 125б) можно объяснить присутствием в системе высокодисперсной слабо окристаллизованной фазы  $\text{CoO}_x$ .

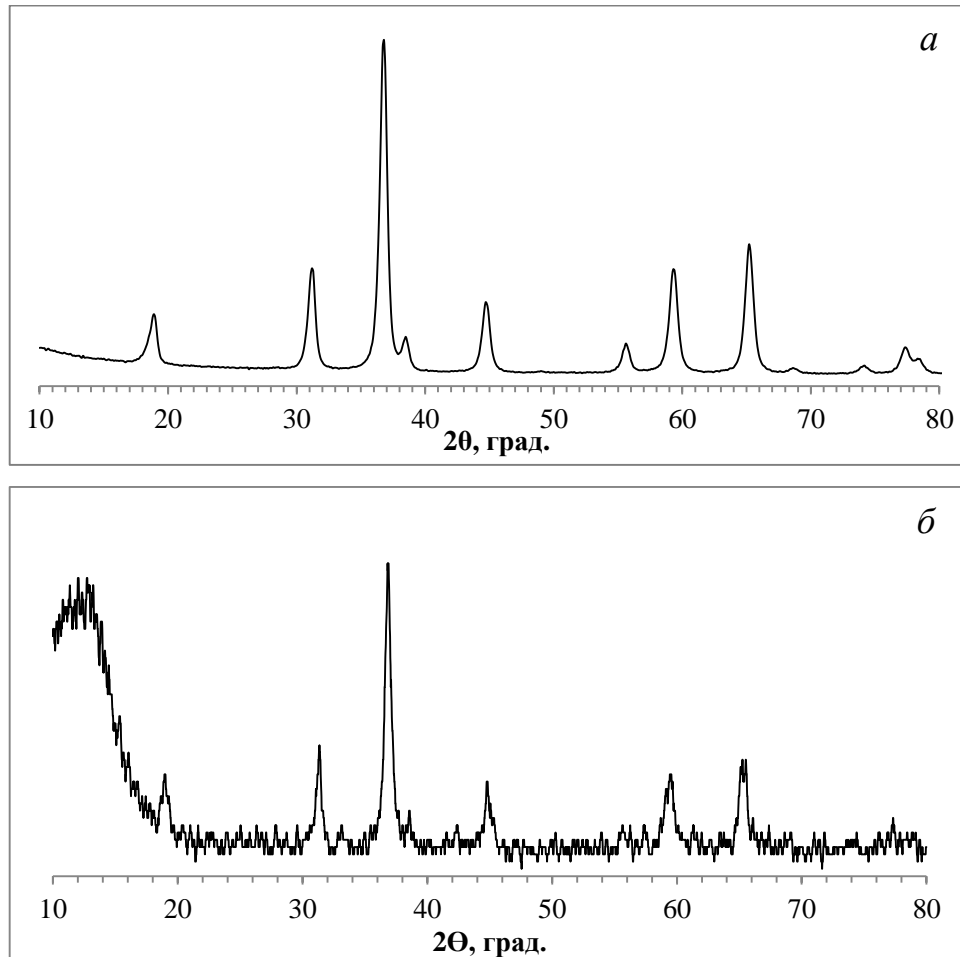


Рис. 125. Дифрактограммы ( $\text{CuK}\alpha$ ) чистого  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (а) композита графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (б).

По данным ПЭМ, нанопорошок графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$  состоял из конгломератов с размерами 40-130 нм, в которых кристаллиты  $\text{Co}_3\text{O}_4$  имели размеры от 10 до 40 нм (Рис. 126а). При этом следует отметить, что кристаллиты чистого  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,

синтезированного в тех же условиях, не образовывали агломератов и имели размеры 30-50 нм (Рис. 126б). На фотографии композита можно наблюдать графен-содержащие формы типа «ядро-оболочка» размером 50-150 нм, которые инкапсулируют отдельные кристаллиты  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

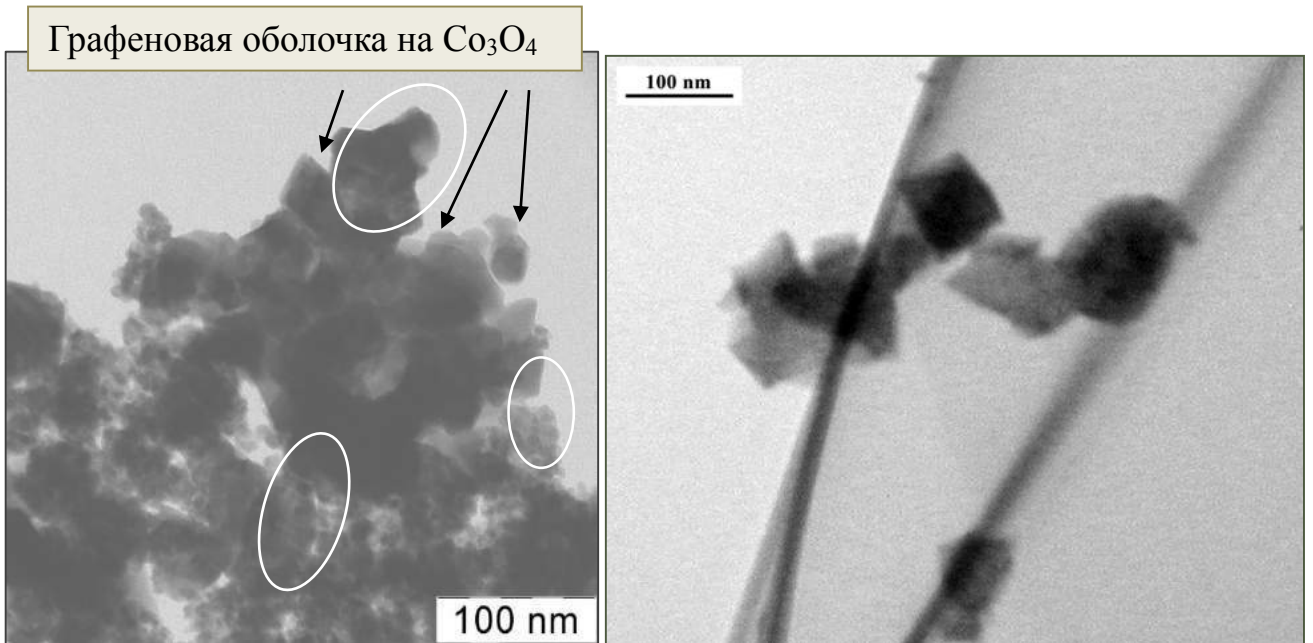


Рис. 126. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, гибридных наноструктур графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (а) и чистого  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (б). Окружностями отмечены конгломераты нанокристаллитов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

В ИК-спектре гибридного нанопорошка графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Рис. 127) наблюдаются две характеристичные полосы:  $567\text{ см}^{-1}$ , связанная с колебаниями  $\text{Co-O}$  в октаэдрическом положении ( $\text{Co}^{3+}$ ), и  $663\text{ см}^{-1}$ , связанная с колебаниями  $\text{Co-O}$  в тетраэдрических узлах ( $\text{Co}^{2+}$ ) [215-216]. При этом отсутствуют полосы, указывающие на образование новых химических связей в гибриде: спектр полностью соответствует шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

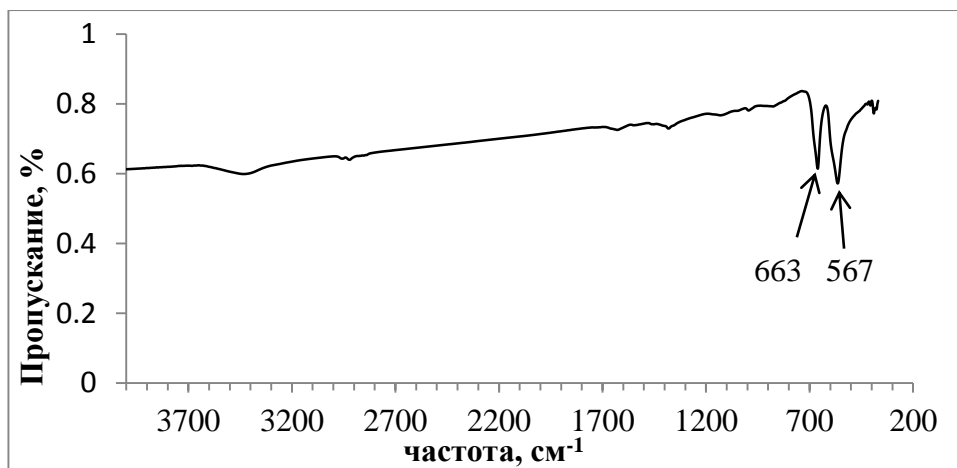


Рис. 127. ИК-спектр нанопорошка графен- $\text{Co}_3\text{O}_4$

### 3.4.4. Графен-NiO<sup>8</sup>

Синтезирован композит на основе наноструктурированного оксида никеля и графена. Последний был получен при мольном отношении ДМОА/С (графит) в реакционной смеси, равном 1, рН среды, равном 3, и продолжительности ультразвуковой эксфолиации 15 мин. Мольное отношение Стаб./Ni было установлено ранее и равнялось 1.

В КРС-спектрах композита на основе оксида никеля, снятых в разных точках образца, отсутствуют D и G полосы (Рис. 128). Наличие графена, содержание которого, по данным элементного анализа, составляло  $0,182 \pm 0,012$  вес.%, проявляется в напряжениях в кристаллитах NiO, о чем свидетельствует сдвиг полосы  $590 \text{ см}^{-1}$  в область  $499 \text{ см}^{-1}$ . С растягивающими напряжениями, возможно, связано и то, что интенсивность полос второго порядка очень низкая. На дифрактограмме также отсутствуют рефлексы углерода, при этом присутствует фаза полностью восстановленного никеля (Рис. 129), которая на образование гибридной структуры не влияет. По методу Уильямсона-Холла [217] было исследовано влияние вкладов размерного эффекта и микродеформаций в уширение пиков на дифрактограмме (Рис. 130).

8. E.A. Trusova, **K.V. Kotsareva**, A.N. Kirichenko, S.S. Abramchuk, A.A. Ashmarin, Synthesis of graphene based nanocomposites by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // **Diamond & Related Materials**, *in press*. 2018.

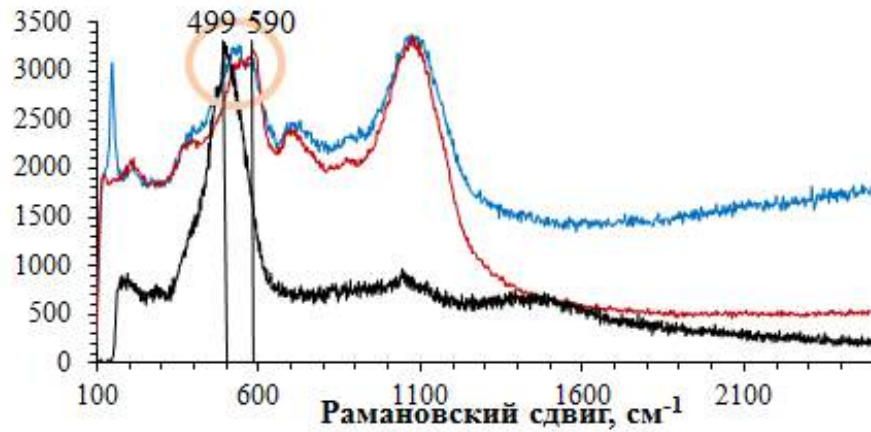


Рис. 128. КРС спектры композита графен-NiO, снятые в разных точках, при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм.

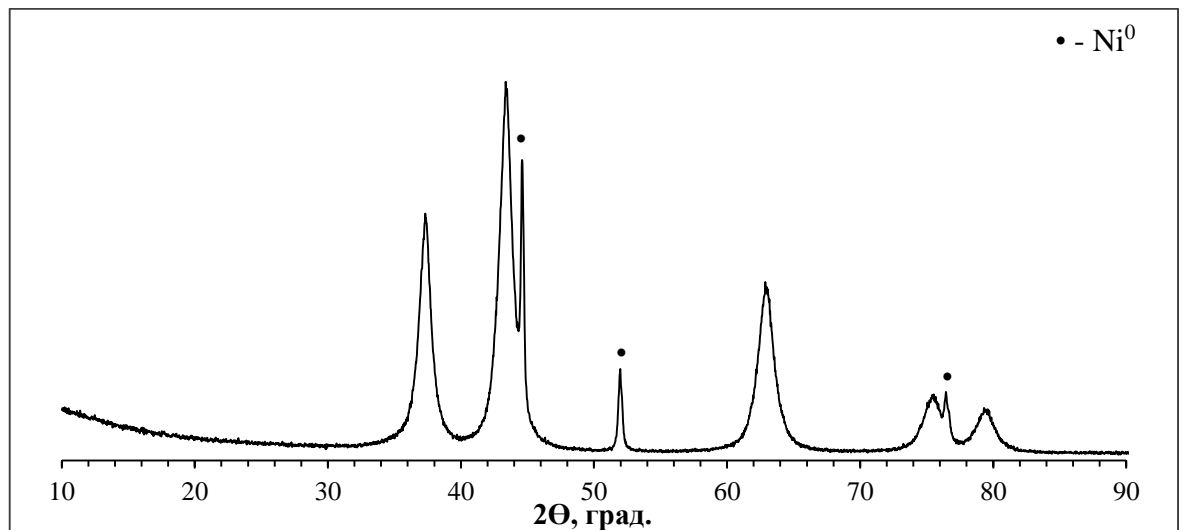


Рис. 129. Дифрактограмма (CuKα) композита графен-NiO

В случае NiO значительный вклад в уширение вносят микродеформации, что может быть вызвано влиянием графеновых листов, присутствовавших в реакционной среде при золе-, геле- и кристаллообразовании (Рис. 130а). Судя по графику Уильямсона-Холла для фазы Ni<sup>0</sup>, на уширение рефлексов Ni<sup>0</sup> влияет только размерный фактор (Рис. 130б). По-видимому, фаза Ni<sup>0</sup> не участвует в вандер-ваальсовом взаимодействии с графеновыми листами; и его кристаллизация происходит независимо от их присутствия.

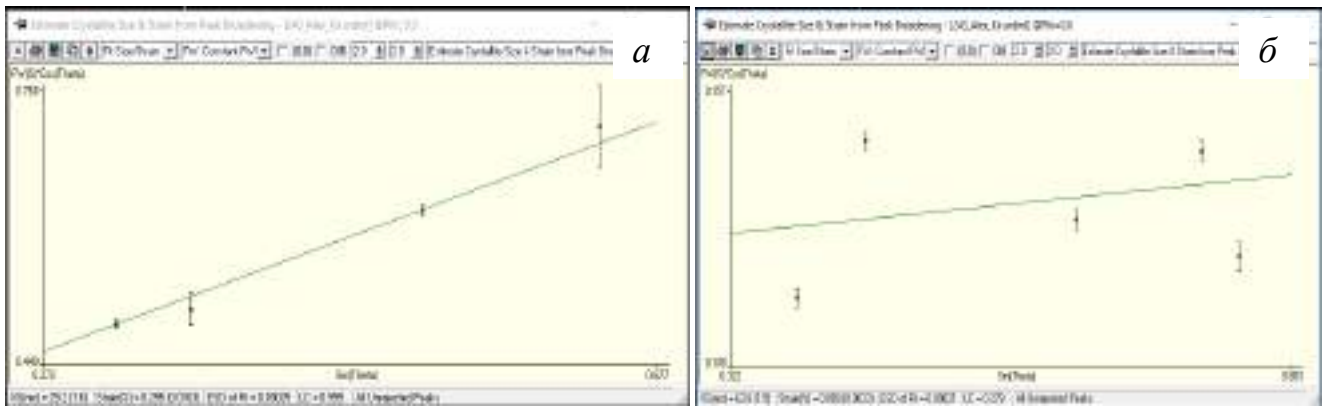


Рис. 130. Графики Уильямсона-Холла для наночастиц NiO (а) и Ni<sup>0</sup> (б) в гибридной структуре графен-NiO.

На Рис. 131 приведены данные ПЭМ для композита графен-NiO, анализ которых показывает, что он состоит из скопления кристаллитов оксида никеля с размерами 10-20 нм, которое «окутано» тонким полупрозрачным слоем графена. Можно различить несколько видов графеновых листов.

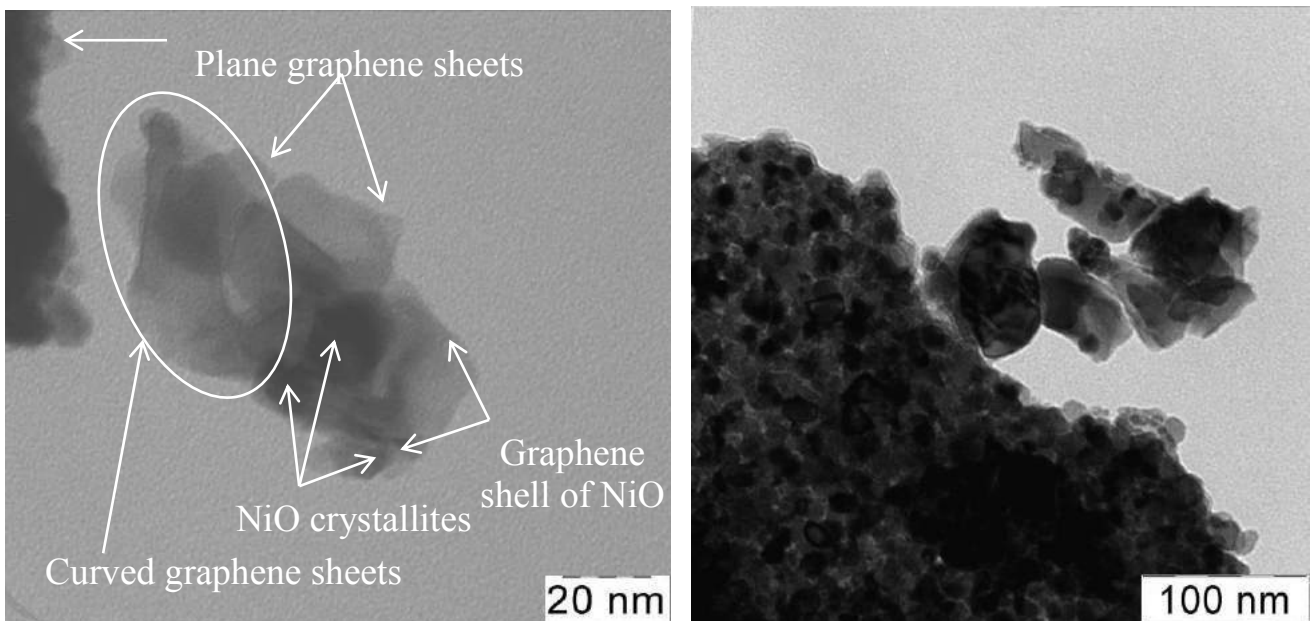


Рис. 131. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ нанопорошка, состоящего из гибридных наночастиц графен-NiO.

Первый – планарный графен толщиной ~1 нм, на котором кристаллиты NiO зафиксированы с обеих сторон. Второй – «curved graphene» с толщиной не более 1 нм, покрывающий весь агломерат. Третий тип, так называемый «shell graphene»,



повторяет форму кристаллитов оксида никеля, окутывая их как оболочка; он имеет толщину около 8 нм (Рис. 131).

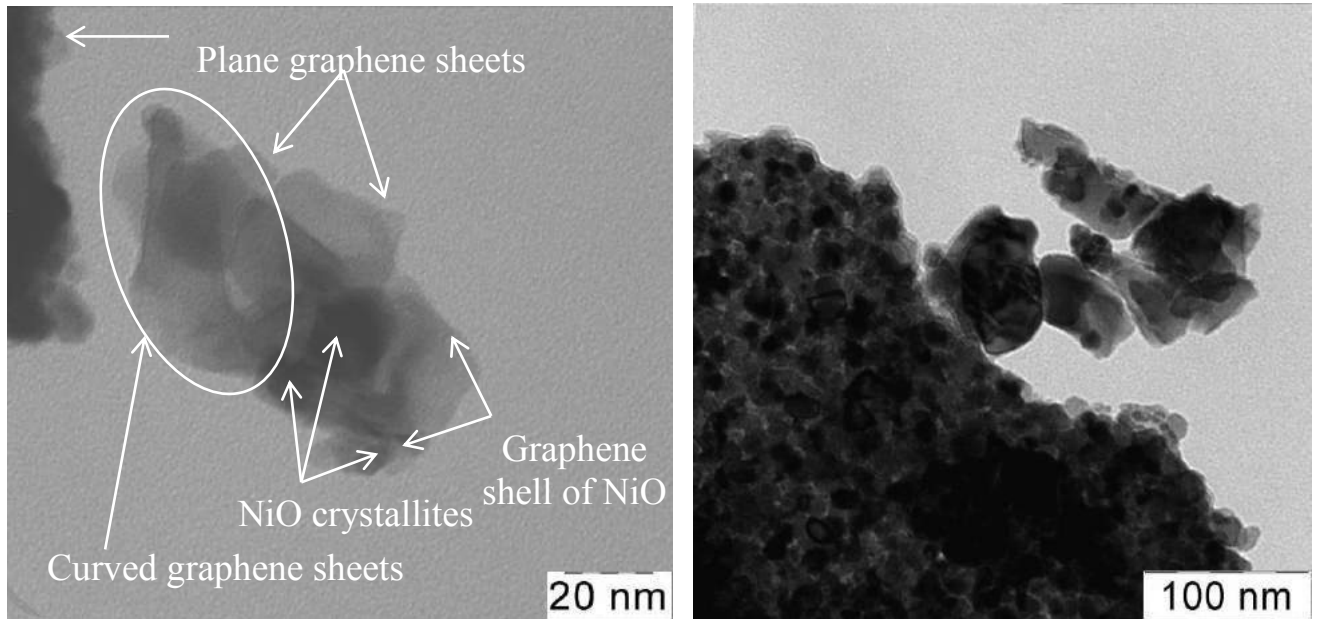


Рис. 131. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ нанопорошка, состоящего из гибридных наночастиц графен-NiO.

### 3.4.5. Графен-SiO<sub>2</sub>

Синтезирован нанопорошок композита графен-SiO<sub>2</sub> путем нанесения графена на прокаленный при 500°C оксид кремния с размером кристаллитов до 20 нм. На Рис. 132 *a* и *б* показано, что частицы оксида кремния покрыты слоем углерода, причем наличие муара на Рис. 132*в* указывает на то, что поверхность композитных наносистем формируется из тонких листов одно-двух-слойного графена. Электронная дифракция указывает на присутствие аморфного SiO<sub>2</sub> (Рис. 132*г*) и графеновых слоев со свойствами монослоя (Рис. 132*д*), а также наблюдаются участки многослойного графена (Рис. 132*е*).

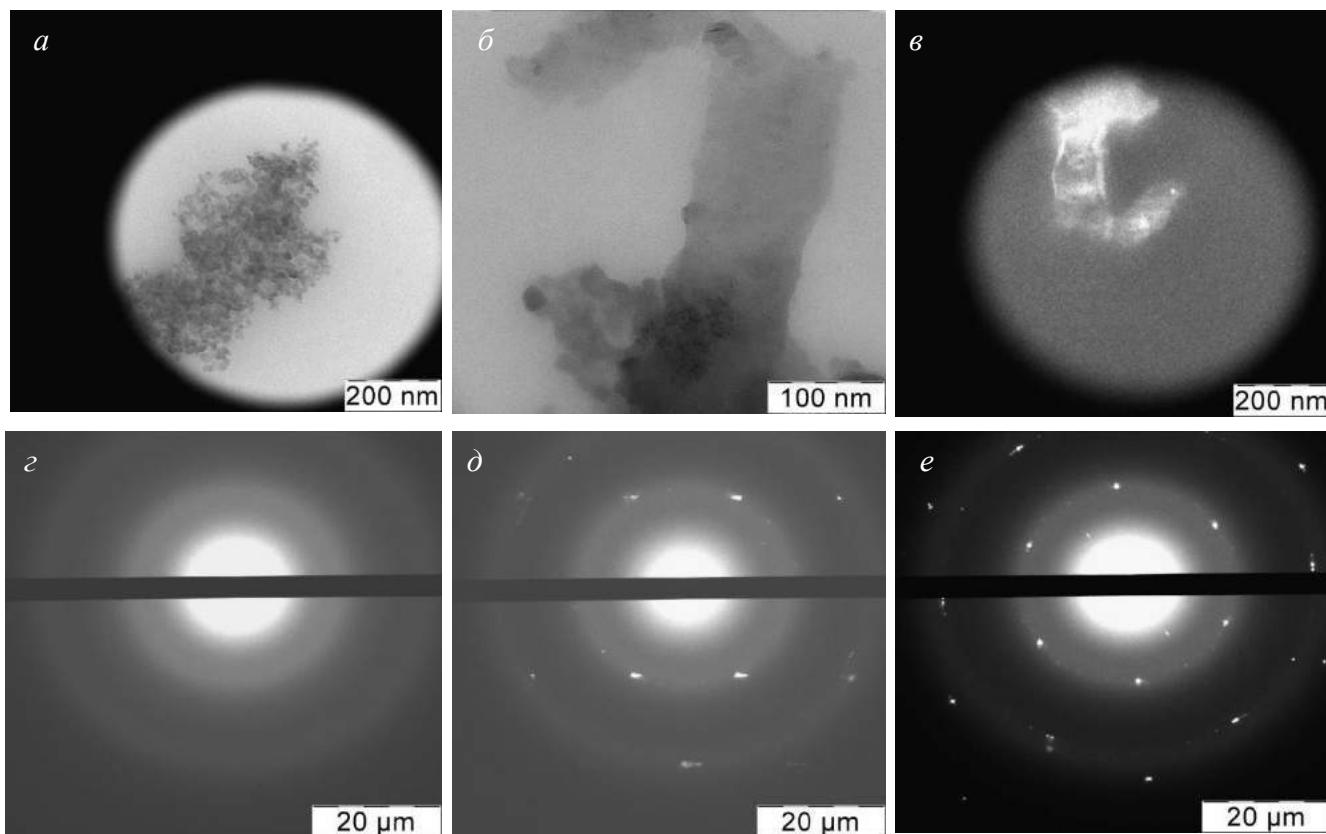


Рис. 132. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, нанопорошка  $\text{SiO}_2$  (*a*), гибридных наноструктур графен- $\text{SiO}_2$  в светлом (*б*) и темном поле (*в*) и дифракция электронов на них (*г*, *д*, *е*, соответственно).

Наличие двойных отражений  $\{0110\}$  и  $\{1010\}$  указывает на возникновение механических напряжений в листах графена и изменение в результате этого электронной плотности на их изгибах. Совокупность этих эффектов указывает на то, что рельеф композитных частиц влияет на локальную кривизну графенового покрытия и, следовательно,  $\text{SiO}_2$  и графен образуют единую структуру.

На Рис. 133 представлена схематично упаковка листов графена и частиц оксида кремния в гибриде, где графен играет роль текстурирующего компонента. В коллоиде листы графена действуют как матричные частицы и ориентируют наночастицы оксида кремния относительно друг друга, и, соответственно, самосборка последних проходит под контролем углеродной сетки.

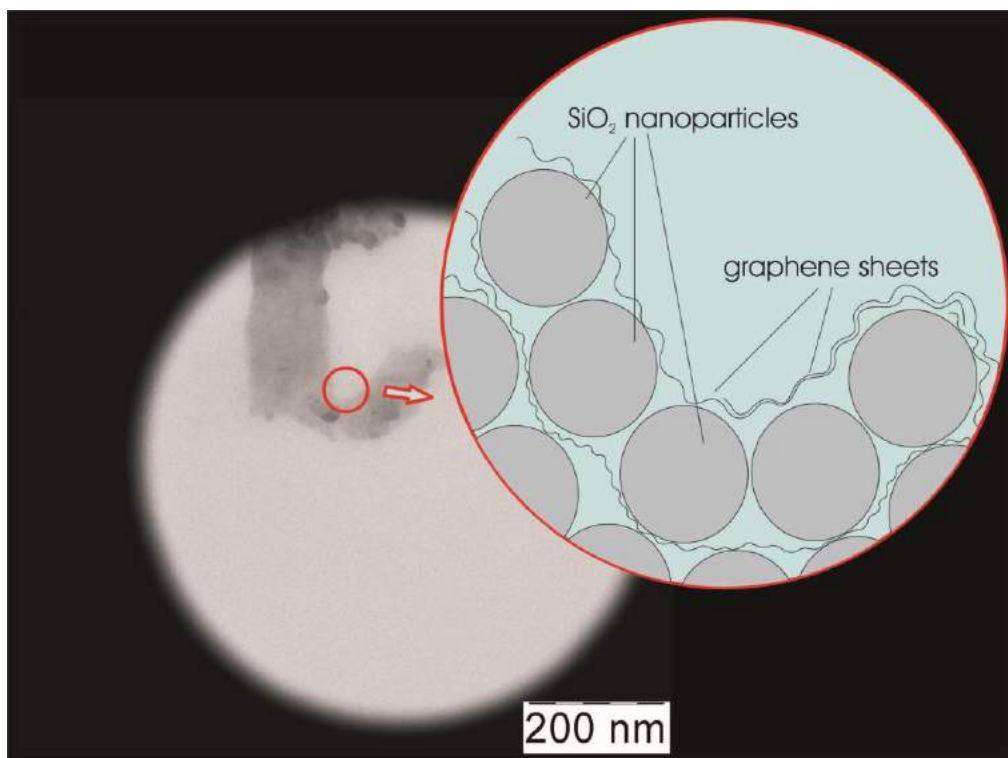


Рис. 133. ПЭМ микрофотография гибридной структуры графен-SiO<sub>2</sub> и схематичное представление упаковки слоев графена и частиц оксида кремния в ней (вставка).

#### 3.4.6. Схема формирования гибридных наноструктур

При соединении металл-содержащего золя и суспензии графена, содержащих в своем составе ДМОА для стабилизации коллоидов, при интенсивном перемешивании происходит слияние микрокапель ДМОА, внутри которых как в нанореакторе приходят во взаимодействие частицы золя и взвешенные листы графена. В подкисленной среде атом азота ДМОА протонируется, и в дальнейшем молекула ДМОА выступает в роли связующего звена между структурными элементами будущей гибридной структуры. А именно, четвертичный атом азота является центром присоединения частиц золя через анион-лигандное взаимодействие с ионом металла ( $Me^{n+}$ ). На Рис. 134 представлено схематически то, как протонированный атом азота ДМОА посредством кулоновского взаимодействия с  $sp^2$ -электронами графенового листа ориентируется над его поверхностью.

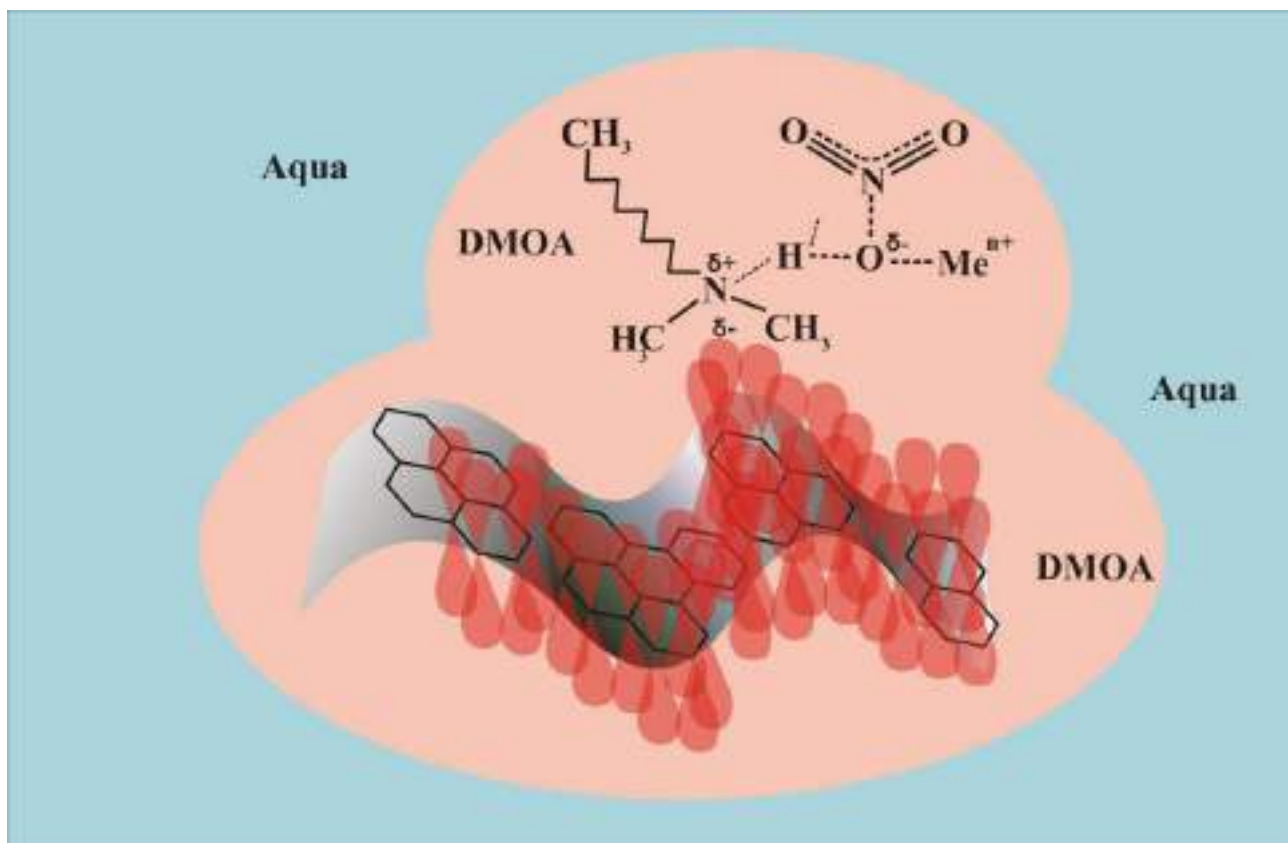


Рис. 134. Взаимодействие частицы золя через протонированный атом азота с  $sp^2$ -орбиталями углерода листа графена внутри микрокапли ДМОА в водной среде.

На следующем этапе в ходе гелеобразования формирование олигомерных цепочек происходило под влиянием стерического фактора и  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода графена. На Рис. 135 предложена схема образования гибридных наноструктур на основе графена и оксидов металлов. Образование 3D-олигомерного геля из синтезированного золя в присутствии ДМОА происходит под влиянием графеновых листов. Они упорядочивают частицы золя на своей поверхности за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия и направляют рост олигомерных цепей в геле при последующей термической обработке, и затем при кристаллизации металл-оксидной составляющей гибридной структуры. При этом ориентация образующихся кристаллитов на поверхности графеновых листов сохраняется по направлению цепей углеродных циклов в графене.

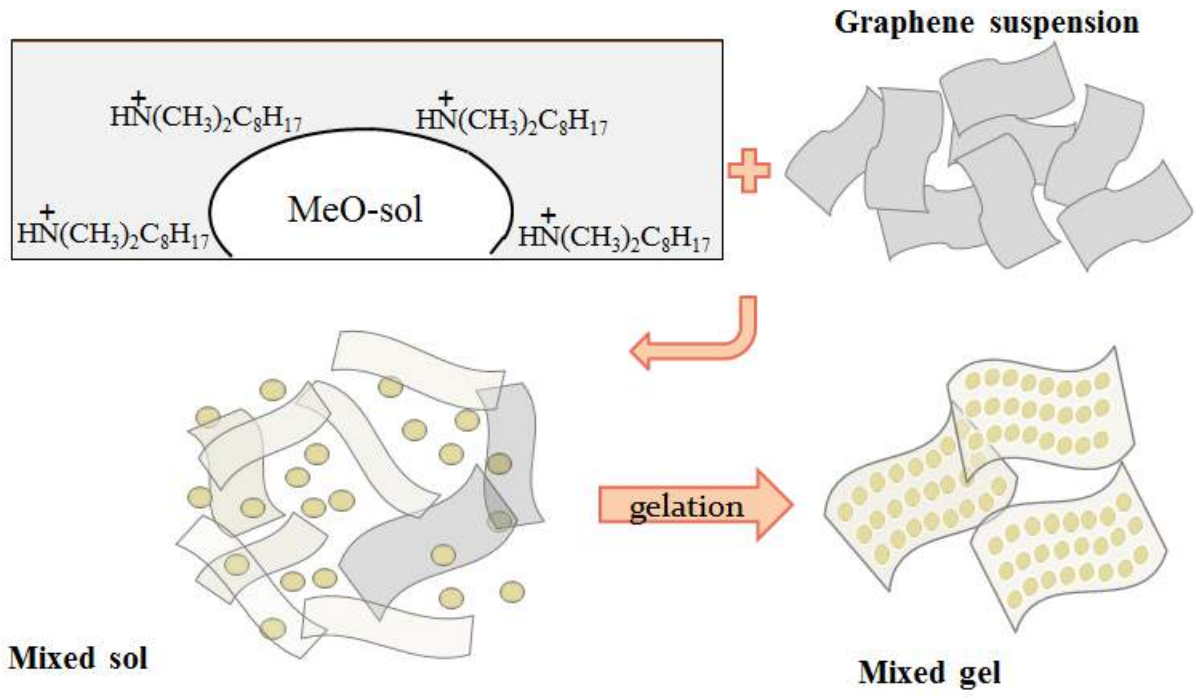


Рис. 135. Схема формирования гибридных наноструктур по предложенному способу, сочетающему золь-гель и сонохимический методы.

### 3.5. Перспективы практического использования полученных результатов <sup>9</sup>

Возможности практического использования полученных результатов в синтезе композитных наноструктурированных систем на основе оксидов кобальта, никеля и молибдена были продемонстрированы на примере катализаторов синтеза спиртов из СО и Н<sub>2</sub>. Для получения серии модельных каталитических систем использованы разработанные подходы при использовании в качестве мезопористого носителя полученных ранее Е.А. Трусовой мезопористых Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ti<sub>0.03</sub>Si<sub>0.97</sub>O<sub>2</sub> (Na- и H-формы), прокаленных при 500°C [200]. В одном случае каталитически активная фаза (СоО, МоО<sub>3</sub>) была инкорпорирована в поровое пространство носителя с использованием (смешанного) золя. Для сравнения эти же нанопорошки были использованы для получения каталитических систем путем нанесения на них прокаленных оксидов Со, Ni и Мо из наносuspension (Рис. 1 и 2 Приложения 2).

Полученные системы были охарактеризованы с использованием комплекса инструментальных методов: рентгеновской дифракции, ПЭМ, СЭМ и адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> (Рис. 3-10 Приложения 2). Все катализаторы имели мезопористую структуру со средним размером пор 3-22 нм и удельную поверхность 6-16 м<sup>2</sup>/г.

Рентгеновская дифракция подтвердила, что каталитически-активная фаза во всех случаях была инкорпорирована в пористое пространство носителя (Рис. 3 Приложения 2). Содержание каталитической фазы, по данным рентгеновской дифракции, составляло 16-22 вес.%; и она была равномерно распределена в объеме системы (Таблица 1 Приложения 2).

Тестирование полученных систем в синтезе спиртов из СО и Н<sub>2</sub> проводили с использованием предварительного *in situ* сульфирования катализаторов. Было

9. 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 СоМо-катализаторах, промотированных калием. **Кинетика и катализ**, 2013, том 54, № 2, с. 1–10.

(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**, Vol. 54, No. 2, 2013, pp. 243-252.)

показано, что все они являются низкотемпературными катализаторами, так как их максимальная активность наблюдалась в интервале температур 300-340°C. Селективность по жидким продуктам (спирты C<sub>1-4</sub>) в этом интервале на различных катализаторах достигала 40-83% (Рис. 5 Приложения 3). При этом преобладали этанол, до 95 об.% (Таблица 2 Приложения 3), или этанол-метанольный продукт, до 79 об.% (Таблица 1 Приложения 3).

Таким образом, было показано, что использование на практике полученных результатов и установленных закономерностей формирования композитных наноструктур позволяет реализовать молекулярный дизайн мезопористых каталитических систем.

## 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  $\text{MoO}_3$ , образованные листами толщиной до 2,5 нм при использовании АсАс в качестве комплексообразователя.
3. Впервые при ультразвуковой эксфолиации использована эмульсия ДМОА-вода ( $\text{pH}=3$ ) для фиксации на границе раздела фаз графеновых листов, не содержащих кислород-содержащих 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 связи металл-углерод. Показано, что разработанные гибридные наноструктуры являются ван-дер-ваальсовыми системами.
5. Установлено, что в композитных и гибридных частицах, полученных из смешанных золь или смеси золь и графеновой суспензии, соответственно, дисперсность кристаллитов оксидов металлов в 3-10 раз выше, чем при синтезе индивидуальных оксидов в тех же условиях зольобразования.
6. Установлено, что при синтезе предложенным комбинированным способом графеновые листы играют двоякую роль: структурообразующего агента (темплата) в ходе гелеобразования и текстурирующего компонента при последующем формировании гибридных наноструктур.



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1) G.L. Hornyak, H.F. Tibbals, J. Dutta, John J. Moore: Introduction to Nanoscience and Nanotechnology, CRC Press, 2005, 1640 p.
- 2) П. Булер, Нанотермодинамика. Санкт-Петербург, Янус, 2004, 172 с.
- 3) G.M. Chow, Nanostructured Materials Science and Technology, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 1998, 50, pp. 31-45.
- 4) L. Xiang, X.Y. Deng, Y. Jin, Experimental study on synthesis of NiO nano-particles // Scripta Materialia, 47, 2002, pp. 219-224.
- 5) B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski, and I. Grozdanov, A solution growth route to nanocrystalline Nickel oxide thin films // Applied Surface Science, 165, 2000, pp. 271-278.
- 6) В.Н. Пармон, В.К. Дуплякин, Отечественная нефтеперерабатывающая промышленность сквозь призму катализа. Состояние и проблемы // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности, № 2, 2003, с. 3-10.
- 7) Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин, Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М: Техника, 2001, 384 с.
- 8) P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, Electrochromism and Electrochromic Devices, Gardners Books, 2009, 504 p.
- 9) C. Xu, K. Hong, Sh. Liu, G. Wang, X. Zhao, A novel wet chemical route to NiO nanowires // Journal of Crystal Growth, 255, 2003, pp. 308-312.
- 10) G.A. Mansoori, Principles of nanotechnology - Molecular-Based Study of Condensed Matter in Small Systems: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005, 329 p.
- 11) Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин, И.К. Моисеев, Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Рос. хим. ж., ЛП, № 4, 2008, с.41-52.
- 12) X. Xie, W. Shen, Morphology control of cobalt oxide nanocrystals for promoting their catalytic performance // Nanoscale, 1, 2009, pp. 50–60.
- 13) P.A. Chernavskii, G.V. Pankina, A.S. Lermontov, V.V. Lunin, Size distribution of cobalt particles in catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis // Kinetics and Catalysis, 44, 2003, pp. 657–661.

- 14) C.S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, T. Hirayama, Electrical conductivity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films prepared by chemical vapour deposition // *Mater. Chem. Phys.* 53, 1998, pp. 225-230.
- 15) S.G. Kandalkar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.H. Han, Preparation of Cobalt Oxide Thin Films and Its Use in Supercapacitor Application // *Applied Surface Science*, 254, 17, 2008, pp. 5540-5544.
- 16) M.J. Deng, F.L. Huang, I.W. Sun, W.T. Tsai, J.K. Chang, An entirely electrochemical preparation of a nano-structured cobalt oxide electrode with superior redox activity // *Nanotechnology*, 20, 17, 2009, 175602.
- 17) W.Y. Li, L.N. Xu, J. Chen,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors // *Advanced Functional Materials*, 15, No. 5, 2005, pp. 851-857.
- 18) H. Qiao, L. Xiao, Z. Zheng, H. Liu, F. Jia, L. Zhang, One-pot synthesis of  $\text{CoO/C}$  hybrid microspheres as anode materials for lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*, 185, 1, 2008, pp. 486-491.
- 19) V. Musat, E. Fortunato, A.M. Botelho do Rego, R. Monteiro, Sol-gel cobalt oxide-silica nanocomposite thin films for gas sensing applications // *Thin Solid Films*, 516, 2008, pp. 1499-1502.
- 20) J. Wollensteina, M. Burgmairb, G. Pleschera, T. Sulimab, J. Hildenbranda, H. Bottnera, I. Eisele, Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures // *Sensors and Actuators B*, 93, 2003, pp. 442-448.
- 21) H. Yoshikawa, K. Hayashida, Y. Kozuka, A. Horiguchi, K. Awaga, S. Bandow, S. Iijima, Preparation and magnetic properties of hollow nano-spheres of cobalt and cobalt oxide: Drastic cooling-field effects on remnant magnetization of antiferromagnet // *Appl. Phys. Lett.*, 85, 2004, pp. 5287-5289.
- 22) A. Kodge, A. Lagashetty, Nano Sized Cobalt Oxide as Adsorbent for  $\text{Pb(II)}$  Ions // *Journal of Advanced Chemical Sciences*, 2, 2, 2016, pp. 248-250.
- 23) T. Maruyama, S. Arai, Electrochromic Properties of Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition // *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1996, pp. 1383-1386.
- 24) J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, Dye-Sensitized Nanostructured p-Type Nickel Oxide Film as a Photocathode for a Solar Cell // *J. Phys. Chem. B*, 103, 42, 1999, pp. 8940-8943.

- 25) I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess, S. Hascik, V. Rehacek, Preparation of nickel oxide thin films for gas sensors applications // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 57, 1999, pp. 147-152.
- 26) И.М. Антропов, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов, Адсорбционная чувствительность нанокompозита „пористый кремний-никель“ к метану // *Письма в ЖТФ*, 37, № 5, 2011, с.43-48.
- 27) S.M.A. Shibli, K.S. Veenukumari, N.D. Suma, Nano nickel oxide/nickel incorporated nickel composite coating for sensing and estimation of acetylcholine // *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2006, pp. 633-638.
- 28) Y. Mu, D. Jia, Y. He, Y. Miao, H.L. Wu, Nano nickel oxide modified non-enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential // *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 6, 2011, pp. 2948-2952.
- 29) Z. Jiao, M. Wu, Z. Qin, H. Xu, The electrochromic characteristics of sol-gel-prepared NiO thin film // *Nanotechnology*, 14, 2003, pp. 458-461.
- 30) Б.Л. Кузин, С.М. Береснев, Д.А. Осинкин, Н.М. Богданович, Ю.А. Котов, А.В. Багазеев, Никель - керметные электроды для высокотемпературных электрохимических устройств, изготовленные с использованием наноматериалов // *Электрохимия*, 46, № 3, 2010, с. 291-297.
- 31) Y.J. Mai, S.J. Shi, D. Zhang, Y. Lu, C.D. Gu, J.P. Tu NiO-graphene hybrid as an anode material for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*, 204, 2012, pp. 155-161.
- 32) X. Sun, G. Wang, J.Y. Hwang, J. Lian, Porous nickel oxide nano-sheets for high performance pseudocapacitance materials // *J. Mater. Chem.*, 21, 2011, pp. 16581-16588.
- 33) Y. Ichiyanagi, N. Wakabayashi, J. Yamazakia, S. Yamada, Y. Kimishimaa, E. Komatsub, H. Tajim, Magnetic properties of NiO nanoparticles // *Physica B*, 329-333, 2003, pp. 862-863.
- 34) M.R. Kalaie, A.A. Youzbashi, M.A. Meshkot, F. Hosseini-Nasab, Preparation and characterization of superparamagnetic nickel oxide particles by chemical route // *Applied Nanoscience*, 6, 6, 2016, pp. 789-795.
- 35) C.L. Carnes, K.J. Klabunde. The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 194, 2003, pp. 227-236.

- 36) S.R. Kirumakki, B.G. Shpeizer, G. Vidya Sagar, K.V.R. Chary, A. Clearfield, Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: structure-activity correlation // *J. Catal.*, 242, 2006, pp. 319-331.
- 37) Y. Nitta, F. Sekine, J. Sasaki, T. Imanaka, S. Teranishi, Conversion dependence of nantioselective hydrogenation of methyl acetoacetate with modified Ni-SiO<sub>2</sub> catalyst // *J. Catal.*, 79, 1, 1983, pp. 211–214.
- 38) Q. Fan, Y. Liu, Y. Zheng, W. Yan, Preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst in ionic liquids for hydrogenation // *Front. Chem. Eng. China*, 2, 2008, pp. 63-68.
- 39) Y. Matsumura, T. Nakamori, Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature // *Appl. Catal. A: Gen.*, 258, 2004, pp. 107-114.
- 40) A.M. Mahmoud, F.A. Ibrahim, S.A. Shaban. N.A. Youssef, Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods // *Egyptian Journal of Petroleum*, 24, 2015, pp. 27-35.
- 41) K. Fominykh, J.M. Feckl, J. Sicklinger, M. Döblinger, S. Böcklein, J. Ziegler, L. Peter, J. Rathousky, E.W. Scheidt, T. Bein, D. Fattakhova-Rohlfing, Ultrasmall Dispersible Crystalline Nickel Oxide Nanoparticles as High-Performance Catalysts for Electrochemical Water Splitting // *Advanced Functional Materials*, 24, 21, 2014, pp. 3123-3129.
- 42) B.A. Nail, J.M. Fields, J. Zhao, J. Wang, M.J. Greaney, R.L. Brutchey, F.E. Osterloh, Nickel Oxide Particles Catalyze Photochemical Hydrogen Evolution from Water—Nanoscaling Promotes P-Type Character and Minority Carrier Extraction // *ACS Nano*, 9, 5, 2015, pp 5135-5142.
- 43) W. Piechocki, G. Gryglewicz, S. Gryglewicz, Hydrodechlorination of DDT and chloroalkanes over carbon-supported Ni–Mo catalyst // *Journal of Hazardous Materials*, 163, 2009, pp. 1397-1402.
- 44) С.А. Ахметов, Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа, М.: Химия, 2005, 736 с.
- 45) T. Kamegawa, R. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, Characterization of Mo/SiO<sub>2</sub> and Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their photocatalytic reactivity for the selective oxidation of CO with O<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub>. 11th International Symposium on Hybrid Nano Materials

toward Future Industries. Nagaoka, Japan. 3-5 February 2006.

46. В.С. Бобров, О.Е. Гадалова, Н.В. Жалыбина, В.В. Скудин, Анализ структуры селективного слоя молибден-керамических мембран // Серия. Критические технологии. Мембраны, 16, 2002, с.17-20.

47) G. Song, J. Hao, C. Liang, T. Liu, M. Gao, L. Cheng, J. Hu, Z. Liu, Degradable Molybdenum Oxide Nanosheets with Rapid Clearance and Efficient Tumor Homing Capabilities as a Therapeutic Nanoplatfrom // *Angewandte Chemie*, 55, 6, 2016, pp. 2122-2126.

48) T.A. Tran, K. Krishnamoorthy, Y.W. Song, S.K. Cho, J. Kim, Toxicity of Nano Molybdenum Trioxide toward Invasive Breast Cancer Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 4, 2014, pp. 2980-2986.

49) R. Ragg, F. Natalio, M.N. Tahir, H. Janssen, A. Kashyap, D. Strand, S. Strand, W. Tremel, Molybdenum Trioxide Nanoparticles with Intrinsic Sulfite Oxidase Activity // *ACS Nano*, 8, 5, 2014, pp. 5182-5189.

50) K. Krishnamoorthy, M. Premanathan, M. Veerapandian, S.J. Kim, Nanostructured molybdenum oxide-based antibacterial paint: effective growth inhibition of various pathogenic bacteria // *Nanotechnology*, 25, 31, 2014, 315101.

51) A.C. Dillon, A.H. Mahan, R. Deshpande, P.A. Parilla, K.M. Jones, S-H. Lee, Metal oxide nano-particles for improved electrochromic and lithium-ion battery technologies // *Thin Solid Films*, 516, 2008, pp. 794-797.

52) T.M. McEvoy, K.J. Stevenson, Electrochemical Preparation of Molybdenum Trioxide Thin Films: Effect of Sintering on Electrochromic and Electroinsertion Properties // *Langmuir*, 19, 10, 2003, pp 4316-4326.

53) W.S. Kim, H.C. Kim, S.H. Hong, Gas sensing properties of MoO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by solvothermal method // *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 5, 2010, pp 1889-1896.

54) A.M. Taurino, A. Forleo, L. Francioso, P. Siciliano, M. Stalder, R. Nesper, Synthesis, electrical characterization, and gas sensing properties of molybdenum oxide nanorods // *Appl. Phys. Lett.*, 88, 2006, 152111.

- 55) S.H. Lee, Y.H. Kim, R. Deshpande, P.A. Parilla, E. Whitney, D.T. Gillaspie, K. M. Jones, A.H. Mahan, S. Zhang, A.C. Dillon, Reversible Lithium-Ion Insertion in Molybdenum Oxide Nanoparticles // *Advanced materials*, 20, 19, 2008, pp. 3627-3632.
- 56) B. Han, K.H. Lee, Y.W. Lee, S.J. Kim, H.C. Park, B.M. Hwang, D.H. Kwak, K.W. Park, MoO<sub>3</sub> Nanostructured Electrodes Prepared via Hydrothermal Process for Lithium Ion Batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 2015, pp. 4232- 4240.
- 57) Л.Н. Бугерко, С.П. Говорина, Т.Ю. Кожухова, Т.М. Заиконникова. Особенности взаимодействия наноразмерных пленок WO<sub>3</sub> с аммиаком // *Известия высших научных заведения. Физика*, № ½, 2011, с. 97-102.
- 58) E.K. Heidari, E. Marzbanrad, C. Zamani, B. Raissi. Nanocasting Synthesis of Ultrafine WO<sub>3</sub> Nanoparticles for Gas Sensing Applications // *Nanoscale Res Lett*, 5, 2010, pp. 370-373.
- 59) J.L. Solis, S. Saukko, L.B. Kish, C.G. Granqvist, V. Lantto. Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H<sub>2</sub>S at room temperature // *Sensors and Actuators B*, 77, 2001, pp. 316-321.
- 60) D. Li, G. Wu, G. Gao, J. Shen, F. Huang, Ultrafast coloring-bleaching performance of nanoporous WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> gasochromic films doped with Pd catalyst // *ACS Appl Mater Interfaces*, 3, 2011, pp. 4573-4579.
- 61) A.J. More, R.S. Patil, D.S. Dalavi, S.S. Mali, C.K. Hong, M.G. Gang, J.H. Kim, P.S. Patil, Electrodeposition of nano-granular tungsten oxide thin films for smart window application // *Materials Letters*, 134, 2014, pp. 298-301.
- 62) В.В. Абрамова, А.С. Синицкий, Т.В. Лаптинская, А.Г. Вересов, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков, Нанопористые электрохромные покрытия на основе оксида вольфрама // *Доклады Академии наук*, 407, №1, 2006, с. 44-48.
- 63) A. Srinivasan, M. Miyauchi, Chemically stable WO<sub>3</sub> based thin-film for visible-light induced oxidation and superhydrophilicity // *J Phys Chem C.*, 116, 2012, pp. 15421-15426.
- 64) C.A. Bigozzi, S. Caramori, V. Cristino, R. Argazzi, L. Meda, A. Tacca, Nanostructured photoelectrodes based on WO<sub>3</sub>: applications to photooxidation of aqueous electrolytes // *Chem. Soc. Rev.*, 42, 2013, pp. 2228-2246.

- 65) X. Liu, F. Wang, Q. Wang, Nanostructure-based  $\text{WO}_3$  photoanodes for photoelectrochemical watersplitting // *Phys Chem Chem Phys*, 14, 2012, pp. 7894-7911.
- 66) Л.И. Степанова, Т.И. Бодрых, О.Г. Пуровская, Т.В. Свиридова. Функциональные наноструктурированные пленочные покрытия, содержащие W, Mo и/или их оксиды // *Нанотехника*, 2, 2005, с. 54-59.
- 67) R.G. Sarawadekar, J.P. Agrawal, Nanomaterials in Pyrotechnics // *Defence Science Journal*, 58, 4, 2008, pp. 486-495.
- 68) M. Salavati-Niasari, N. Mir, F.Davar, Synthesis and characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods by thermal decomposition of cobaltoxalate // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 2009, pp. 847-852.
- 69) W.S. Seo, J.H. Shim, S.J. Oh, E.K. Lee, N. H. Hur, J.T. Park, Phase- and Size-Controlled Synthesis of Hexagonal and Cubic CoO Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 17, 2005, pp. 6188-6189.
- 70) K. Sinko, G. Szabo, M. Zrinyi, Liquid-Phase Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 5, 2011, pp.4127-4135.
- 71) L. Armelao, D. Barreca, S. Gross, A. Martucci, M. Tieto, E. Tondello. Cobalt oxide-based films: sol-gel synthesis and characterization // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295, 2001, pp.477-482.
- 72) Q. Yuanchun, Z. Yanbao, W. Zhishen, Preparation of cobalt oxide nanoparticles and cobalt powders by solvothermal process and their characterization // *Materials Chemistry and Physics*, 110, 2008, pp. 457-462.
- 73) M.Y. Nassar, I.S. Ahmed, Template-free hydrothermal derived cobalt oxide nanopowders: Synthesis, characterization, and removal of organic dyes // *Materials Research Bulletin*, 47, 2012, pp. 2638-2645.
- 74) M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, A.N. Hansson, S. Linderoth, A. Figueras,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  protective coatings prepared by Pulsed Injection Metal Organic Chemical Vapour Deposition // *Thin Solid Films*, 473, 2005, pp. 98-103.
- 75) Y. Zhan, C. Zheng, Y. Liu, G. Wang. Synthesis of NiO nanowires by an oxidation route // *Materials Letters*, 57, 2003, pp. 3265-3268.

- 76) N. Dharmaraj, P. Prabu, S. Nagarajan, C.H. Kim, J.H. Park, H.Y. Kim, Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor // *Materials Science and Engineering B*, 128, 2006, pp. 111–114.
- 77) X.Y. Deng, Z. Chen, Preparation of nano-NiO by ammonia precipitation and reaction in solution and competitive balance // *Materials Letters*, 58, 2004, pp. 276-280.
- 78) S. Thota, J. Kumar, Sol–gel synthesis and anomalous magnetic behavior of NiO nanoparticles // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 2007, pp. 1951-1964.
- 79) E.R. Beacha, K. Shqau, S.E. Brown, S.J. Rozeveld, P.A. Morris, Solvothermal synthesis of crystalline nickel oxide nanoparticles // *Materials Chemistry and Physics*, 115, 2009, pp. 371-377.
- 80) A. Santhoshkumar, H.P. Kavitha, R. Suresh, Hydrothermal Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of NiO Nanoparticles // *Journal of Advanced Chemical Sciences*, 2, 2, 2016, pp. 230-232.
- 81) S.Z. Khan, Y. Yuan, A. Abdolvand, M. Schmidt, P. Crouse, L. Li, Z. Liu, M. Sharp, K. G. Watkins, Generation and characterization of NiO nanoparticles by continuous wave fiber laser ablation in liquid // *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 6, 2009, pp. 1421-1427.
- 82) M. A. Shah, A Versatile, Route for the Synthesis of Nickel Oxide Nanostructures Without Organics at Low Temperature // *Nanoscale Res Lett*, 3, 2008, pp. 255-259.
- 83) Z. Peng. Preparation and Characterization and Reducing Properties of MoO<sub>3</sub> Nanofibers // *Nanofibers – Production, Properties and Functional Applications*, Chapter 7, pp.135-152.
- 84) T.H. Chiang, H.C. Yeh, The Synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> by Ethylene Glycol // *Materials*, 6, 2013, pp. 4609-4625.
- 85) Z. Chang, Z. Song, G. Liu, J.A. Rodriguez, J. Hrbek. Synthesis, electronic and chemical properties of MoO<sub>x</sub> clusters on Au(111) // *Surface Science*, 512, 2002, pp. 353-360.
- 86) D. Parviz, M. Kazemeini, A. M. Rashidi, J.Jozani, Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub> nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control // *J Nanopart Res*, 12, 2010, pp. 1509-1521.



- 87) T. Siciliano, A. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, M. Tepore, Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique // *Materials Chemistry and Physics*, 114, 2009, pp. 687-691.
- 88) Y. Zhao, J. Liu, Y. Zhou, Z. Zhang, Y. Xu, H. Naramoto, S. Yamamoto, Preparation of MoO<sub>3</sub> nanostructures and their optical properties // *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, 2003, pp. 547-552.
- 89) N.A. Dhas, A. Gedanken, Characterization of Sonochemically Prepared Unsupported and Silica-Supported Nanostructured Pentavalent Molybdenum Oxide // *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, pp. 9495-9503.
- 90) N.N. Mallikarjuna, A. Venkataraman, Synthesis of Molybdenum Oxide by Thermal Decomposition of Molybdenum Acetylacetonate Sol-Gel // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 68, 2002, pp. 901-907.
- 91) S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method // *Ceramics International*, 33, 2007, pp. 931-936.
- 92) X. P. Wang, B. Q. Yang, H. X. Zhang, P. X. Feng, Tungsten Oxide Nanorods Array and Nanobundle Prepared by Using Chemical Vapor Deposition Technique // *Nanoscale Res Lett*, 2, 2007, pp. 405-409.
- 93) Y. Han, T. Qiu, T. Song, Preparation of Ultrafine Tungsten Powder by Sol-Gel Method // *J. Mater. Sci. Technol.*, 24, 5, 2008, pp. 816-818.
- 94) H. Kominami, K. Yabutani, T. Yamamoto, Y. Kera, B. Ohtani, Synthesis of highly active tungsten(VI) oxide photocatalysts for oxygen evolution by hydrothermal treatment of aqueous tungstic acid solutions // *J. Mater. Chem.*, 11, 2001, pp. 3222-3227.
- 95) K. Hong, M. Xie, H. Wu, Tungsten oxide nanowires synthesized by a catalyst-free method at low temperature // *Nanotechnology*, 17, 2006, pp. 4830-4833.
- 96) R. Sivakumar, R. Gopalakrishnan, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, Preparation and characterization of electron beam evaporated WO<sub>3</sub> thin films // *Optical Materials*, 29, 2007, pp. 679-687.
- 97) K.J. Lethy, D. Beena, R.V. Kumar, V.P.M. Pillai, V. Ganesan, V. Sathe, D.M. Phase, Bandgap renormalization in titania modified nanostructured tungsten oxide thin

- films prepared by pulsed laser deposition technique for solar cell applications // J. Appl. Phys. 104, 2008, 033515-12
- 98) T. Pauporte, Simplified Method for  $\text{WO}_3$  Electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society, 149, 11, 2002, pp. 539-545.
- 99) M. Sun, N. Xu, Y.W. Cao, J.N. Yao, E.G. Wang, Nanocrystalline tungsten oxide thin film: Preparation, microstructure, and photochromic behavior// J. Mater. Res., 15, 4, pp. 927-933.
- 100) К.С. Новосёлов, Графен: материалы Флатландии // Успехи физических наук, Том 181, № 12, 2010, с. 1299-1311
- 101) С.П. Губин, С.В. Ткачев, Графен и родственные наноформы углерода, М: Книжный дом «Либриком», 2012, 104 с.
- 102) S.K. Pati, T. Enoki, C.N.R. Rao, Graphene and Its Fascinating Attributes, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011, 270 p.
- 103) А.Г. Алексенко, Графен, Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2014, 167 с.
- 104) P.R. Wallace, The Band Theory of Graphite // Phys. Rev., 71, 1947, pp. 622-634.
- 105) P. Avouris, Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices // Nano Lett., 10, 2010, pp. 4285-4294.
- 106) A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene // Nature materials Vol 6, 2007, pp. 183-191.
- 107) K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene // Science, 315, 2007, pp. 1379.
- 108) M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A. K. Geim, Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene // Nature physics, 2, 2006, pp. 620-625.
- 109) A.V. Shytov, M.I. Katsnelson, L.S. Levitov, Atomic Collapse and Quasi-Rydberg States in Graphene // Phys. Rev. Lett., 99, 2007, 246802.
- 110) R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene // Science, 320, 2008, pp.1308.

- 111) H. Dahal, Y.N. Joglekar, K. Bedell, A.V. Balatsky. Absence of Wigner crystallization in graphene // *Phys. Rev. B*, 74, 23, 2006, 233405.
- 112) J.E. Drut, T.A. Lähdde. Is graphene in vacuum an insulator? // *Phys. Rev. Lett.*, 102, 2, 2009, 026802.
- 113) A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene // *Nano Lett.*, 8, 3, 2008, pp. 902-907.
- 114) J.S. Bunch, A. M. van der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, Electromechanical Resonators from Graphene Sheets // *Science*, 315, 2007, pp. 490-493.
- 115) Е.Д. Грайфер, В.Г. Макотченко, А.С. Назаров, С.Д. Ким, В.Е. Федоров, Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // *Успехи химии*, 80, 8, 2011, с. 784-804.
- 116) С.В. Ткачев, Е.Ю. Буслаева, А.В. Наумкин, С.Л. Котова, И.В. Лауре, С.П. Губин, Графен, полученный восстановлением оксида графена. // *Неорганические материалы*, 48. № 8, 2012, с. 909-915.
- 117) D. Pandey, R. Reifenger, R. Piner, Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets // *Surface Science*, 602, 2008, pp. 1607-1613.
- 118) H K Jeong, M H Jin, K P So, S C Lim, Y H Lee, Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 2009, 065418.
- 119) S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide // *Carbon*, 50, 2012, pp. 3210-3228.
- 120) E.F. Sheka, E.A. Golubev, Technical Graphene (Reduced Graphene Oxide) and Its Natural Analog (Shungite) // *Technical Physics*, 61, 7, 2016, pp. 1032-1038.
- 121) E.O. Pentsak, A.S. Kashin, M.V. Polynski, K.O. Kvashnina, P. Glatzelc, V.P. Ananikov, Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems // *Chemical Science*, 6, 2015, pp. 3302-3313.
- 122) А. Гейм, Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену // *Успехи физических наук*, 181, № 12, 2011, с. 1284-1298.

- 123) A.V. Melezhib, V.F. Pershin, N.R. Memetov, A.G. Tkachev, Mechanochemical Synthesis of Graphene Nanoplatelets from Expanded Graphite Compound // *Nanotechnologies in Russia*, 11, 7-8, 2016, pp. 421-429.
- 124) И.В. Антонова, С.В. Голод, Р.А. Соотс, А.И. Комонов, В.А. Селезнев, М.А. Сергеев, В.А. Володин, В.Я. Принц, Сравнение разных способов переноса графена и мультиграфена, выращенных методом химического газофазного осаждения, на изолирующую подложку SiO<sub>2</sub>/Si // *Физика и техника полупроводников*, 48, 6, 2014, с. 827-832.
- 125) V.M. Samoilov, E.A. Danilov, A.V. Nikolaeva, G.A. Yerpuleva, N.N. Trofimova, S.S. Abramchuk, K.V. Ponkratov, Formation of graphene aqueous suspensions using fluorinated surfactant-assisted ultrasonication of pristine graphite // *Carbon*, 84, 2015, 38-46.
- 126) W. Liu, R. Zhou, D. Zhou, G. Ding, J.M. Soah, C.Y. Yue, X. Lu, Lignin-assisted direct exfoliation of graphite to graphene in aqueous media and its application in polymer composites // *Carbon*, 83, 2015, pp. 188-197.
- 127) C. Yeon, S.J. Yun, K.S. Lee, J.W. Lim, High-yield graphene exfoliation using sodium dodecyl sulfate accompanied by alcohols as surface-tension-reducing agents in aqueous solution // *Carbon*, 83, 2015, pp. 136-143.
- 128) R. Bari, G. Tamas, F. Irin, A.J.A. Aquino, M.J. Green, E.L. Quitevis, Direct exfoliation of graphene in ionic liquids with aromatic groups // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 463, 2014, pp. 63-69.
- 129) K.B. Ricardo, A. Sendekci, H. Liu, Surfactant-free exfoliation of graphite in aqueous solutions // *Chem. Commun.*, 50, 2014, pp. 2751-2754.
- 130) M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z.M. Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions // *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2009, pp. 3611-3620.
- 131) I.W.P. Chen, Y.S. Chen, N.J. Kao, C.W. Wu, Y.W. Zhang, H.T. Li, Scalable and high-yield production of exfoliated graphene sheets in water and its application to an all-solid-state supercapacitor // *Carbon*, 90, 2015, pp. 16-24.

- 132) V. Georgakilas, K. Vrettos, K. Katomeri, A. Kouloumpis, K. Dimos, D. Gournis, R. Zboril, Highly dispersible disk-like graphene nanoflakes // *Nanoscale*, 7, 2015, pp. 15059-15064.
- 133) A.J. Oyer, J.M.Y. Carrillo, C.C. Hire, H.C. Schniepp, A.D. Asandei, A.V. Dobrynin, D.H. Adamson, Stabilization of Graphene Sheets by a Structured Benzene/Hexafluorobenzene Mixed Solvent // *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 11, 2012, pp. 5018-5021.
- 134) S.J. Woltornist, A.J. Oyer, J.M.Y. Carrillo, A.V. Dobrynin, D.H. Adamson, Conductive Thin Films of Pristine Graphene by Solvent Interface Trapping // *ACS Nano*, 7, 8, 2013, pp. 7062–7066.
- 135) X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, Graphene-based composites // *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2012, pp. 666-686.
- 136) L.S. Walker, V.R. Marotto, M.A. Rafiee, N. Koratkar, E.L. Corral, Toughening in Graphene Ceramic Composites // *Acs Nano*, 5, 4, 2011, pp. 3182-3190.
- 137) P.K. Hansma, P.J. Turner, R.S. Ruoff, Optimized adhesives for strong, lightweight, damage-resistant, nanocomposite materials: new insights from natural materials // *Nanotechnology*, 18, 4, 2007, 044026.
- 138) T. Wei, G.L. Luo, Z.J. Fan, C. Zheng, J. Yan, C.Z. Yao, W.F. Li, C. Zhang, Preparation of graphene nanosheet/polymer composites using in situ reduction–extractive dispersion // *Carbon*, 47, 2009, pp. 2296-2299.
- 139) H.B. Zhang, W.G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J.W. Wang, Z.H. Lu, G.Y. Ji, Z.Z. Yu, Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding // *Polymer*, 51, 2010, pp. 1191-1196.
- 140) Y. C. Fan, L. J. Wang, J. L. Li, J. Q. Li, S. K. Sun, F. Chen, L. D.Chen and W. Jiang: Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites // *Carbon*, 48, 6, 2010, pp. 1743-1749.
- 141) G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. E. Garay, A. K. Mukherjee: Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.*, 83, 6, 2003, pp. 1228-1230.

- 142) S. Yang, R.E. Bachman, X. Feng, K. Müllen, Use of Organic Precursors and Graphenes in the Controlled Synthesis of Carbon-Containing Nanomaterials for Energy Storage and Conversion // *Accounts of chemical research*, 46, 1, 2013, pp. 116-128.
- 143) H. Wang, L.F. Cui, Y. Yang, H.S. Casalongue, J.T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui and H. Dai,  $Mn_3O_4$ -Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries // *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2010, pp. 13978–13980.
- 144) S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, K. Müllen, Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: towards high-performance anode materials for lithium storage // *Angew. Chem.Int. Ed.*, 49, 2010, pp. 8408-8411.
- 145) P Goli, S Legedza, A Dhar, R Salgado, J Renteria and A A Balandin Graphene-enhanced hybrid phase change materials for thermal management of Li-ion batteries // *J. Power Sources*, 248, 2014, pp. 37-43.
- 146) P. Miranzo, E. Garcia, C. Ramirez, J. Gonzalez-Julian, M. Belmonte, M.I.Osendi, Anisotropic thermal conductivity of silicon nitride ceramics containing carbon nanostructures // *J Eur Ceram Soc.*, 32, 8, 2012, pp. 1847-1854.
- 147) H. Porwal, S. Grasso, M. J. Reece, Review of graphene–ceramic matrix composites // *Advances in Applied Ceramics*, 112, 8, 2013, pp. 443-454.
- 148) M. Feng, R. Q. Sun, H. B. Zhan, Y. Chen, Lossless synthesis of graphene nanosheets decorated with tiny cadmium sulfide quantum dots with excellent nonlinear optical properties // *Nanotechnology*, 21, 2010, 075601.
- 149) X.C. Dong, H. Xu, X.W. Wang, Y.X. Huang, M.B. Chan-Park, H. Zhang, L.H. Wang, W. Huang, P. Chen, 3D Graphene-Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection // *ACS Nano*, 6, 4, 2012, pp. 3206-3213.
- 150) X. Wang, L. Song, H. Yang, W. Xing, H. Lu, Y. Hu, Cobalt oxide/graphene composite for highly efficient CO oxidation and its application in reducing the fire hazards of aliphatic polyesters // *J. Mater. Chem.*, 22, 2012, pp. 3426-3431.
- 151) P. Shi, R. Su, S. Zhu, M. Zhu, D. Li, S. Xu, Supported cobalt oxide on graphene oxide: Highly efficient catalysts for the removal of Orange II from water // *Journal of Hazardous Materials*, 229– 230, 2012, pp. 331-339.

- 152) W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6, 1958, pp 1339-1339.
- 153) Y. Chen, Z. Huang, H. Zhang, Y. Chen, Z. Cheng, Y. Zhong, Y. Ye, X. Lei, Synthesis of the graphene/nickel oxide composite and its electrochemical performance for supercapacitors // *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 28, 2014, pp. 16171-16178.
- 154) H. Yang, G.H. Guai, C. Guo, Q. Song, S.P. Jiang, Y. Wang, W. Zhang, C.M. Li, NiO/Graphene Composite for Enhanced Charge Separation and Collection in p-Type Dye Sensitized Solar Cell // *J. Phys. Chem.*, 115, 2011, pp. 12209-12215.
- 155) Y.Y. Yang, Z.A. Hu, Z.Y. Zhang, F.H. Zhang, Y.J. Zhang, P.J. Liang, H.Y. Zhang, H.Y. Wu, Reduced graphene oxide–nickel oxide composites with high electrochemical capacitive performance // *Materials Chemistry and Physics*, 133, 2012, pp. 363-368.
- 156) D.T. Dam, X. Wang, J.M. Lee, Graphene/NiO Nanowires: Controllable One-Pot Synthesis and Enhanced Pseudocapacitive Behavior // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 2014, pp. 8246-8256.
- 157) C. Chen, C. Chen, P. Huang, F. Duan, S. Zhao, P. Li, J. Fan, W. Song, Y. Qin, NiO/nanoporous graphene composites with excellent supercapacitive performance produced by atomic layer deposition // *Nanotechnology*, 25, 2014, 504001.
- 158) X. Huang, K. Qian, J. Yang, J. Zhang, L. Li, C. Yu, D. Zhao, Functional Nanoporous Graphene Foams with Controlled Pore Sizes // *Adv. Mater.*, 24, 2012, pp. 4419-4423.
- 159) H. Zhang, K.W. Jeon, D.K. Seo, Equipment-Free Deposition of Graphene-Based Molybdenum Oxide Nanohybrid Langmuir–Blodgett Films for Flexible Electrochromic Panel Application // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 2016, pp. 21539–21544.
- 160) S. Chandrasekaran, E.J. Kim, J.S. Chung, C.R. Bowen, B. Rajagopalan, V. Adamaki, R.D.K. Misra, S.H. Hur, High performance bifunctional electrocatalytic activity of a reduced graphene oxide - molybdenum oxide hybrid catalyst // *J. Mater. Chem. A*, 4, 2016, pp. 13271-13279.

- 161) S.H. Choi, Y.C. Kang, Crumpled Graphene–Molybdenum Oxide Composite Powders: Preparation and Application in Lithium-Ion Batteries // *ChemSusChem*, 7, 2014, pp. 523-528.
- 162) K.H. Seng, G.D. Du, L. Li, Z.X. Chen, H.K. Liu, Z.P. Guo, Facile synthesis of graphene–molybdenum dioxide and its lithium storage properties // *J. Mater. Chem*, 22, 2012, pp. 16072-16077.
- 163) X. Chang, S. Sunb, L. Dong, X. Hu, Y. Yin, Tungsten oxide nanowires grown on graphene oxide sheets as high-performance electrochromic material // *Electrochimica Acta*, 129, 2014, pp. 40-46.
- 164) S. Thangavel, M. Elayaperumal, G. Venugopal, Synthesis and Properties of Tungsten Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanocomposites // *Mater. Express*, 2, 4, 2012, pp. 327-334.
- 165) H.L. Shuai, K.J. Huang, L.L. Xing, Y.X. Chen, Ultrasensitive electrochemical sensing platform for MicroRNA based on tungsten oxide-graphene composites coupling with catalyzed hairpin assembly target recycling and enzyme signal amplification // *Biosensors and Bioelectronics*, 86, 2016, pp. 337-345.
- 166) B.W. Zhao, S.J. Lu, X. Zhang, H. Wang, J.B. Liu, H. Yan, Porous WO<sub>3</sub>/reduced graphene oxide composite film with enhanced electrochromic properties // *Ionics*, 22, 2, 2016, pp. 261-267.
- 167) V.K. Singh, O. Elomaa, L.S. Johansson, S.P. Hannula, J. Koskinen, Lubricating properties of silica/graphene oxide composite powders // *Carbon*, 79, 2014, pp. 227-235.
- 168) P. Innocenzi, L. Malfatti, B. Lasio, A. Pinna, D. Loche, M.F. Casula, V. Alzari, A. Mariani, Sol–gel chemistry for graphene–silica nanocomposite films // *New J. Chem.*, 38, 2014, pp. 3777-3782.
- 169) L. Yang, L. Wang, M. Xing, J. Lei, J. Zhang, Silica nanocrystal/graphene composite with improved photoelectric and photocatalytic performance // *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 2016, pp. 106-112.
- 170) J. Hofrichter, B.N. Szafrank, M. Otto, T.J. Echtermeyer, M. Baus, A. Majerus, V. Geringer, M. Ramsteiner, H. Kurz Synthesis of Graphene on Silicon Dioxide by a Solid Carbon Source // *Nano Lett.*, 10, 1, 2010, pp 36-42.



- 171) W. Choi, J.W. Lee, Graphene: Synthesis and Applications Nanomaterials and Their Application Series, CRC Press, 2012, 394 p.
- 172) C. Cao, L. Wei, M. Su, G. Wang, J. Shen, Enhanced power generation using nano cobalt oxide anchored nitrogen-decorated reduced graphene oxide as a high-performance air-cathode electrocatalyst in biofuel cells // RSC Adv., 6, 2016, pp. 52556-52563.
- 173) S. Yasmin, M.S. Ahmed, D. Park, S. Jeon, Nitrogen-Doped Graphene Supported Cobalt Oxide for Sensitive Determination of Dopamine in Presence of High Level Ascorbic Acid // J. Electrochem. Soc., 163, 9, 2016, pp. 491-498.
- 174) T.T. Nguyen, V.H. Nguyen, R.K. Deivasigamani, D. Kharismadewi, Y. Iwai, J.J. Shim, Facile synthesis of cobalt oxide/reduced graphene oxide composites for electrochemical capacitor and sensor applications // Solid State Sciences, 53, 2016, pp. 71-77.
- 175) S.H. Choi, Y.N. Ko, J.K. Lee, Y.C. Kang, Rapid continuous synthesis of spherical reduced graphene ball-nickel oxide composite for lithium ion batteries // Scientific Reports, 4, 2014, 5786.
- 176) G. Zeng, W. Li, S. Ci, J. Jia, Z. Wen, Highly Dispersed NiO Nanoparticles Decorating graphene Nanosheets for Non-enzymatic Glucose Sensor and Biofuel Cell // Scientific Reports, 6, 2016, 36454.
- 177) R. Prasad, V. Ganesh, B. R. Bhat, Nickel-oxide multiwall carbon-nanotube/reduced graphene oxide a ternary composite for enzyme-free glucose sensing // RSC Adv., 6, 2016, pp. 62491-62500.
- 178) A. Rengaraj, Y. Haldorai, C.H. Kwak, S. Ahn, K.J. Jeon, S.H. Park, Y.K. Han, Y.S. Huh, Electrodeposition of flower-like nickel oxide on CVD-grown graphene to develop an electrochemical non-enzymatic biosensor // J. Mater. Chem. B, 3, 2015, pp. 6301-6309.
- 179) D. Zhang, H. Chang, P. Li, Characterization of nickel oxide decorated-reduced graphene oxide nanocomposite and its sensing properties toward methane gas detection // J Mater Sci: Mater Electron, 27, 2016, 3723.
- 180) A. A. Khaleed, A. Bello, J. K. Dangbegnon, M. J. Madito, F. U. Ugbo, A. A. Akande, B. P. Dhonge, F. Barzegar, D. Y. Momodu, B. W. Mwakikunga, N. Manyala,

Gas sensing study of hydrothermal reflux synthesized NiO/graphene foam electrode for CO sensing // *J Mater Sci*, 52, 2017, 2035.

181) J. Zhou, J. Song, H. Li, X. Feng, Z. Huang, S. Chen, Y. Ma, L. Wang, X. Yan, The synthesis of shape-controlled  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>/graphene nanocomposites for high performance supercapacitors // *New J. Chem.*, 39, 2015, pp. 8780-8786.

182) S. Bai, C. Chen, R. Luo, A. Chen, D. Li, ,Synthesis of MoO<sub>3</sub>/reduced graphene oxide hybrids and mechanism of enhancing H<sub>2</sub>S sensing performances // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, 2015, pp. 113-120.

183) L. Sikong, P. Choopool, K. Kooptarnond, The photochromic properties of reduced graphene oxide doped tungsten/molubdenum trioxide nano-composites // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 11, 3, 2016, pp. 821-831.

184) I. Ghaffar, M.F. Warsi, M. Shahid, I. Shakir, Unprecedented photocatalytic activity of carbon coated/MoO<sub>3</sub> core-shell nanoheterostructures under visible light irradiation // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 79, 2016, pp. 1-7.

185) J. Meyer, P.R. Kidambi, B.C. Bayer, C. Weijtens, A. Kuhn, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza, J. Robertson, S. Hofmann, Metal Oxide Induced Charge Transfer Doping and Band Alignment of Graphene Electrodes for Efficient Organic Light Emitting Diodes // *Scientific Reports*, 4, 2014, 5380.

186) L. Noerochim, J. Wang, D. Wexler, Z. Chao, H. Liu, Rapid synthesis of free-standing MoO<sub>3</sub>/Graphene films by the microwave hydrothermal method as cathode for bendable lithium batteries // *Journal of Power Sources*, 228, 2013, pp. 198-205.

187) C.L. Liu, Y. Wang, C. Zhang, X.S. Li, W.S. Dong, In situ synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>/graphene composites as anode materials for lithium ion battery // *Materials Chemistry and Physics*, 143, 3, 2014, pp. 1111-1118.

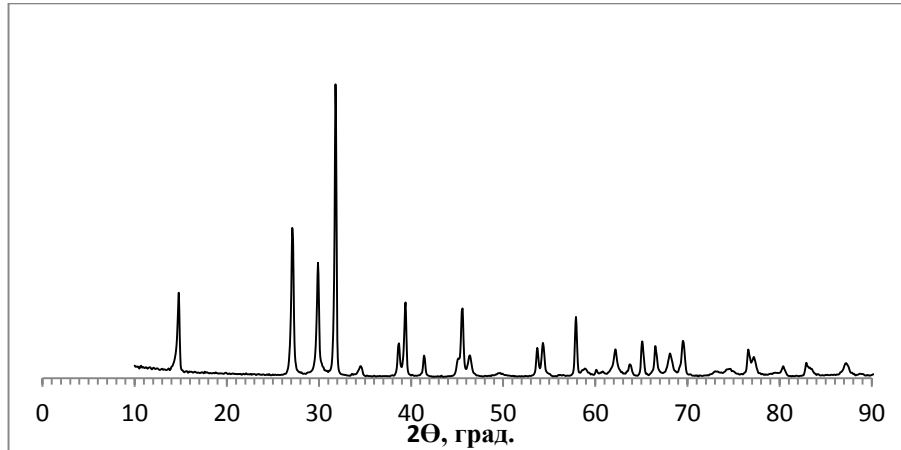
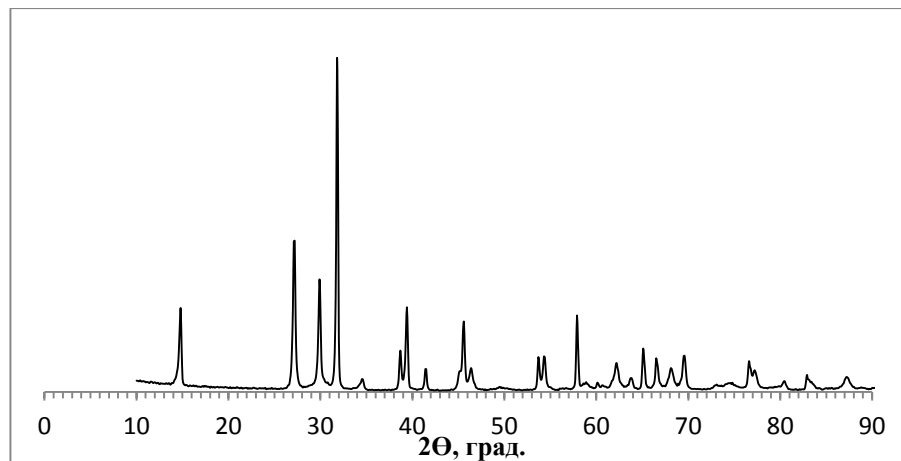
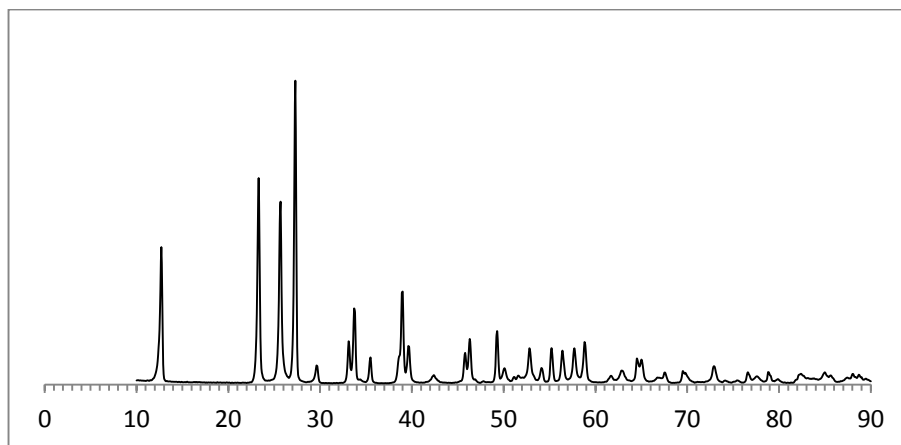
188) S. Srivastava, K. Jain, V.N. Singh, S. Singh, N. Vijayan, N. Dilawar, G. Gupta, T.D. Senguttuvan, Faster response of NO<sub>2</sub> sensing in graphene-WO<sub>3</sub> nanocomposites // *Nanotechnology*, 23, 2012, 205501.

189) B. Sun, K. Zhang, L. Chen, L. Guo, S. Ai A novel photoelectrochemical sensor based on PPIX-functionalized WO<sub>3</sub>-rGO nanohybrid-decorated ITO electrode for detecting cysteine // *Biosens Bioelectron*, 44, 2013, pp. 48-51.

- 190) A. Khan, A.A.P. Khan, M.M. Rahman, A.M. Asiri, K.A. Alamry, Preparation of polyaniline grafted graphene oxide–WO<sub>3</sub> nanocomposite and its application as a chromium( III ) chemi-sensor // *RSC Adv.*, 5, 2015, pp. 105169-105178.
- 191) X.Gu, F. Wu, B. Lei, J. Wang, Z. Chen, K. Xie, Y.Song, D. Sun, L. Sun, H. Zhou, F. Fang, Three-dimensional nitrogen-doped graphene frameworks anchored with bamboo-like tungsten oxide nanorods as high performance anode materials for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*, 320, 2016, pp. 231-238.
- 192) L.L. Xing, K.J. Huang, L.X. Fang, Preparation of layered graphene and tungsten oxide hybrids for enhanced performance supercapacitors // *Dalton Trans.*, 45, 2016, pp. 17439-17446.
- 193) U. Male, S. Uppugalla, P. Srinivasan, Effect of reduced graphene oxide–silica composite in polyaniline: electrode material for high-performance supercapacitor // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19, 11, 2015, pp. 3381-3388.
- 194) I. Karteri, Ş. Karataş, F. Yakuphanoglu, Photosensing properties of pentacene thin film transistor with solution-processed silicon dioxide/graphene oxide bilayer insulators // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 5, 2016, pp. 5284-5293.
- 195) J. Yao, J. Lin, Y. Dai, G. Ruan, Z. Yan, L. Li, L. Zhong, D. Natelson, J.M. Tour, Highly transparent nonvolatile resistive memory devices from silicon oxide and graphene // *Nature Communications*, 3, 2012, 1101.
- 196) S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G.H. B. Dommett, G.Evmenenko, S.E. Wu, S.F. Chen, C.P. Liu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-Silica Composite Thin Films as Transparent Conductors // *Nano Lett.*, 7, 7, 2007, pp. 1888-1892.
- 197) T.H.T. Vu, T.T.T. Tran, H.N.T. Le, L.T. Tran, P.H.T. Nguyen, H.T. Nguyen, N.Q. Bui, Solvothermal synthesis of Pt-SiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites as efficient electrocatalyst for methanol oxidation // *Electrochimica Acta*, 161, 2015, pp. 335-342.
- 198) W. Li, W. Liu, H. Wang, W. Lu, Preparation of Silica/Reduced Graphene Oxide Nanosheet Composites for Removal of Organic Contaminants from Water // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16, 6, 2016, pp. 5734-5739.

- 199) D.T. Nguyen, C.C. Nguyen, S.W. Song, A Facile Synthesis of Silicon Oxide-Graphene Composite for Rechargeable Lithium Battery Anode. 224th ECS Meeting, 2013, Abstract №868.
- 200) E.A. Trusova. Wet method synthesis of nanocomposites and mesoporous structures. Proceedings of the conference solid state chemistry. SSC-2010 Prague, Czechia, 2010, p.78.
- 201) Z. Mao, H. Xu, D. Wang, Molecular mimetic self-assembly of colloidal particles // *Advanced Functional Materials*, 20, 7, 2010, pp. 1053–1074.
- 202) S.U. Pickering, *Emulsions* // *J. Chem. Soc.*, 91, 1907, pp. 2001–2021.
- 203) S.D. Berger, D.R. McKenzie, P.J. Martin, EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films // *Philosophical Magazine Letters*, 57, 6, 1988, pp. 285-290.
- 204) J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zett, On the roughness of single-and bi-layer graphene membranes // *Solid State Communications*, 143, 1, 2007, pp. 101-109.
- 205) P.L. Doussal, L. Radzihovsky, Self-consistent theory of polymerized membranes // *Phys. Rev. Lett.*, 69, 1992, pp. 1209-1212.
- 206) D.R. Nelson, T. Piran, S. Weinberg, *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*. World Scientific, Singapore, 2004, 444 p.
- 207) Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrar, J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nature Nanotechnology*, 3, 2008, pp. 563-568.
- 208) T. Xia, Q. Li, X. Liu, J. Meng, X. Cao, Morphology-Controllable Synthesis and Characterization of Single-Crystal Molybdenum Trioxide // *J. Phys. Chem. B*. 2006; 110, pp. 2006-2012
- 209) C. Nethravathi, M. Rajamathi, Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide // *Carbon*, 2008; 46, pp. 1994-1998.

- 210) X.J. Yuan, Y.Q. Chai, R. Yuan, Q. Zhao, C.L. Yang, Functionalized graphene oxide-based carbon paste electrode for potentiometric detection of copper ion(II) // *Anal Methods*, 4, 2012, pp. 3332–3337.
- 211) L.G. Cancado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies // *Nano Lett*, 11, 2011, pp. 3190–3196.
- 212) T. Mondal, A.K. Bhowmick, R. Krishnamoorti, Chlorophenyl pendant decorated graphene sheet as a potential antimicrobial agent: synthesis and characterization // *J. Mater. Chem.*, 22, 2012, pp. 22481-22487.
- 213) N.A.M. Barakat, B. Kim, S.J. Park, Y. Jo, M.H. Jung, H.Y. Kim, Cobalt nanofibers encapsulated in a graphite shell by an electrospinning process // *J. Mater. Chem.*, 19, 2009, pp. 7371–7378.
- 214) S. Li, H. Bi, B. Cui, F. Zhang, Y. Du, X. Jiang, C. Yang, Q. Yu, Y. Zhu, Anomalous magnetic properties in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles covered with polymer decomposition residues // *J. Appl. Phys.*, 95, 2004, pp. 7420-7422.
- 215) S. Varghese, M.G. Cutrufello, E. Rombi, R. Monaci, C. Cannas, I. Ferino. Mesoporous hard-templated Me–Co [Me = Cu, Fe] spinel oxides for water gas shift reaction. *J. Porous Mater*, 21, 2014, pp. 539-549.
- 216) M. Lenglet, L. Terrier, P. Chartier, J.F. Koenig, P. Nkeng, G. Poillerat, Initial stages of cobalt oxidation by FTIR spectroscopy. *J. Phys. IV*, 3, 1993, pp. 477-483.
- 217) P. Scardi, M. Leoni, R. Delhez, Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review // *J. Appl. Cryst.* (2004). 37, 381-390.

**ПРИЛОЖЕНИЯ****Приложение 1**Дифрактограммы полученных порошков  $\text{MoO}_3$ Рис.1. Дифрактограмма ( $\text{CoK}\alpha$ )  $\text{MoO}_3$  (№ 1, Таблица № 6)Рис.2. Дифрактограмма ( $\text{CoK}\alpha$ )  $\text{MoO}_3$  (№ 2, Таблица № 6)Рис.3. Дифрактограмма ( $\text{CuK}\alpha$ )  $\text{MoO}_3$  (№ 3, Таблица № 6)

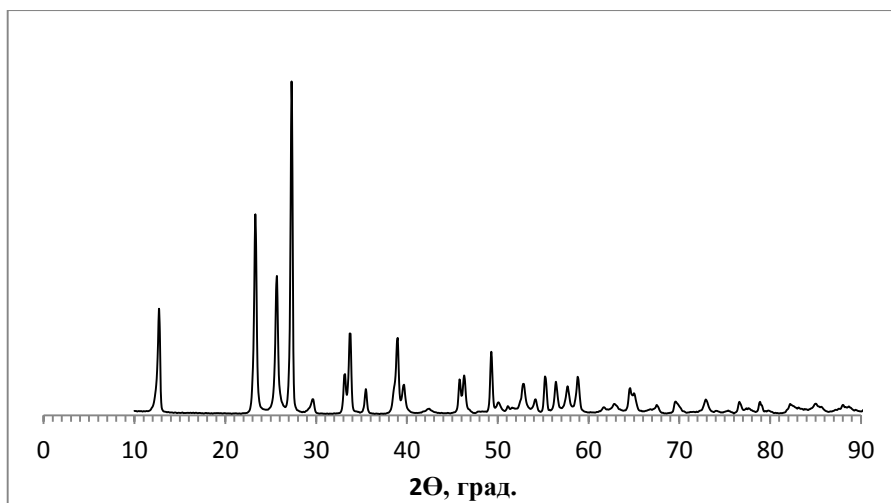


Рис.4. Дифрактограмма (CuKα) MoO<sub>3</sub> (№ 4, Таблица № 6)

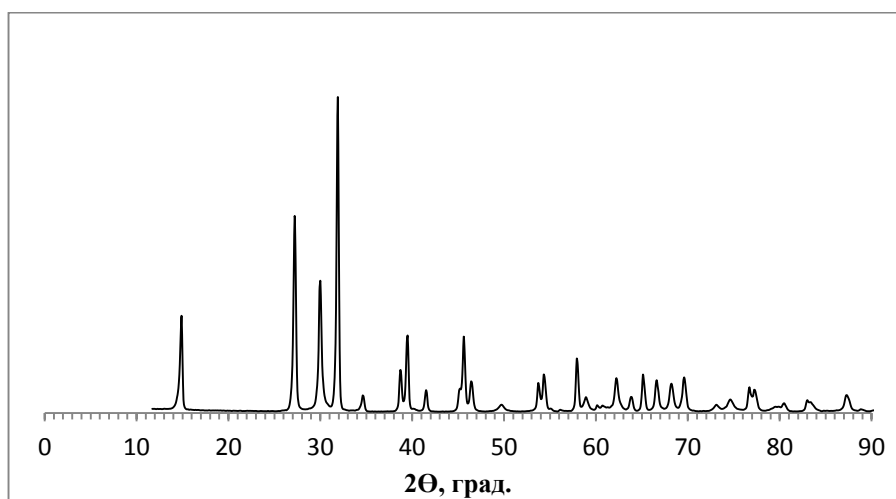


Рис.5. Дифрактограмма (CoKα) MoO<sub>3</sub> (№ 5, Таблица № 6)

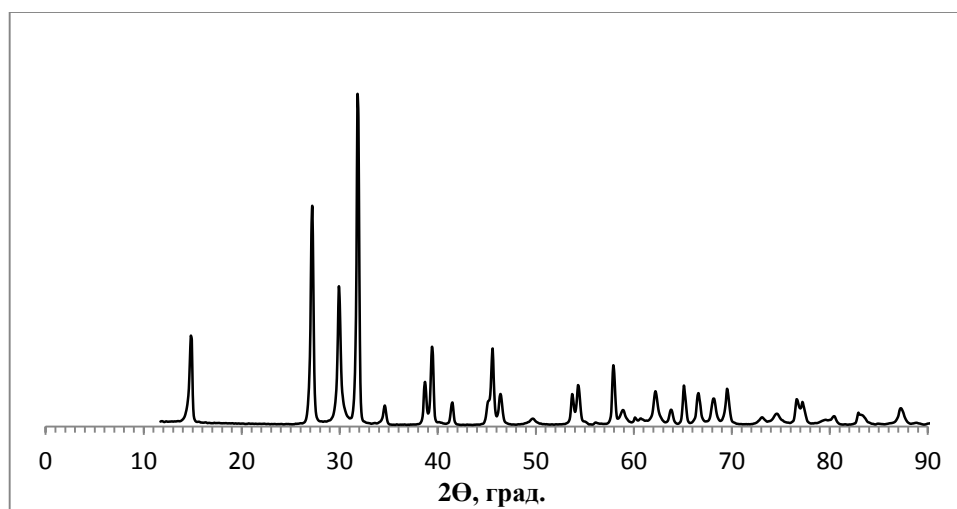


Рис.6. Дифрактограмма (CoKα) MoO<sub>3</sub> (№ 6, Таблица № 6)

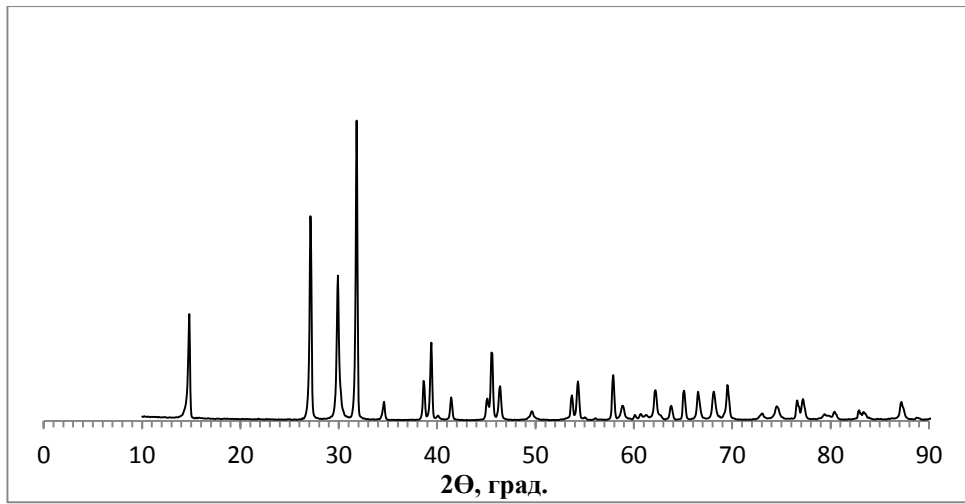


Рис.7. Дифрактограмма (CoKα) MoO<sub>3</sub> (№ 7, Таблица № 6)

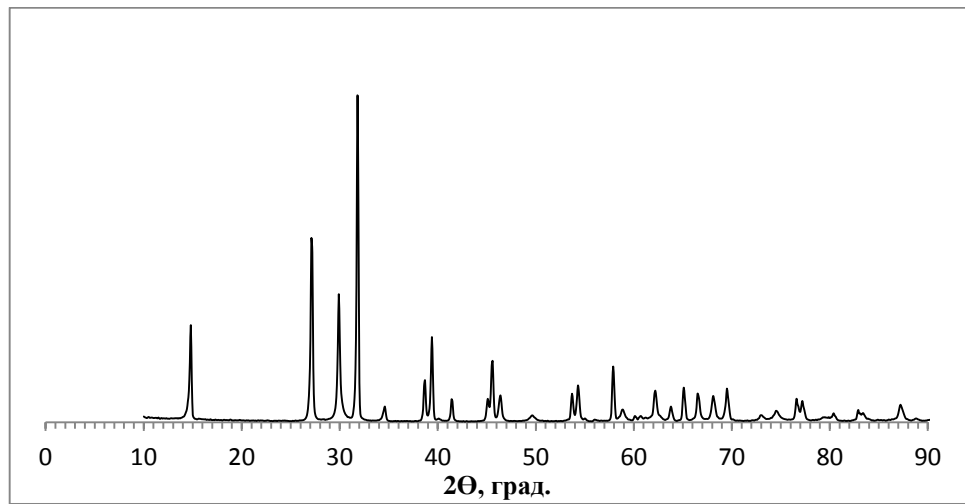


Рис.8. Дифрактограмма (CoKα) MoO<sub>3</sub> (№ 8, Таблица № 6)

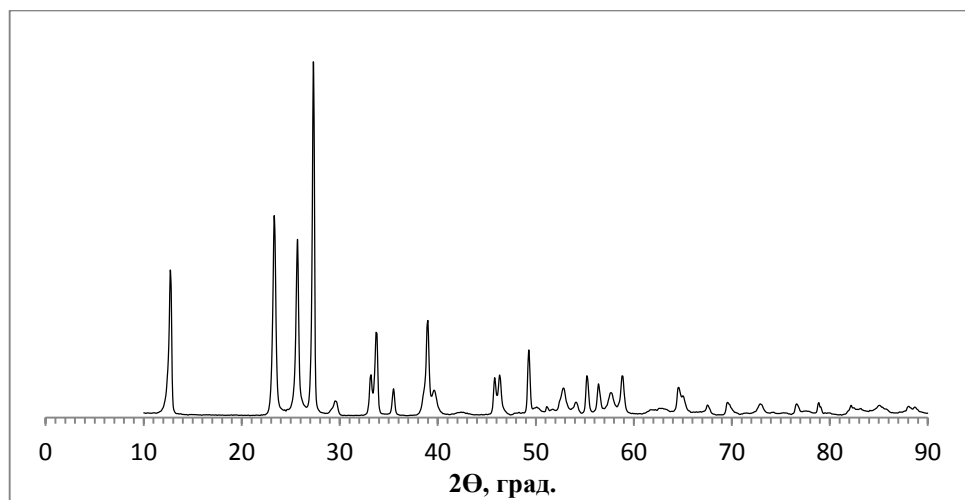


Рис.9. Дифрактограмма (CuKα) MoO<sub>3</sub> (№ 9, Таблица № 6)



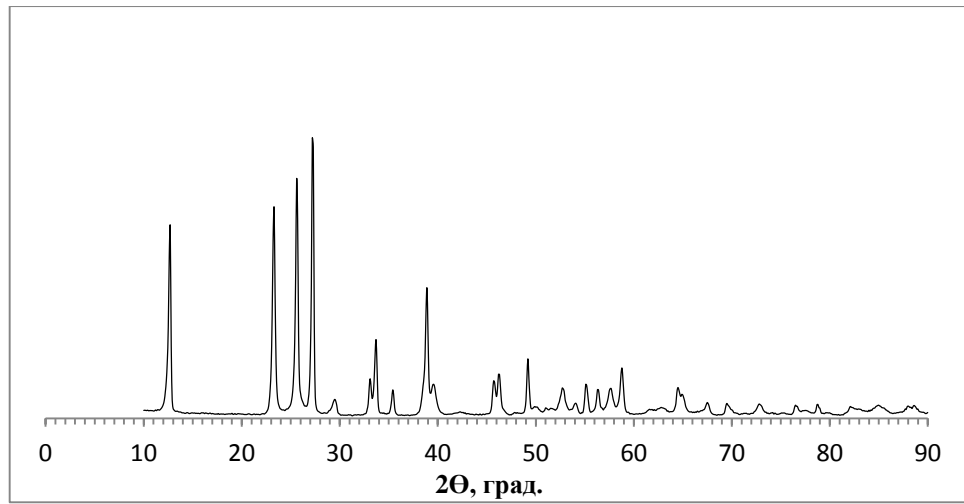


Рис.10. Дифрактограмма (CuKα) MoO<sub>3</sub> (№ 10, Таблица № 6)

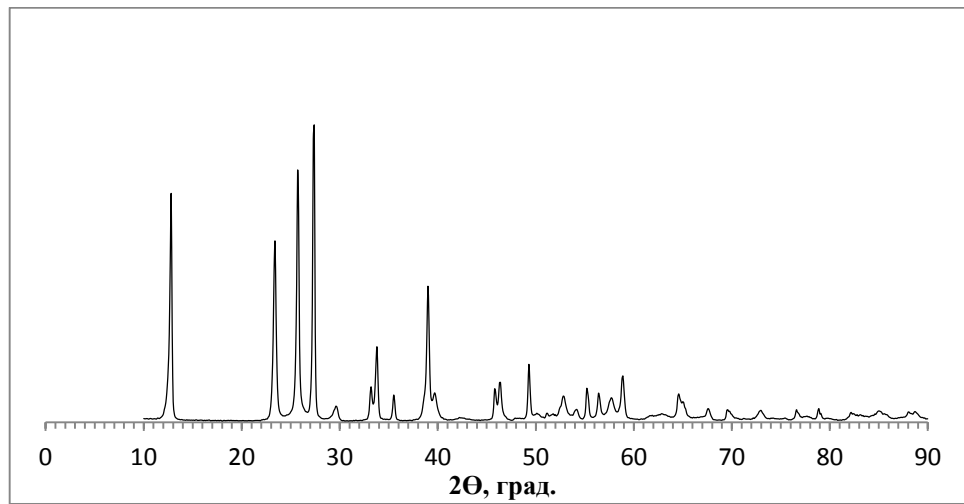


Рис.11. Дифрактограмма (CuKα) MoO<sub>3</sub> (№ 11, Таблица № 6)

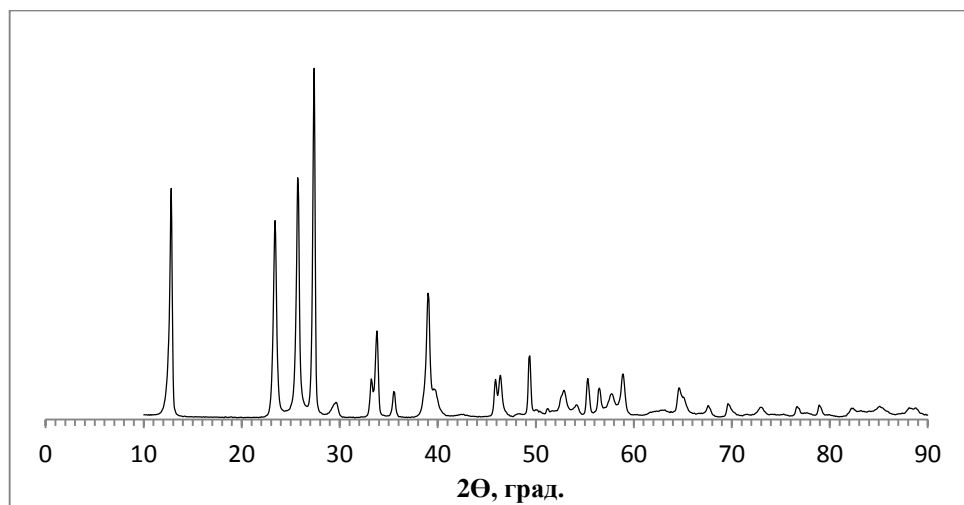


Рис.12. Дифрактограмма (CuKα) MoO<sub>3</sub> (№ 12, Таблица № 6)

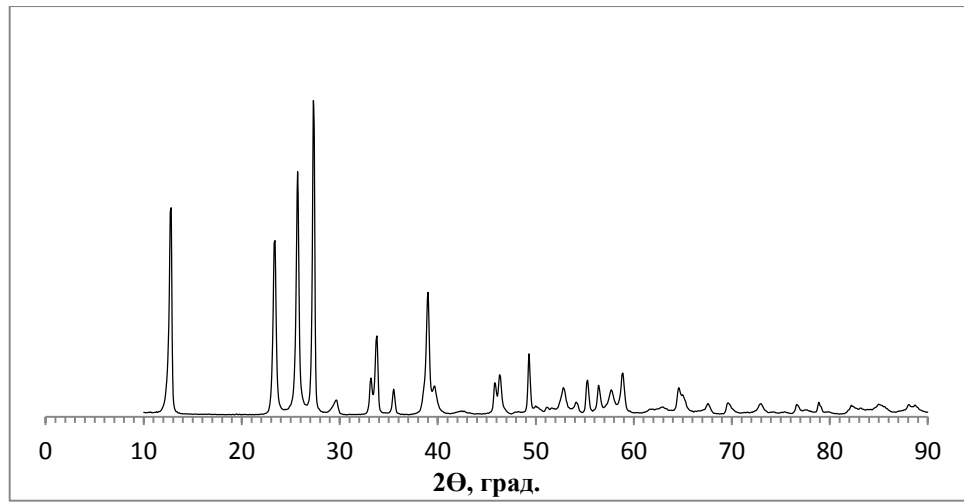


Рис.13. Дифрактограмма (CuKα) MoO<sub>3</sub> (№ 13, Таблица № 6)

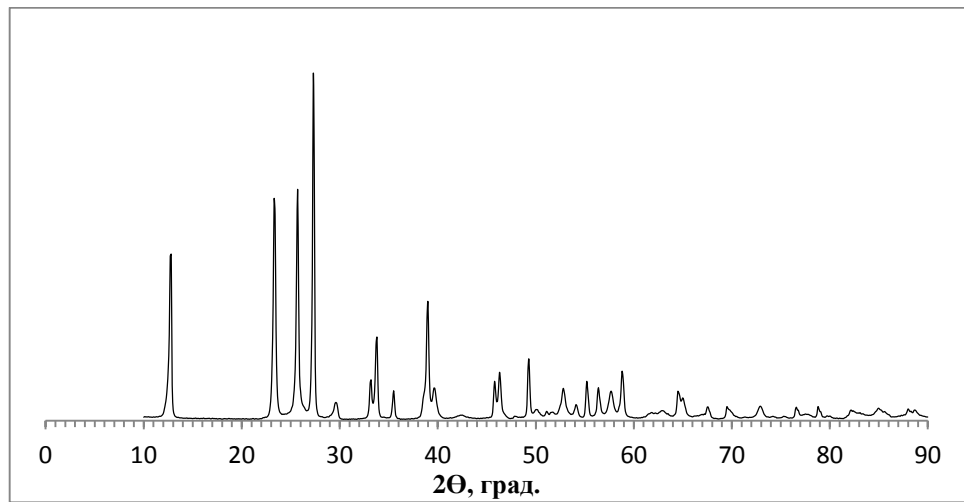


Рис.14. Дифрактограмма (CuKα) MoO<sub>3</sub> (№ 14, Таблица № 6)

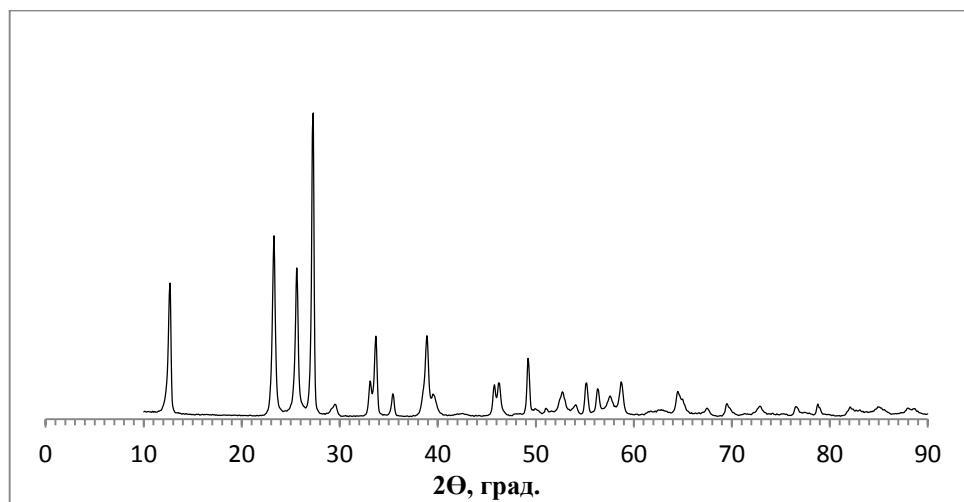


Рис.15. Дифрактограмма (CuKα) MoO<sub>3</sub> (№ 15, Таблица № 6)

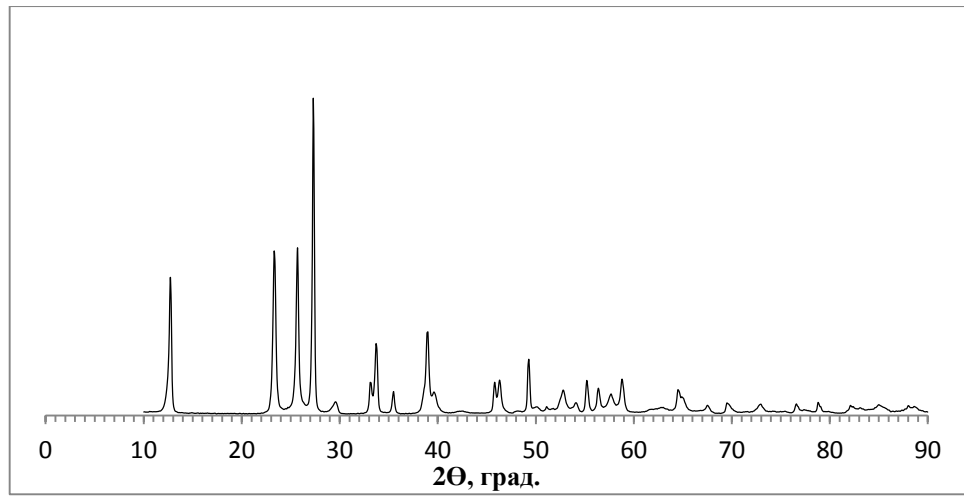


Рис.16. Дифрактограмма (CuKα) MoO<sub>3</sub> (№ 16, Таблица № 6)

## Приложение 2

### Мезопористые катализаторы на основе $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.97}\text{O}_2$ .

#### Синтез

Для синтеза наноструктурированных катализаторов на основе мезопористых  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.97}\text{O}_2$  был использован модифицированный золь-гель метод, предложенный и описанный выше. Нанесение активной фазы проводилось двумя способами: из суспензии полученных порошков оксидов металлов (1) или общего золя (2). Схема получения катализатора по первому способу представлена на Рис. 1.

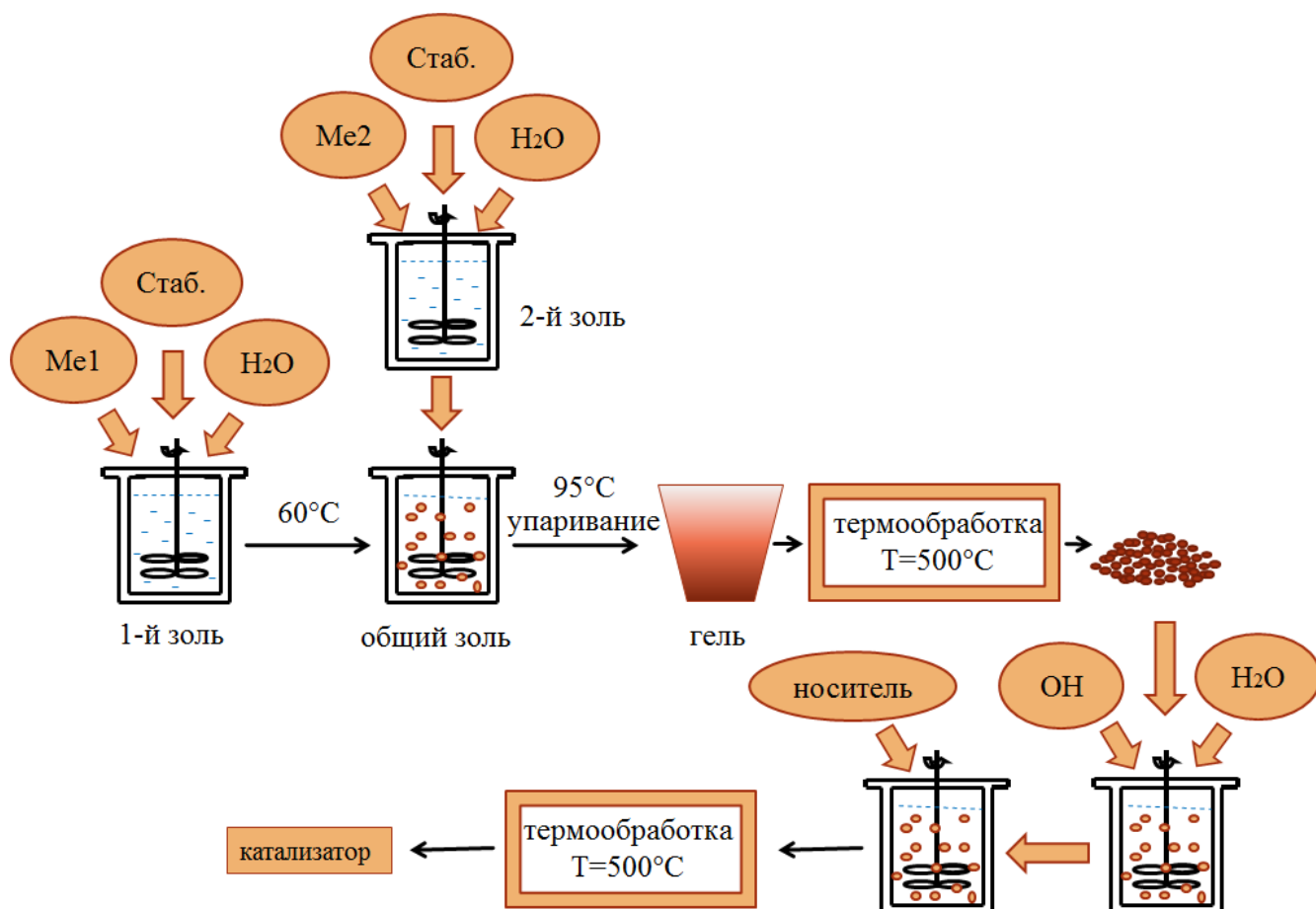


Рис. 1. Схема получения катализатора с использованием наносуспензии.

Процесс получения катализаторов из суспензии состоял из восьми этапов: первый этап – приготовление растворов солей соответствующих металлов, второй – золеобразование, которое достигалось добавлением ацетилацетона (AcAc),

и/или ГМТА, ДМОА, ТЭАГ - в качестве стабилизаторов. Третий этап – смешение полученных золей. Четвертый этап – концентрирование золя с последующим гелеобразованием, пятый этап – прокаливание в муфельной печи в атмосфере воздуха при  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Шестой этап – получение водно-спиртовой (1:1) суспензии прокаленной активной фазы, седьмой этап – нанесение ее на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или,  $\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.97}\text{O}_2$ , восьмой этап – термообработка в атмосфере воздуха при  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч.

В случае нанесения активной фазы из смешанного золя, на четвертом этапе проводили нанесение из общего золя на мезопористый носитель, с последующим гелеобразованием и прокаливанием в муфельной печи в атмосфере воздуха при  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч (Рис. 2).

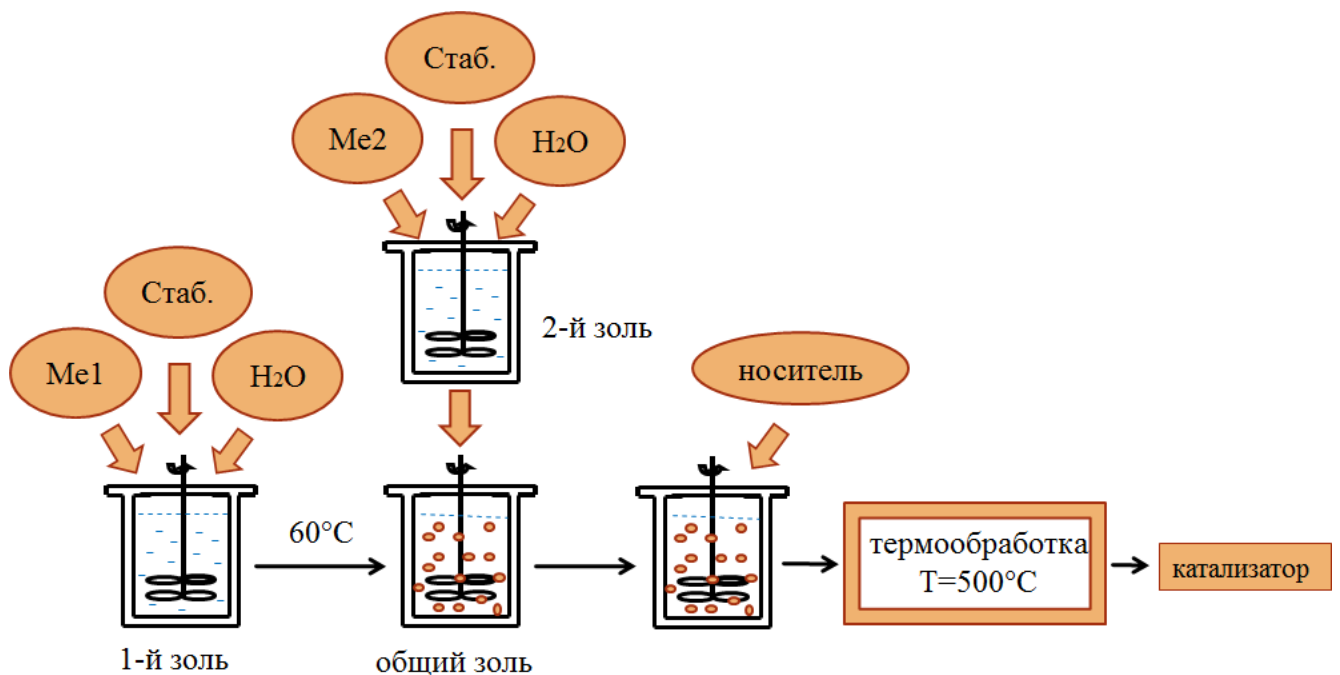


Рис. 2. Схема получения катализатора с использованием смешенного золя.

Процесс получения нанопорошков бинарных композитов состоял из пяти этапов: первый этап – приготовление растворов солей соответствующих металлов, второй – золеобразование, которое достигалось добавлением ацетилацетона (AcAc), и/или ГМТА, ДМОА, ТЭАГ - в качестве стабилизаторов. Третий этап – смешение полученных золей. Четвертый этап – концентрирование

золя с последующим гелеобразованием, пятый этап – прокаливание в муфельной печи в атмосфере воздуха при 500°C в течение 1 ч.

Модифицированным золь-гель методом получена серия наноструктурированных катализаторов на основе Co, Ni Mo. Мезопористые  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_{0,03}\text{Si}_{0,97}\text{O}_2$  с добавками P и K, были синтезированы ранее Е.А. Трусовой [200] использованы в готовом виде. В сводной Таблице 1 приведены данные по синтезу, составу и морфологии для серии модельных каталитических систем.

Таблица 1. Модельные катализаторы синтеза спиртов из CO и H<sub>2</sub>.

№№	Состав каталитической фазы (мол.)	Носитель	Содержание каталитической фазы, вес. %	Способ нанесения каталитической фазы	Данные адсорбции-десорбции N <sub>2</sub>		
					S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>пор</sub> , нм
<b>K1</b>	MoO <sub>3</sub>	K/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	16	Из золя	16,3	0,083	20,5
<b>K2</b>	MoO <sub>3</sub>	K/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	16	Из суспензии	-	-	-
<b>K3</b>	NiO/MoO <sub>3</sub> = 1/2	K/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	16	Из суспензии	13,2	0,073	22,3
<b>K4</b>	K/CoO/MoO <sub>3</sub> = 5/2/6	Ti <sub>0,03</sub> Si <sub>0,97</sub> O <sub>2</sub> (H-форма)	20	Из золя	5,6	-	3,1
<b>K5</b>	K/CoO/MoO <sub>3</sub> = 5/2/6	Ti <sub>0,03</sub> Si <sub>0,97</sub> O <sub>2</sub> (Na-форма)	20	Из золя	13,2	-	3,2

На Рис. 3а представлена дифрактограмма синтезированного ультрадисперсного  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  со средним размером кристаллитов 6 нм. Композит MoO<sub>3</sub>- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (образец K1, Таблица 1), полученный путем нанесения золя на мезопористый  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующей термообработкой, представлял собой полиморфную систему (Рис. 3б), в которой помимо  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  была зафиксирована фаза сложного фосфата K<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, доля которой составляла не менее 20 вес.%. При этом трехмерная фаза MoO<sub>3</sub> не была идентифицирована, что, возможно, является результатом инкорпорирования MoO<sub>3</sub> внутри мезопористой структуры  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

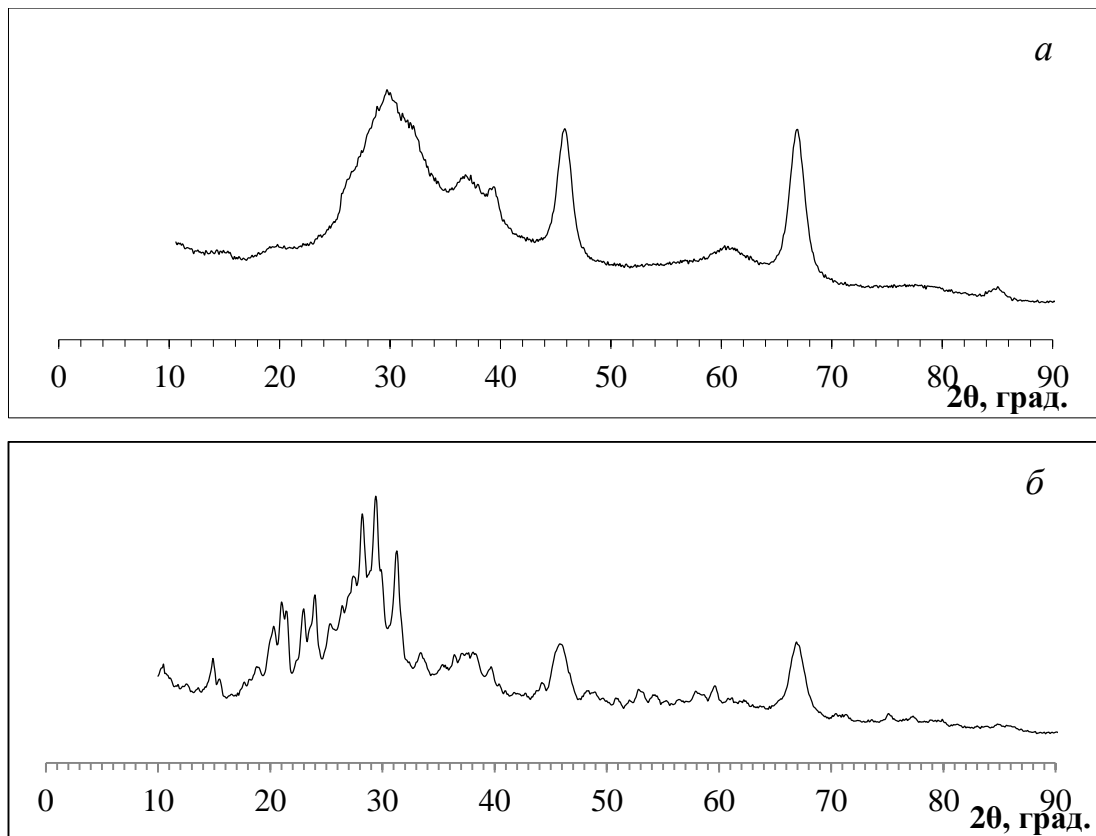


Рис. 3. Картина рентгеновской дифракции для мезопористого носителя  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и катализатора К1 (Таблица 1).

Исследование композиции К1 методом ПЭМ также показало, что на поверхности кристаллитов  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  отсутствуют частицы какой-либо другой фазы (Рис. 4). В то же время внутри конгломератов  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит накопление более плотной фазы. Можно сделать предположение, что это и есть ультрадисперсная фаза  $\text{MoO}_3$ , которая не проявилась в рентгеновской дифракции вследствие малых размеров частиц, находящихся внутри мезопор  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

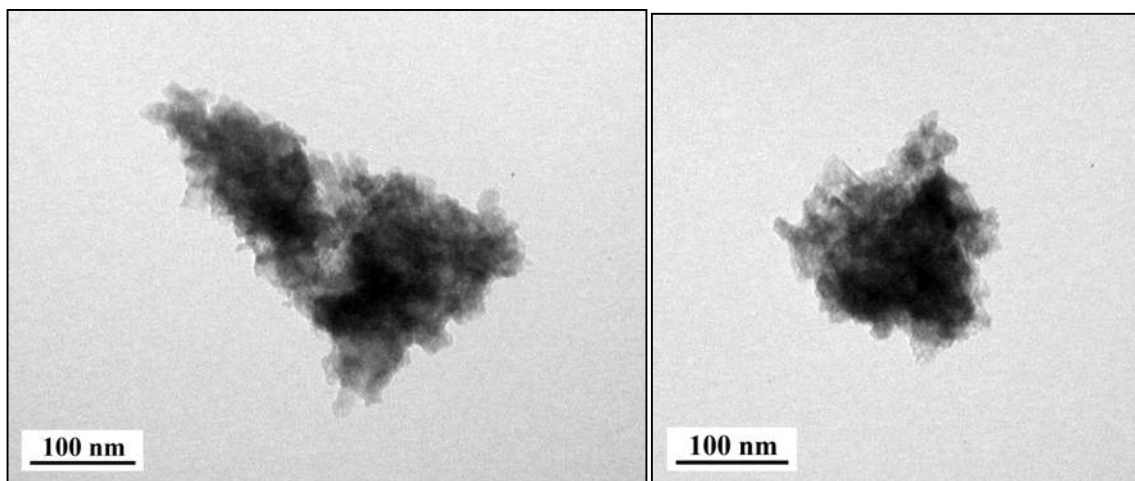


Рис. 4. Микрофотографии катализатора К1, полученные с помощью ПЭМ.

По данным адсорбции-десорбции  $N_2$ , катализатор К1 представлял собой мезопористую систему (Рис. 5). Средний диаметр его пор составлял 13,1 нм (Рис. 6а), при этом, как видно по Рис. 6б, большая часть внутреннего объема обусловлена порами с диаметром 8-15 нм.

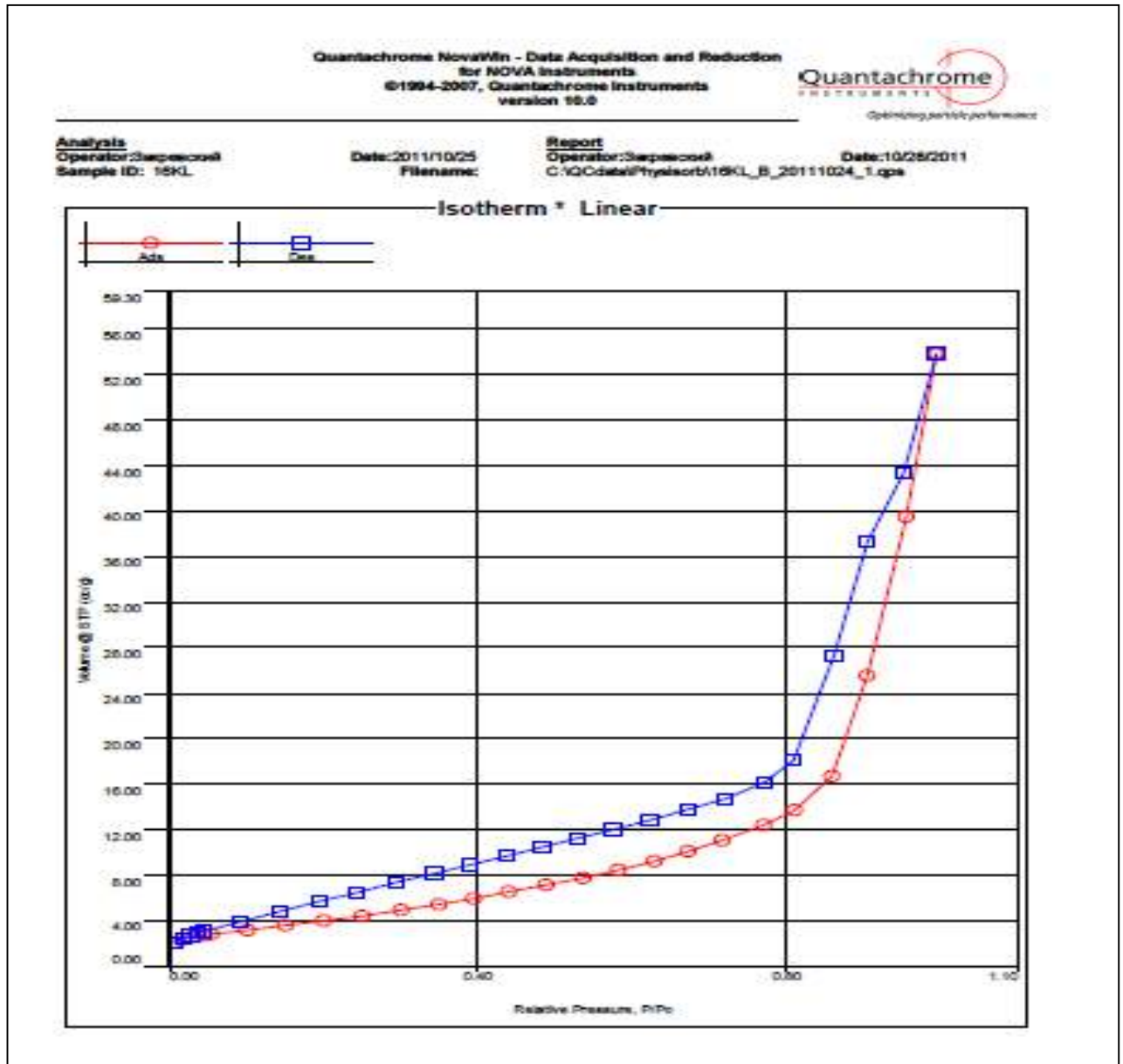


Рис. 5. Кривые адсорбции-десорбции  $N_2$  на катализаторе К1.



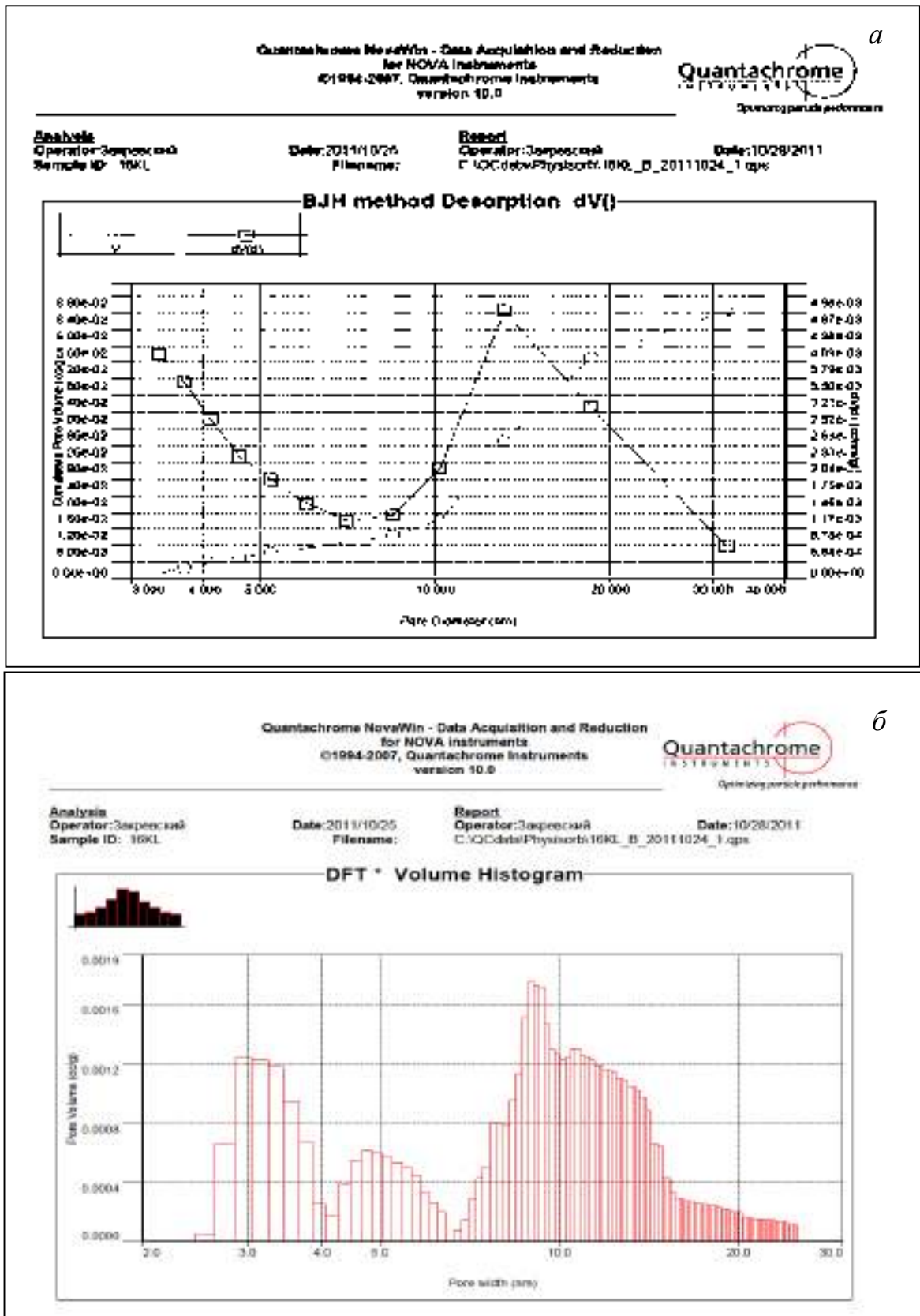


Рис. 6. Результаты адсорбции-десорбции  $N_2$  на катализаторе K1: *a* – синяя кривая распределения по размеру (диаметру) пор, красная кривая полного объема пор, *b* – гистограмма распределения по объему пор.

Катализатор К2 имел тот же состав, что и К1, но был синтезирован путем нанесения  $\text{MoO}_3$  из микросуспензии на тот же ультрадисперсный  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . На Рис. 7а представлена его микрофотография, полученная методом СЭМ. Можно констатировать наличие однородной мезопористой структуры с преобладающим размером пор  $<50$  нм. Микрофотография, полученная с помощью РЭМ (Рис. 7б), показывает, что поверхность катализатора состоит из шестигранных пластин.

Результаты элементного анализа участков поверхности, выделенных на Рис. 7б цветными рамками, свидетельствуют о присутствии только алюминия и кислорода. При этом отсутствуют данные о наличии на поверхности молибдена. Элементный состав К1, определенный методом РЭМ на нескольких участках поверхности (Рис. 7б), приведен в Таблице 2.

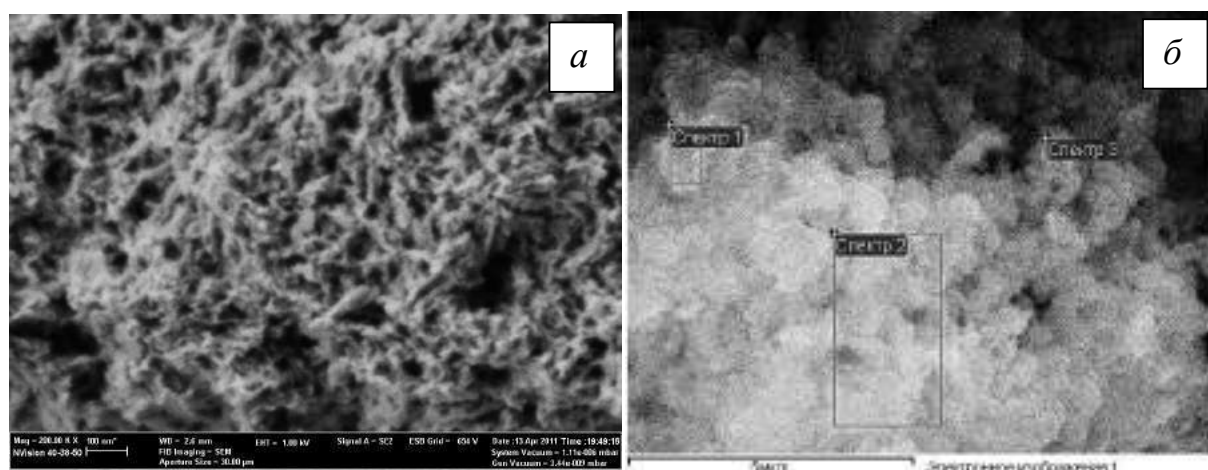


Рис. 7. Результаты исследования катализатора К2 методом СЭМ: а - микрофотография поверхности, б - на микрофотографии выделены участки поверхности, на которых определен элементный состав с помощью РЭМ приставки (результаты представлены в Таблице 2). (Снято член-корр. РАН В.К. Ивановым).

Таблица 2. Элементный состав К1 (Таблица 1), по данным РЭМ.

Элемент	Вес. %
О	55
Al	17
P	13
K	15

Интересно, что и в этом случае рентгеновский метод не показывает присутствия фазы  $\text{MoO}_3$  на поверхности системы. Однако в данном случае видимое отсутствие оксида молибдена нельзя объяснить его высокой дисперсностью, ведь для нанесения был взят прокаленный при температуре  $500^\circ\text{C}$  ультрадисперсный порошок со средним размером кристаллитов 167 нм (образец №2, Таблица 6), и в ходе получения композиции не могло произойти повышение его дисперсности.

По-видимому, молибденовые стержни (Рис. 60, стр. 88) оказались декорированными кристаллитами  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  с размерами 6 нм, рассчитанными с использованием результатов рентгеновской дифракции (Рис. 3 Приложения 2) по формуле Селякова-Шерера. Таким образом, более крупные кристаллы (120-300 нм)  $\text{MoO}_3$  оказались под мезопористым «кружевом»  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . Данные ПЭМ это подтверждают (Рис. 8): на микрофотографиях хорошо видно, что внутри полупрозрачных конгломератов, состоящих из нанокристаллов, находятся более плотные «стержни», которые можно сравнить с изображением на Рис. 60.

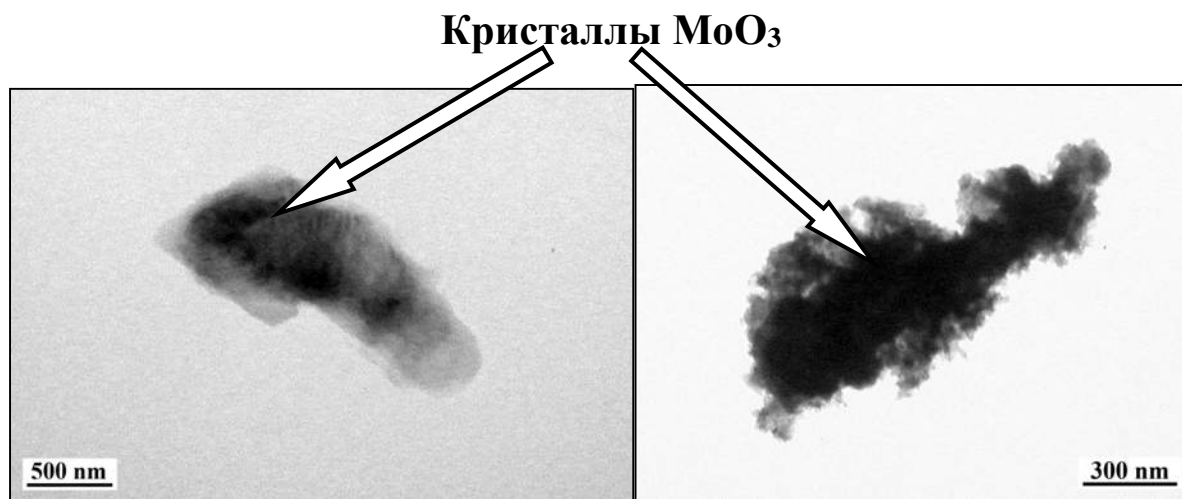


Рис. 8. Микрофотографии катализатора K2, полученные с помощью ПЭМ.

Также нанесением на модифицированный калием  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  Ni- и Mo-содержащих микросуспензий был получен катализатор K3 (Таблица 1). По данным адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$ , он представлял собой мезопористую систему, о чем свидетельствовала характерная форма кривых и петля гистерезиса на Рис. 9а. Было установлено практически полное отсутствие микропор в образце.

Распределение пор по размеру приведено на вставке Рис. 9а. Как видно, мезопористая структура композита представлена порами с диаметром 6-25 нм, а большая доля объема пор обусловлена наличием пор с диаметром 7-13 нм (Рис. 9б).

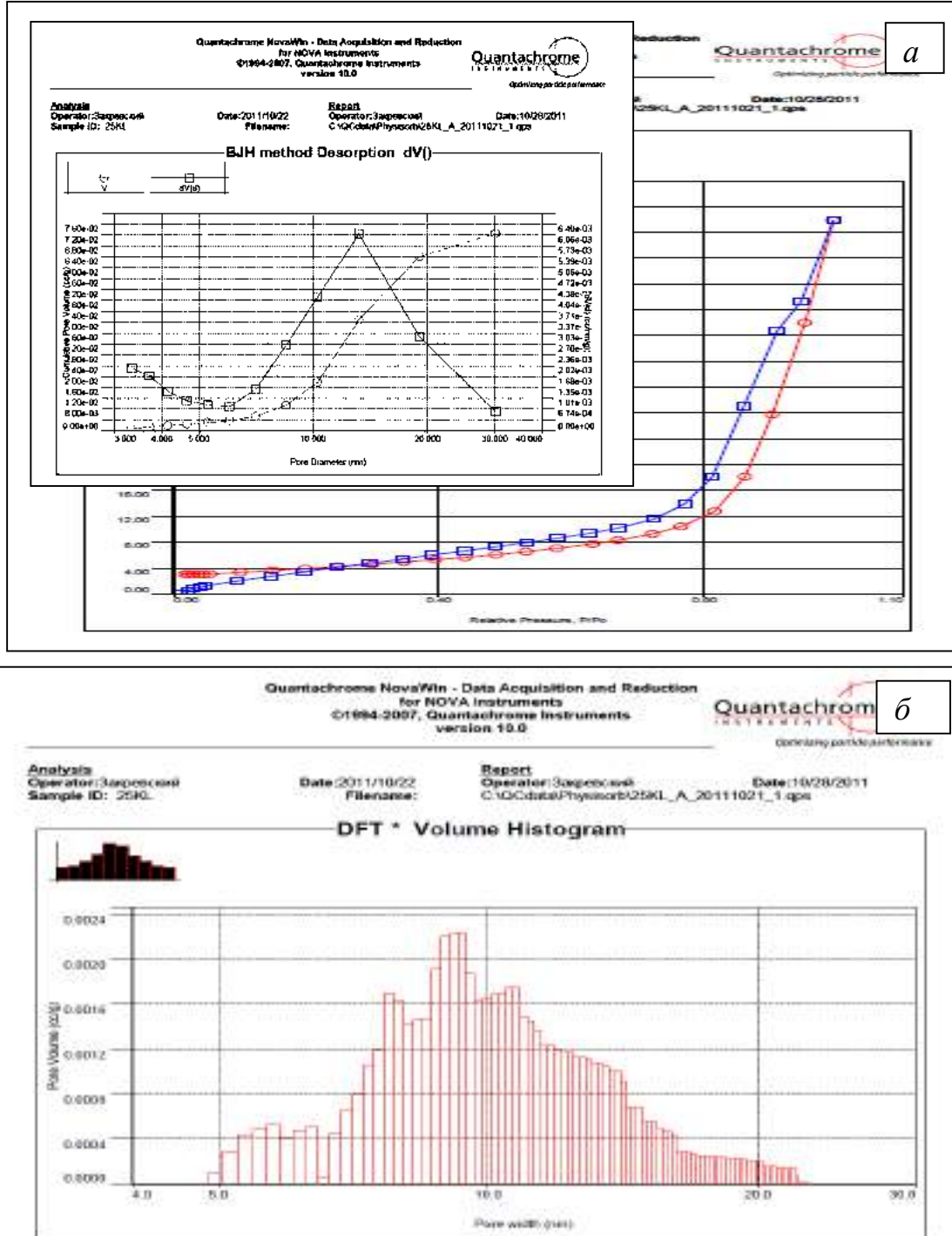


Рис. 9. Данные адсорбции-десорбции  $N_2$  на катализаторе КЗ: а – кривые адсорбции-десорбции  $N_2$ , на вставке – кривые распределения по размеру пор, б – гистограмма распределения пор по объему.

Катализаторы К4 и К5 были получены нанесением Со-Мо-оксидной композиции из смешанного золя (Рис. 2) на однофазный мезопористый  $Ti_{0.03}Si_{0.97}O_2$ . На Рис. 10 представлены результаты его исследования методом адсорбции-десорбции  $N_2$ . Пористая структура носителя на 100% была представлена мезопорами с размерами пор 3-5 нм (вставка на Рис. 10). Были использованы как Na-, так и H-формы силиката.

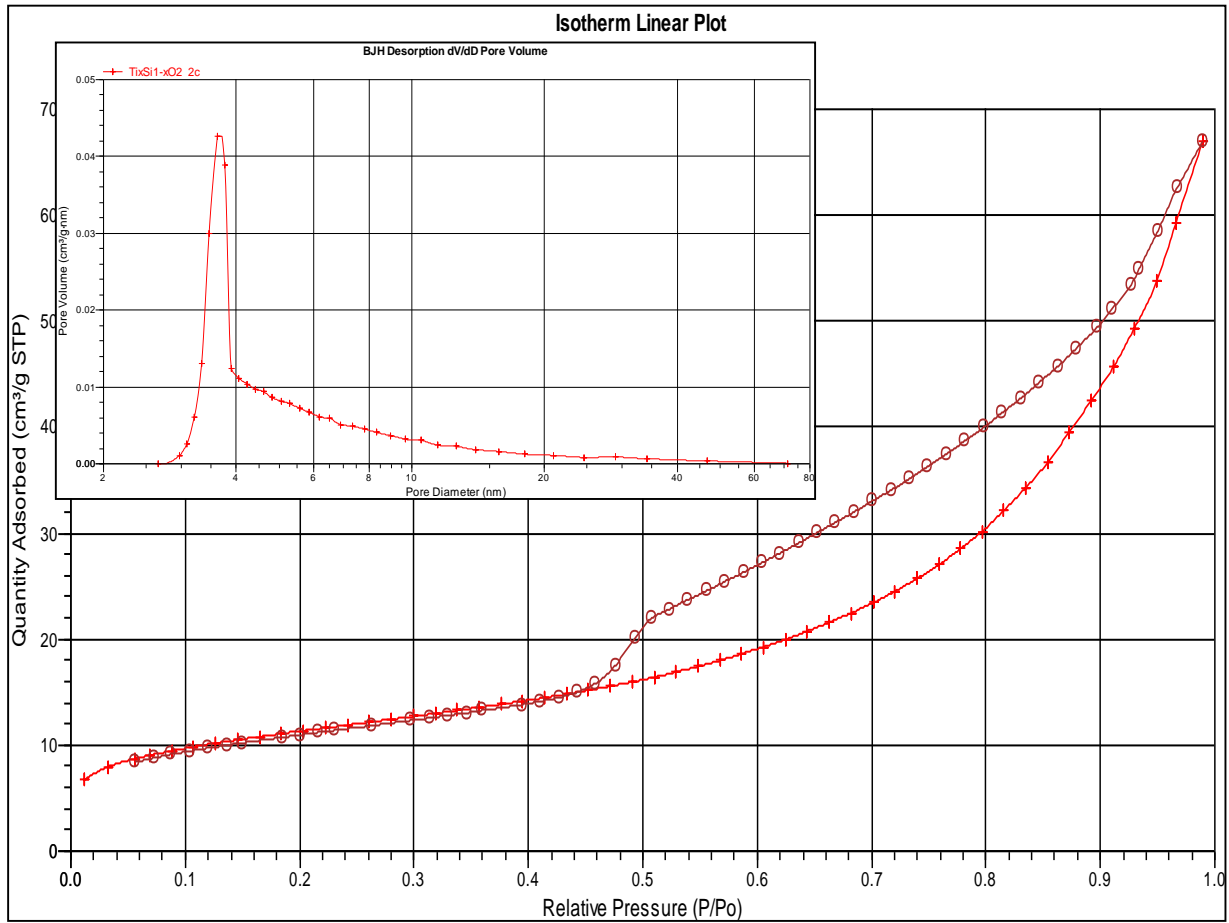


Рис. 10. Результаты адсорбции-десорбции  $N_2$  на исходном  $Ti_{0.03}Si_{0.97}O_2$  (Na-форма): кривые адсорбции-десорбции  $N_2$ , на вставке – распределение пор по размеру.

### Приложение 3

#### Тестирование полученных катализаторов в синтезе спиртов из CO и H<sub>2</sub>

Полученные катализаторы были сульфидированы с использованием H<sub>2</sub>S и протестированы в синтезе Фишера-Тропша с целью получить спирты из смеси CO и H<sub>2</sub> (1/1) в интервале температур 280-360°C. Дифрактограмма сульфидированного K1 приведена на Рис. 1, и свидетельствует о его многофазности. Расшифровка ее показывает, что в состав сульфидированного катализатора сульфат и фосфат калия, сложный сульфид молибдена Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (MoS<sup>x</sup>Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), полифосфат алюминия, молибдат калия, оксид молибдена (MoO<sub>3</sub>) и элементарная сера.

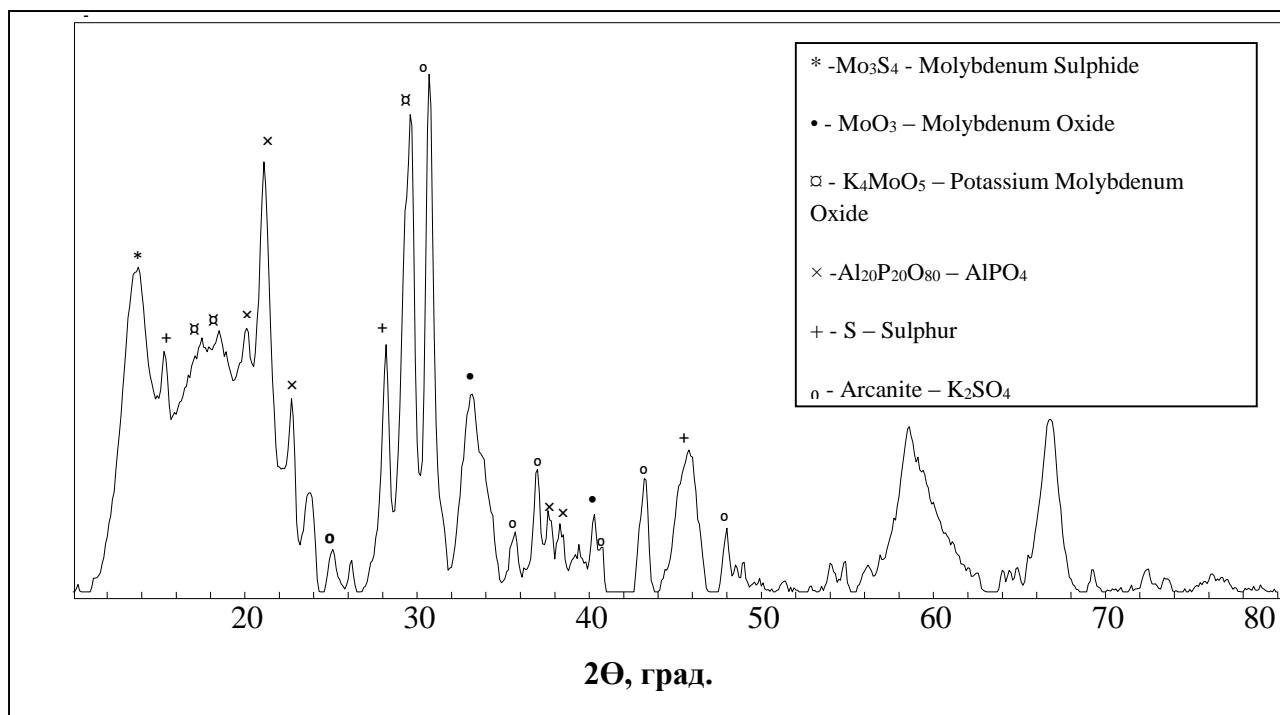


Рис. 1. Дифрактограмма сульфидированного катализатора K1<sub>s</sub>.

На Рис. 2 представлены графики конверсии CO на полученных сульфидированных катализаторах. Как видно, активности систем K3<sub>S</sub>-K5<sub>S</sub> малоразличимы. Наиболее высокая конверсия, 25%, наблюдалась на катализаторе K1<sub>S</sub>, полученном из Mo-содержащего золя (Рис. 2). Такой способ инкорпорирования каталитической фазы позволяет создать условия для формирования внутри мезопор γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ультрадисперсной фазы MoO<sub>3</sub>. Выход

жидкой фракции составлял при этом не более 5% за проход при селективности 25%, а в ее состав, по данным  $^1\text{H}$  ЯМР, входили спирты  $\text{C}_1\text{-C}_4$  (Рис. 3). В Таблице 1 приведен состав полученной жидкой фракции.

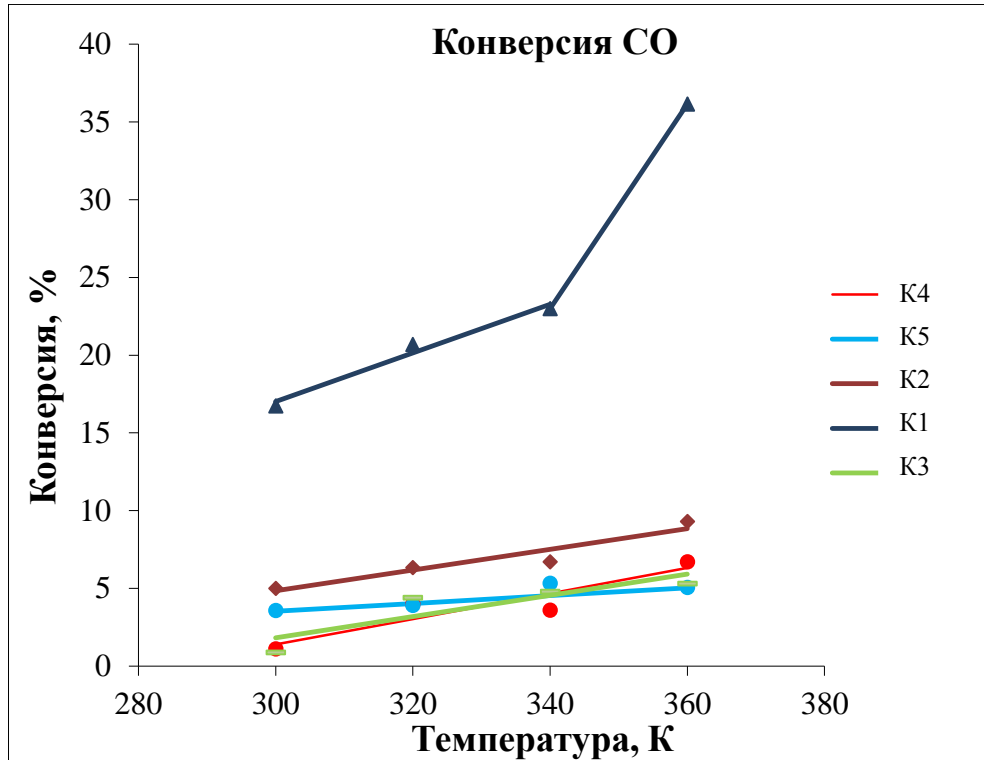


Рис. 2. Конверсия СО на сульфидированных катализаторах.

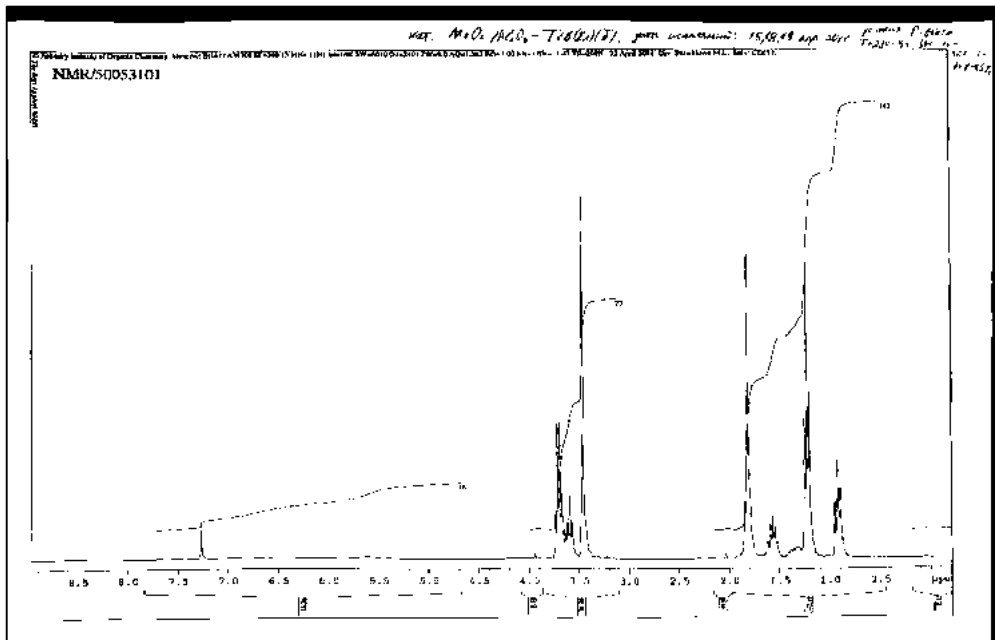


Рис. 3. Результат исследования методом  $^1\text{H}$  ЯМР жидких продуктов, полученных на катализаторе К1<sub>s</sub>.

Таблица 1. Состав жидких продуктов, полученных на катализаторе  $K1_S$  при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (по данным  $^1\text{H}$  ЯМР).

Вещество	Мол. %
метанол	33
этанол	46
пропанол	12
бутанол	9

На Рис. 4 схематично изображен процесс формирования наноразмерных частиц  $\text{MoO}_3$  внутри мезопор. Сначала получают  $\text{Mo}$ -содержащий золь (Рис. 4а), в который засыпают порошок  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (Рис. 4б). Затем при упаривании происходит «прикрепление» золя к поверхности пор (Рис. 4в). При последующей сушке образуются дисперсные частицы ксерогеля, прочно связанные с поверхностью мезопор (Рис. 4г), которые в результате фазообразования при прокаливании переходят в нанокристаллическое состояние  $\text{MoO}_3$  (Рис. 4д). Таким образом, мы получили каталитический нанореактор, в котором, как известно, можно ожидать ускорения процессов и повышения селективности по сравнению с традиционными катализаторами.

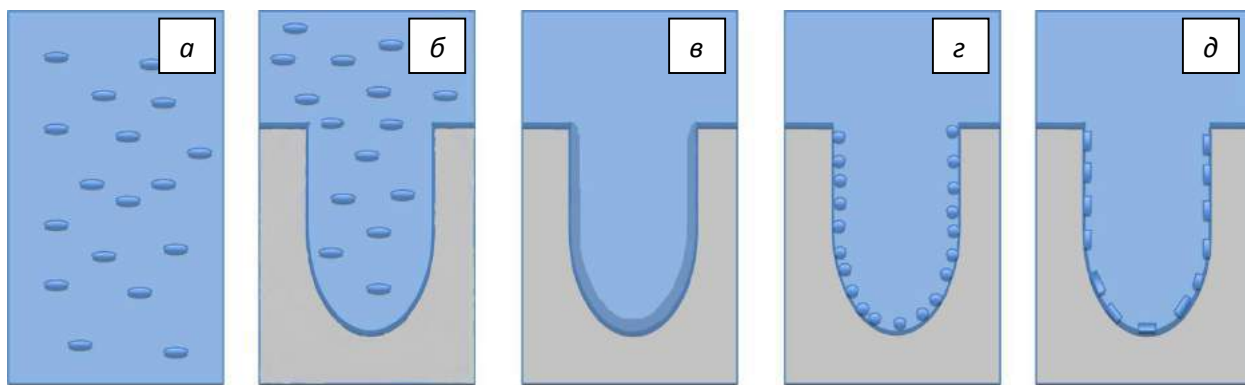


Рис. 4. Схема получения мезопористого катализатора  $K1$ , реализованная в работе

На катализаторе  $K1_S$  селективность по спиртам  $C_1$ - $C_4$  составляла 20% при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , остальные продукты представляли собой газообразные углеводороды  $C_1$ - $C_4$ . На катализаторах  $K3_S$ - $K5_S$  конверсия не превышала 10%, однако, селективность по жидким продуктам на этих системах достигала 50-85% при температуре процесса  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (Рис. 5). В Таблице 2 приведен состав жидких



продуктов (по данным газовой хроматографии), полученных на катализаторе K5<sub>s</sub>. Этанол составляет 85 вес.% жидкой фракции.

Таблица 2. Состав жидких продуктов, полученных на катализаторе K5<sub>s</sub> при 300°C.

Продукты	масс %
MeOH	0,6
EtOH	94,8
Высококипящие УВ	4,6

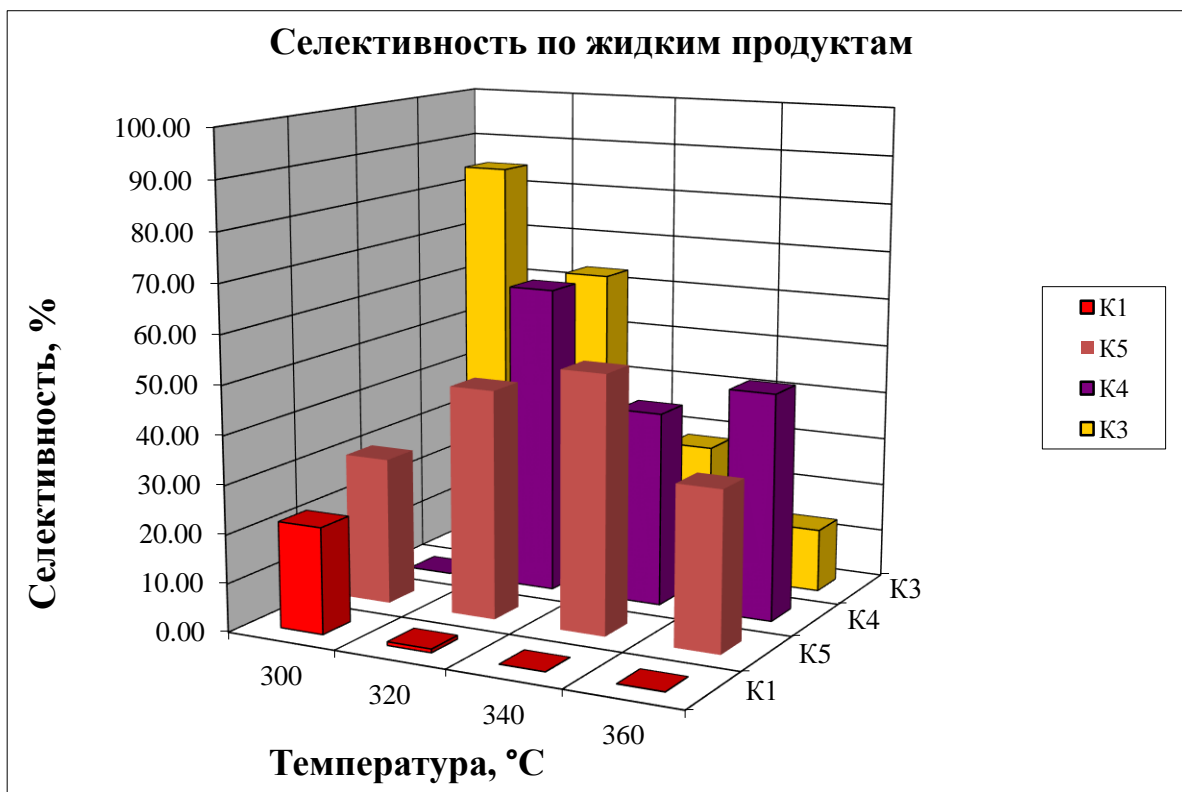


Рис. 5. Селективность по жидким продуктам синтеза Фишера-Тропша на катализаторах K3<sub>s</sub>-K5<sub>s</sub>.