

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

На правах рукописи



Пономарев Иван Васильевич

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ГРАФЕН-КЕРАМИЧЕСКИЕ
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ CeO_2**

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Трусова Елена Алексеевна

Москва 2026 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 Современное состояние работ по синтезу графенсодержащих композитных порошков на основе оксида церия (обзор научно-технической литературы).....	13
1.1 Новые функциональные графенсодержащие материалы на основе оксида церия – перспективные исходные для электродных материалов	13
1.2 Наноструктурированные порошковые системы на основе CeO_2	19
1.2.1 Методы получения нанокристаллического CeO_2	20
1.2.2 Модификация нанокристаллического CeO_2	30
1.2.3 Получение гибридов на основе CeO_2 и графена.....	33
1.2.4 Модификация наночастиц CeO_2 и графенсодержащих гибридных структур на его основе оксидами марганца	52
1.3 Особенности электродных материалов на основе CeO_2 , модифицированного графеном и оксидами марганца.....	70
1.4 Перспективы использования графенсодержащих материалов на основе CeO_2	76
ГЛАВА 2 Экспериментальная часть.....	79
2.1 Исходные материалы	79
2.2 Получение графена	80
2.3 Синтез нанокристаллического CeO_2	81
2.4 Синтез наноструктурированных композитных порошков графен- CeO_2	81
2.4.1 Синтез композитных порошков из двух суспензий: нано- CeO_2 и графена.....	82
2.4.2 Синтез композитных порошков из Ce-содержащего золя и суспензии графена.....	82
2.5 Синтез наноструктурированных бинарных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$	83
2.6 Синтез наноструктурированных тройных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$	84
2.7 Инструментальные методы анализа.....	84

2.7.1 Электронная микроскопия	84
2.7.2 Рентгеновская дифракция	85
2.7.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света	85
2.7.4 Элементный анализ.....	85
2.7.5 Исследование поверхности и пористости порошков	86
2.7.6 Дилатометрия	86
2.8 Тестирование полученных порошков в окислении СО	86
2.9 Электрохимические исследования разработанных систем	88
2.9.1 Изготовление отрицательных электродов для Li-ионных аккумуляторов.....	88
2.9.2 Сборка электрохимических ячеек	90
2.9.3 Циклическая вольтамперометрия и гальваностатические испытания изготовленных электрохимических ячеек.....	90
ГЛАВА 3 Обсуждение результатов.....	92
3.1 Морфологические особенности графена, полученного в различных жидких средах.....	92
3.2 Влияние стабилизатора золя на дисперсность нано- CeO_2	99
3.3 Получение наносистем графен- CeO_2	103
3.3.1 Кристаллизация нано- CeO_2 на листах графена из зольей, стабилизированных ДМОА или ДДА.....	103
3.3.2 Нанесение листов графена на нано- CeO_2 путем соединения двух суспензий	118
3.3.3 Возможные механизмы формирования наноструктурированных гибридных систем на основе графена и CeO_2	122
3.4 Особенности термического поведения нанокристаллического CeO_2 в гибридных системах с графеном	125
3.5 Модификация оксидами марганца наночастиц CeO_2 и графен- CeO_2 путем использования Mn-содержащих зольей.....	129
3.6 Влияние графена на скорость обменных процессов в системах на основе CeO_2	140

3.7 Электрохимические свойства синтезированных систем	147
3.7.1 Системы на основе CeO_2 , модифицированного графеном	147
3.7.2 Системы на основе CeO_2 , модифицированного графеном и/или оксидами марганца	154
3.7.3 Разработанные композитные порошки – перспективная основа для отечественного материала электродов Li-ионных аккумуляторов.....	166
ВЫВОДЫ	167
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	169
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	170
ПРИЛОЖЕНИЯ	199

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее актуальных направлений материаловедческих исследований является поиск новых материалов для высокоэффективных устройств хранения и преобразования энергии, в том числе малоразмерных. Перспективными устройствами для этих целей являются химические источники тока (ХИТ), а именно литий-ионные (Li-ионные) аккумуляторы, и суперконденсаторы. Однако практически все современные Li-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы страдают от ряда недостатков. Недостатками аккумуляторов являются риск возгорания, потеря емкости с каждым рабочим циклом, саморазряд и чувствительность к температуре окружающей среды. Недостатки современных суперконденсаторов заключаются в низкой плотности заряда по сравнению с обычными аккумуляторами и в том, что они способны сохранять значительно меньше энергии на единицу массы или объема, чем Li-ионные аккумуляторы. Кроме того, в энергетической отрасли ощущается нехватка материалов для разработки электродов для аккумуляторов современной микроэлектроники. Для создания высокоэффективных систем преобразования и хранения энергии требуются новые материалы с улучшенными электрохимическими характеристиками.

В качестве исходных для производства электродов Li-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов исследователями и разработчиками рассматриваются оксиды переходных металлов. Среди них оксиды церия (CeO_2) и марганца (Mn_xO_y) являются перспективными кандидатами на эту роль благодаря экологичности, экономической эффективности и электрохимическим окислительно-восстановительным свойствам, а также способности быстрого обратимого перехода $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ в оксиде церия и распространенности, экологической безопасности и, что наиболее важно, высокой теоретической удельной емкости оксидов марганца. К сожалению, несмотря на удовлетворительные результаты по накоплению электрохимического заряда, электроды из материалов на основе этих оксидов демонстрируют малое количество рабочих циклов заряда/разряда. Установлено, что модификация CeO_2 ,

Mn_xO_y или бинарных систем (Mn_xO_y/CeO_2) графеном позволяет повысить емкость и стабильность устройств. Однако в мировой практике отсутствуют технологически приемлемые способы производства в больших количествах исходных графенсодержащих гибридов, структура которых способствовала бы получению порошков с востребованными физико-химическими, в частности электрохимическими, свойствами. В немногочисленных исследовательских публикациях, посвященных графен-керамическим материалам на основе CeO_2 , практически не уделяется внимания изучению процесса формирования гибридных структур на наноуровне. Кроме того, они посвящены использованию кислородсодержащих производных графена, которые не обладают уникальными физико-химическими свойствами бескислородного аналога.

Представленная исследовательская работа посвящена созданию научных основ технологии получения наноструктурированных композитных порошков на основе нано- CeO_2 , модифицированного листами бескислородного графена и добавками Mn_xO_y , предназначенных для создания компонентов электронных устройств и катализаторов с улучшенными физико-химическими свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00554_a). Исследование соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития РФ (Указ Президента РФ от 28.02.2024 г. №145 «О стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», п. 21а).

Актуальность исследования обусловлена высокой востребованностью новых материалов для решения проблемы повышения эффективности работы топливных элементов, электродов Li-ионных аккумуляторов, солнечных батарей, суперконденсаторов, транзисторов, оснащения малоразмерной электроники, мезопористых (фото)катализаторов.

Степень разработанности темы исследования: анализ публикаций последних лет показывает, что композитные структуры на основе графена и

оксидов переходных металлов, в частности церия и марганца, в настоящее время востребованы для использования в энергетике, микроэлектронике и катализе. Однако, несмотря на это, опубликованных результатов немного. К тому же они разрознены и касаются, главным образом, гибридных систем с кислородсодержащими производными графена, в которых он необратимо утратил свои уникальные электронные свойства.

В настоящее время проблемы, препятствующие полномасштабному производству графенсодержащих гибридных материалов с необходимыми физико-химическими свойствами, остаются нерешенными. Одной из них является получение и сохранение бескислородного графена. Установлено, что композитные системы именно на его основе обладают особыми свойствами (механическими и тепло- и электропроводными). В настоящее время в мировой практике для получения производных графена используют метод Хаммерса или модифицированный его вариант, которые не обеспечивают получения высококачественного графена вследствие присутствия в структуре кислородсодержащих функциональных групп, разрушающих sp^2 -электронную систему. Еще одной нерешенной проблемой является обеспечение равномерного распределения листов графена в объеме материала. Решение перечисленных проблем будет способствовать развитию технологий графенсодержащих гибридных материалов. Поэтому актуальной является разработка экономичного, экологически приемлемого, масштабируемого способа синтеза композитных порошков на основе бескислородного графена и оксидов церия и марганца с равномерным распределением компонентов на наноуровне.

Цель работы заключалась в создании научных основ технологии получения композитных порошков на основе нанокристаллического SeO_2 , модифицированного листами бескислородного графена, с добавками оксидов марганца, предназначенных для разработки компонентов электронных устройств с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1) разработка синтеза композитов графен- CeO_2 двумя способами: путем кристаллизации CeO_2 из золя на листах графена и нанесением листов графена на нанокристаллы CeO_2 ;

2) исследование и установление морфологических особенностей бескислородного графена в суспензиях, полученных сонохимическим методом в различных водно-органических средах;

3) сравнительное исследование фазового состава и морфологии композитных порошков, полученных из Се-содержащего золя и нанокристаллического CeO_2 , с содержанием графена 0,3-1,5 масс.%;

4) разработка комплексного подхода к синтезу графенсодержащих двойных и тройных композитов на основе оксидов Се и Мп с равномерным распределением на наноуровне листов графена в объеме;

5) исследование характера взаимодействий компонентов в графен-керамических системах;

6) установление влияния бескислородного графена на электрохимические свойства наноструктурированных композитов на основе оксидов Се и Мп.

Научная новизна результатов исследования заключается в следующем:

1) впервые получены композитные порошки на основе нанокристаллического CeO_2 , модифицированного листами бескислородного графена и/или оксидами марганца, путем сочетания золь-гель и сонохимической техник, позволяющего контролировать на молекулярном уровне процесс формирования композитных частиц;

2) установлено, что кристаллизация CeO_2 на листах бескислородного графена приводит к формированию частиц, по морфологии отличающихся от CeO_2 , полученного в золе;

3) установлены закономерности формирования тройных композитных структур на основе CeO_2 , графена и Mn_xO_y , заключающиеся в изменении фазового состава Мп-оксидного компонента по мере повышения содержания графена и ускорении транспорта электронов в системе;

4) впервые показано, что введение менее 1 масс.% графена в нанопорошок CeO_2 приводит к снижению температуры начала его спекания в 1,2 раза и повышает величину усадки практически в 2 раза по сравнению с чистым нано- CeO_2 ;

5) впервые показано, что введение менее 1 масс.% бескислородного графена в нанопорошки CeO_2 и $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ способствует повышению скорости поверхностных обменных процессов с участием электронов за счет синергетического эффекта взаимодействия оксидов церия и марганца и sp^2 -электронной системы графена;

6) установлено, что синергетический эффект взаимодействия бескислородного графена и оксидов церия и марганца способствует улучшению электрохимических свойств (удельная емкость и циклическая стабильность) гибридных систем графен- CeO_2 и $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен-}\text{CeO}_2)$ по сравнению с чистыми оксидами или бинарными системами $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$.

Теоретическая и практическая значимость исследования:

1) разработана отечественная импортозамещающая технология получения наноструктурированных систем на основе CeO_2 , Mn_xO_y и листов бескислородного графена, предназначенных для создания композитных материалов широкого спектра приложений и особенно востребованных в энергетике и катализе;

2) предложены механизмы формирования порошков на основе CeO_2 , Mn_xO_y и листов графена, предназначенных для создания новых электродных материалов;

3) предложенный способ получения наноструктурированных материалов электрохимического назначения решает проблему равномерного распределения на наноуровне графена в объеме графен-керамических композитов на основе оксидов Ce и Mn. Полученные на основе разработанных порошков электроды показали стабильную емкость $>100 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ в течение 100 рабочих циклов и кулоновскую эффективность более 90%, сопоставимые с характеристиками известных из открытой печати электродных материалов;

4) предложенное технологическое воплощение разработанного способа синтеза порошков графен- Me_xO_y ($\text{Me} = \text{Ce}, \text{Mn}$) в условиях отечественного

производства не потребует сложного и дорогостоящего оборудования, а включение этапа получения бескислородного графена в технологическую цепочку упрощает логистику и снижает себестоимость композитных порошков; при этом использование доступных реагентов, практически не повышающих нагрузку на окружающую среду, обуславливает экологическую приемлемость предлагаемой технологии, что выгодно отличает разработанный способ от метода Хаммерса.

Результаты работы используются в специализированной организации ООО «ГРАФЕНОКС»; получен 1 патент РФ.

Положения, выносимые на защиту: (1) способ получения наноструктурированных композитных систем на основе CeO_2 и бескислородного графена, представляющий собой сочетание золь-гель и сонохимической техник; (2) влияние листов бескислородного графена на формирование композитных структур на основе CeO_2 с равномерным распределением на наноуровне графена в объеме материала; (3) способ модификации наночастиц CeO_2 и графен- CeO_2 оксидами марганца с использованием Mn-содержащих золь; (4) бинарные графен- CeO_2 и тройные Mn_xO_y /(графен- CeO_2) композитные системы, являющиеся основной при создании электродных материалов для Li-ионных аккумуляторов; (5) влияние листов бескислородного графена и способа их введения в наноструктурированные порошки CeO_2 и Mn_xO_y на электрохимические свойства гибридов.

Достоверность сформулированных положений обеспечена высокой степенью воспроизводимости результатов синтезов и количественного анализа (97-98%), а также современным уровнем использованного аналитического оборудования.

Личный вклад соискателя заключается в сонохимическом получении суспензий графена, синтезе всех разработанных порошков, сборке электрохимических ячеек с электродами на основе разработанных порошков и проведении их электрохимических испытаний, участии в комплексном анализе и интерпретации результатов инструментального исследования полученных

объектов, подготовке рукописей публикаций и оформлении патента, написании диссертации, в презентации полученных результатов на конференциях.

Апробация результатов. Материалы, изложенные в диссертационной работе, лично представлены автором в докладах на XXXI Менделеевской школе-конференции молодых ученых, 2021 г. (*Москва*); XIII Школе-конференции молодых ученых «КоМУ-2021», 2021 г. (*Ижевск*); 13-ой, 14-ой, 15-ой, 17-ой и 18-ой международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 2021-2026 гг. (*Троицк, Москва*); XVIII-XXII Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2021-2025 гг. (*Москва*); XXIV и XXVI Международных научно-практических конференциях студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 2023 и 2025 гг. (*Томск*); 16th Sino-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies, 2023 г. (*Хайкоу, Китай*); VIII Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО», 2023 г. (*Москва*); IX Всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых», 2024 г. (*Самара*); Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2025», 2025 г. (*Москва*); 18-ой конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела», 2026 г. (*Черноголовка*); также на Всероссийском фестивале технических достижений «Техносреда», 2021 г. (*Москва, ВДНХ*) и научном семинаре «Керамика и огнеупоры – новые материалы, технологии и оборудование», 2026 г. (*Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева*).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 36 научных публикациях, 2 статьях в журналах, индексируемых в RSCI, 4 – в журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science, приравненных к журналам категории K1 ВАК, и 1 патенте РФ (Индекс Хирша: Scopus – 1, WoS – 2, РИНЦ – 2).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, включающего 250 ссылок. Диссертация изложена на 201 странице, включает 16 таблиц, 94 рисунка, 24 формулы и 3 приложения.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному руководителю к.х.н. Трусовой Елене Алексеевне. Автор выражает благодарность сотрудникам ИМЕТ РАН – к.х.н. Загайнову И.В., к.т.н. Титову Д.Д., к.т.н. Лысенкову А.С., к.т.н. Коновалову А.А., к.т.н. Румянцеву Б.А., Проектного центра ИТЕР – к.х.н. Кириченко А.Н., НИТУ МИСиС – к.х.н. Шелехову Е.В., МГУ – к.т.н. Абрамчуку С.С., ТИСНУМ – к.ф.-м.н. Пережогину И.А. за проведение инструментального анализа и тестирование синтезированных систем, сотрудникам ФИЦ ПХФ и МХ РАН – к.х.н. Левченко А.В., к.х.н. Евщик Е.Ю., Колмакову В.Г. за помощь в исследовании электрохимических свойств синтезированных систем.

Автор выражает искреннюю благодарность к.т.н. Афзал А.М. (ИМЕТ РАН) за помощь при подготовке диссертации и каждодневную товарищескую поддержку, а также своей семье и близким за поддержку при выполнении исследований и подготовке диссертации.

ГЛАВА 1

Современное состояние работ по синтезу графенсодержащих композитных порошков на основе оксида церия (обзор научно-технической литературы)

1.1 Новые функциональные графенсодержащие материалы на основе оксида церия – перспективные исходные для электродных материалов

Развитие инновационной низкоуглеродной технологической среды требует создания передовых более эффективных систем хранения и преобразования энергии с высокой плотностью, к которым, прежде всего, относят Li-ионные аккумуляторы, способные обеспечить не только хранение энергии, но и баланс ее потребления [1, 2]. Одним из возможных решений проблемы эффективного хранения энергии высокой плотности для электромобилей и энергосистем является создание доступных ХИТ, которые аккумулируют энергию, вырабатываемую в периоды низкого спроса, и высвобождают ее в периоды пикового спроса, таким образом, снижая зависимость от резервных электростанций, работающих на ископаемом топливе. **ХИТ** – это устройство, преобразующее энергию химических реакций в электрическую энергию; принцип его работы заключается в передаче носителей заряда от одного электрода к другому в ходе окислительно-восстановительных реакций на электродах. При этом электроны движутся во внешней электрической цепи, а положительные ионы для сохранения электронейтральности – через ион-проводящую среду, электролит [3]. Типичная структура ХИТ, представленная на Рис. 1, включает положительный и отрицательный электроды, электролит и сепаратор – изолирующую мембрану, способную пропускать катионы, но препятствующую прохождению электронов, тем самым предотвращая короткое замыкание. Электроды являются ключевым компонентом, влияющим на производительность ХИТ. Они должны иметь большую удельную поверхность и высокую электронную проводимость, обеспечивающие эффективное проникновение ионов электролита и быстрый перенос электронов.

В настоящее время существуют три вида ХИТ: первичные (гальванические – одноразовые), вторичные (перезаряжаемые аккумуляторы), топливные

элементы (работающие на топливе) [3]. Наиболее востребованными в настоящее время являются Li-ионные аккумуляторы, поскольку они демонстрируют высокую удельную плотность энергии, способны сохранять большое количество энергии на единицу массы и объема, обладают высоким КПД и характеризуются длительным сроком службы [4]. Среди главных недостатков литиевых аккумуляторов является риск возгорания, так называемый «тепловой разгон», вызванный повреждением или перезарядом батареи, коротким замыканием или перегревом внутри аккумулятора и приводящий к возникновению неконтролируемой химической реакции с последующим воспламенением или взрывом жидкого электролита. К недостаткам также относятся потеря емкости с каждым рабочим циклом, саморазряд и чувствительность к температуре окружающей среды. Разработка и использование суперконденсаторов позволит решить перечисленные проблемы в аккумулировании и сохранении энергии. Суперконденсаторы подразделяются на **двойнослойные конденсаторы**, накопление энергии в которых происходит за счет электростатической адсорбции ионов на поверхности электродов и формирования двойного электрического слоя, и **псевдоконденсаторы**, в которых на поверхности электродов протекают окислительно-восстановительные реакции [5]. В дальнейшем будут рассматриваться именно псевдоконденсаторы.

Структура суперконденсатора аналогична ячейке ХИТ (Рис. 1). Достоинствами суперконденсаторов по сравнению с традиционными аккумуляторами являются: высокая удельная емкость, длительный срок службы, высокая удельная мощность и быстрая скорость перезарядки [5, 6]. Однако современные суперконденсаторы имеют существенные недостатки: более низкую плотность заряда по сравнению с традиционными аккумуляторами, высокую скорость саморазряда и высокую стоимость [7].

В настоящее время в энергетической отрасли наблюдается дефицит материалов, необходимых для разработки суперконденсаторов с увеличенной зарядной емкостью, что особенно важно для создания устройств накопления энергии в миниатюрной электронике [8]. Для разработки высокоэффективных

систем преобразования и хранения энергии требуются новые материалы с улучшенными электрохимическими свойствами [9].

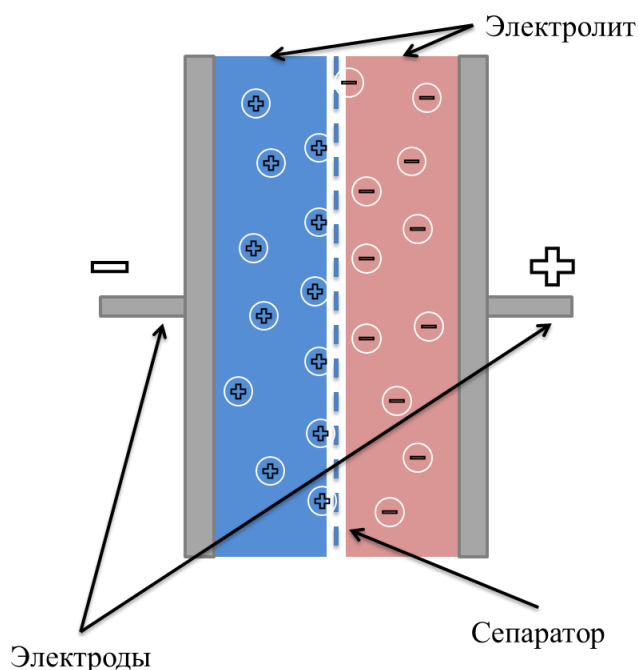
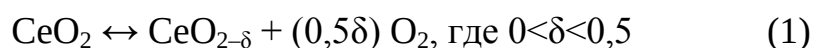


Рис. 1. Схема строения ячейки электрохимических устройств

В последнее десятилетие большое значение имели работы над Li-воздушной (Li-O₂) батареями, сверхвысокая удельная емкость которой (3500 Вт·ч/кг) способна обеспечить эффективность, сопоставимую с эффективностью нефтяного топлива [10, 11]. Важным компонентом Li-O₂ аккумуляторов является кислородный электрод, который обеспечивает восстановление кислорода в процессе разряда и окисление Li₂O₂ в процессе заряда, что во многом зависит от подвижности электронов в материале [12]. Однако недостатками Li-O₂ аккумуляторов являются медленная кинетика реакции восстановления и выделения кислорода на электроде, что часто приводит к высокому перенапряжению, ограниченной разрядной емкости и низкой производительности. Поэтому важно проектировать и производить электродные материалы с повышенной каталитической активностью. Однако пока Li-O₂ находятся на стадии разработки, большее распространение в технике получили Li-ионные аккумуляторы.

В настоящее время в качестве исходных компонентов для производства электродов Li-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов исследователями и разработчиками рассматриваются оксиды переходных металлов, например ванадия, железа, кобальта, марганца и никеля [13-16]. Внимание исследователей привлекает CeO_2 , являющийся одним из керамических материалов, которые демонстрируют повышенную электрохимическую активность. CeO_2 признан одним из наиболее привлекательных альтернативных кандидатов на роль основы электродных материалов для суперконденсаторов и компонентов электродов Li-ионных аккумуляторов благодаря своей экологичности, высокой экономической эффективности и электрохимическим окислительно-восстановительным свойствам, а также способности к быстрому обратимому переходу $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$. Последнее делает CeO_2 перспективным катализатором электрохимических реакций в Li- O_2 батареях [17]. В них на стадии разряда слабое взаимодействие между кислородом и каталитическими участками электрода, вызванное компактным поверхностным осаждением Li_2O_2 на нем, является причиной ограниченной разрядной емкости батарей [18]. CeO_2 может действовать как «резервуар», который обратимо поглощает и высвобождает кислород, что описывается следующей обратимой реакцией:



В свою очередь, повышенная подвижность кислорода значительно ускоряет кинетику химической реакции его поглощения/выделения [18, 19]. CeO_2 и наноструктурированные композиты на его основе признаны перспективными активными материалами суперконденсаторов и Li-ионных аккумуляторов [20, 21]. Окислительно-восстановительные и каталитические свойства CeO_2 становятся более выражены при смешивании с другими оксидами переходных металлов. Наиболее интересными среди них являются оксиды марганца.

Электродные материалы на основе Mn_xO_y востребованы для использования в Li-ионных аккумуляторах и суперконденсаторах благодаря их невысокой себестоимости, доступности сырья, морфологическим и электрохимическим характеристикам, а также высокой теоретической электронной емкости [22, 23].

Mn_3O_4 является многообещающим кандидатом на роль исходного в производстве электродного материала для суперконденсаторов. Наиболее перспективным считается MnO_2 благодаря высокой теоретической удельной емкости, широкому диапазону рабочих потенциалов, высокой электрохимической активности и экологичности [24]. Установлено, что бинарные системы $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ демонстрируют выдающиеся электрохимические характеристики и повышенную способность к переносу электронов за счет взаимодействия d-орбиталей оксидов на уровне Ферми [25]. Однако, несмотря на удовлетворительные результаты по накоплению электрохимического заряда, электроды из материалов на основе оксидов церия и марганца быстро теряют активность в концентрированных кислых электролитах, выдерживая малое количество циклов заряда/разряда.

Недавно показано, что использование графена в качестве компонента материалов для электродов электрохимических суперконденсаторов позволяет добиться высокой емкости устройства и отличной стабильности в работе (до 2000 циклов) [26-28]. Графен является одним из идеальных компонентов электродных материалов для Li-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов благодаря высоким удельной поверхности и электропроводности, пористости и отличной химической стабильности [4, 29-32].

В настоящее время в мировой практике для получения графена используют метод Хаммерса или модифицированный его вариант, которые не обеспечивают получения высококачественного графена [33]. В них используют такие агрессивные и токсичные окисляющие и восстанавливающие реагенты как серная кислота (H_2SO_4), перманганат калия (KMnO_4) и гидразин (N_2H_4). В результате воздействия окисляющих реагентов на графит получают графен с большим количеством кислородсодержащих функциональных групп, так называемый окисленный графен (оксид графена, ОГ). Наличие О-содержащих групп приводит к появлению в структуре ОГ дефектов, которые разрушают протяженную sp^2 -электронную систему графена, обеспечивающую его уникальные электрохимические свойства. Для частичного удаления О-содержащих групп ОГ подвергают восстановлению с получением восстановленного окисленного

графена (ВОГ). Восстановление ОГ до чистого, бескислородного, графена не удается, поскольку на дефектах и краях листов О-содержащие группы удалить полностью невозможно [34]. Удаление функциональных групп не приводит к образованию протяженной sp^2 -электронной системы, что исключает восстановление первоначальной структуры и уникально высокой проводимости.

При восстановлении окисленные формы графена становятся склонными к агрегации из-за сильного π – π взаимодействия между слоями, что значительно снижает его электронную емкость. Поэтому предотвращение агрегации графеновых листов является одной из актуальных задач, решение которой позволит решить проблемы, препятствующие созданию электродных материалов с повышенной емкостью. Для ее решения исследователи предлагают вводить в пространство между графеновыми листами (нано)частицы оксидов металлов, наиболее перспективными из которых являются оксиды переходных металлов, в частности церия или марганца [35, 36].

Установлено, что использование графена и оксидов церия и марганца в качестве компонентов материалов для электродов литиевых аккумуляторов и суперконденсаторов позволяет достичь высокой производительности устройств и отличной стабильности их работы [4, 12, 28, 36]. Однако, несмотря на высокую востребованность новых гибридных материалов на основе SeO_2 , модифицированного графеном и оксидами марганца, эта ниша не заполнена, и опубликованных результатов немного. К тому же они разрознены и касаются, главным образом, систем с О-содержащими производными графена [37, 38]. Поскольку в структуре ОГ и ВОГ присутствуют О-содержащие группы, разрушающие sp^2 -электронную систему графена, есть основания полагать, что системы с включениями ОГ или ВОГ не обладают всем комплексом свойств графеносодержащих композитов.

Тройные композитные системы на основе SeO_2 , модифицированного графеном и Mn_xO_y , являются привлекательной альтернативой материалов, предназначенных для изготовления высокоэффективных электродов Li-ионных батарей и суперконденсаторов, топливных элементов и (фото)катализаторов. В

настоящее время не известно простых и стандартизированных способов синтеза, позволяющих получать и сохранять чистый, бескислородный, графен, ингибировать его агломерацию и обеспечить высокую воспроизводимость по фазовому составу композитных структур и равномерность распределения компонентов в объеме материала. Поэтому продолжается поиск путей решения обозначенных выше проблем, препятствующих созданию полномасштабного производства графенсодержащих гибридов с оксидами церия и марганца.

1.2 Наноструктурированные порошковые системы на основе CeO_2

Диоксид церия – оксид редкоземельного металла церия, один из наиболее распространенных и недорогих оксидов редкоземельных металлов. CeO_2 считается перспективной основой для создания композитных порошковых систем, востребованных в энергетике и катализе благодаря целому ряду уникальных свойств, среди которых особенно привлекательным является легкость образования поверхностных кислородных вакансий. Такие дефекты повышают скорость диффузии кислорода в кристаллической решетке CeO_2 , что в сочетании со способностью к быстрому обратимому переходу $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ делают CeO_2 идеальным кандидатом для систем, в которых требуется сочетание быстрого электронного обмена и высокой электронной емкости.

Помимо энергетики материалы на основе нано- CeO_2 востребованы в таких важных секторах химической промышленности, как производство конструкционной керамики, твердооксидных топливных элементов, адсорбентов и (фото)катализаторов [8, 38, 39]. Широкий спектр практических приложений материалов на основе CeO_2 обуславливает ряд требований к его морфологии и составу для каждого конкретного случая. Поэтому важным является подбор оптимальных параметров метода синтеза для достижения желаемых эксплуатационных характеристик. Прежде чем рассматривать композитные структуры на основе CeO_2 и способы их получения, необходимо детально изучить существующие методы получения самого нано- CeO_2 .

1.2.1 Методы получения нанокристаллического CeO_2

Из литературы известно множество методов получения нано- CeO_2 ; принцип, достоинства и недостатки основных из них приведены в Таблице 1 [39-43]. Например, предложен метод гомогенного осаждения CeO_2 при комнатной температуре, позволяющий получить неагломерированные частицы. В качестве комплексообразователя и диспергирующих агентов использовали полиэтиленимин (ПЭИ) или натриевую соль карбоксиметилированного полиэтиленимина (Трилон Р). Как известно, взаимодействие хелатирующих агентов с ионами металла зависит от pH среды: с повышением кислотности происходит окисление Ce^{3+} до Ce^{4+} . Полученный осадок состоит из кристаллов CeO_2 со средним размером ~ 5 нм (ПЭИ) или >5 нм (Трилон Р). Как видно по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), для образца, полученного с использованием ПЭИ, наблюдалось образование крупных агломератов, тогда как с Трилоном Р частицы были практически монодисперсными (Рис. 2).

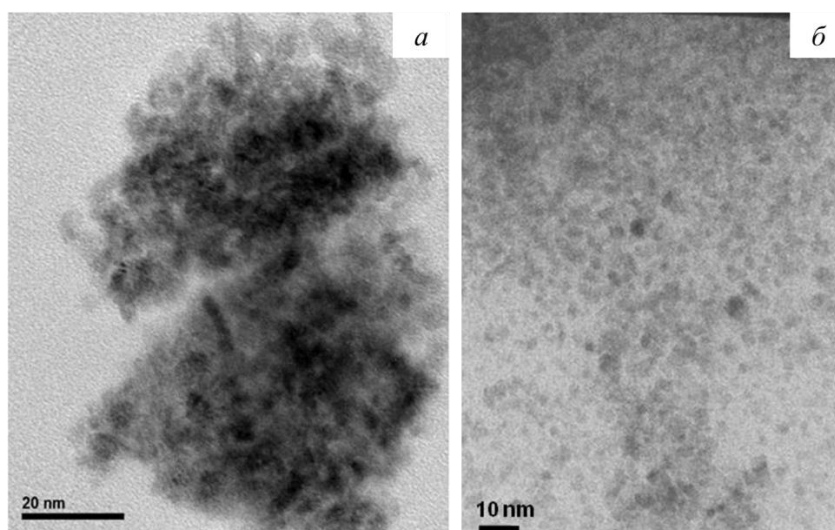


Рис. 2. ПЭМ изображения порошков CeO_2 , синтезированного с использованием ПЭИ (а) и Трилона Р (б) [43]

Таблица 1. Методы получения нанокристаллического CeO_2

Описание метода	Преимущества	Недостатки	Источ- ник
Химическое осаждение Используют соли Ce (III), щелочные осадители и ПАВ на основе солей Na и высокомолекулярных N-содержащих органических соединений. Термообработку выделившегося осадка ($\text{Ce}(\text{OH})_4$) проводят при температурах не ниже 450°C .	Быстрое протекание реакции. Простота аппаратного оформления процесса. Масштабируемость.	Высокая чувствительность процесса к условиям синтеза: pH, температуре, продолжительности реакции. Низкая селективность по структуре. Присутствие в продукте следов разложения ПАВ. Необходимость многостадийной промывки.	[43, 44]
Соосаждение Синтез частиц CeO_2 , легированных оксидами других металлов. Растворы солей Ce и других металлов прикапывают к раствору осадителя (карбоната калия или гидроксида натрия). Выпавший осадок гидроксилов многократно промывают и прокаливают.	Высокие скорости реакций. Простота аппаратного оформления процесса. Возможность получать легированный CeO_2 или двойные оксиды на основе CeO_2 . Равномерное распределение в материале легирующих добавок. Масштабируемость процесса.	Высокая чувствительность процесса к условиям синтеза: pH, температуре, продолжительности реакции. Низкие конверсия и селективность. Необходимость многостадийной промывки.	[45, 46]
Гидротермальный синтез К растворам нитрата церия добавляют минерализаторы (NaOH , NH_3 , мочевины) для регулирования pH. Полученный раствор автоклавируют при 200°C и повышенном давлении до образования кристаллического CeO_2 в виде осадка, который промывают, сушат и подвергают термообработке.	Возможность контроля морфологии продукта путем изменения состава реакционной массы.	Высокие энергозатраты. Сложное и дорогостоящее оборудование (автоклав). Низкая воспроизводимость. Трудности масштабирования. Продолжительный синтез (более 24 ч). Необходимость многократной промывки.	[47-49]
Сольвотермальный синтез Проводят в органических растворителях (этиленгликоль, диметилформамид) с использованием ПАВ.			[50, 51]

Продолжение Таблицы 1

Золь-гель синтез Процесс протекает в коллоиде: Се-содержащий золь упаривают до образования геля, который в ходе дальнейшей термообработки кристаллизуется в CeO_2.	Контроль морфологии и химической чистоты продукта. Возможность получения тонких пленок и наноструктур. «Мягкие» условия синтеза.	Риск агломерации. Необходимость контроля параметров процесса: pH, температуры, количественного состава реакционной массы.	[52-54]
Цитратный метод (Печини) Лимонная кислота связывает ионы церия в цитраты в растворе этиленгликоля. При 100°C происходит поликонденсация с образованием геля, который при температурах выше 400°C разлагают с образованием ультрадисперсного CeO_2.	Контроль морфологии частиц CeO_2 путем изменения состава реакционной массы, pH и температуры термообработки. Простота аппаратного оформления. Экологичность: использование экологически приемлемых реагентов. Продукты – материалы с большой площадью поверхности и высокой дисперсностью.	Риск агломерации. Низкая степень превращения, присутствие в продукте следов исходных и остаточного углерода (из цитрата). Трудности масштабирования.	[55, 56]
Механохимический синтез Формирование аморфных наночастиц CeO_2 путем механической обработки в шаровых мельницах смеси порошков соли церия и NaOH или Na_2CO_3 для интенсификации твердофазных реакций.	Простота аппаратного оформления. Масштабируемость и энергоэффективность. Отсутствие растворителей.	Присутствие в продукте частиц материала мельющих тел и стенок мельницы. Трудности контроля морфологии – неправильная форма частиц порошка и широкое распределение по размерам. Необходимость многократной промывки продукта. Высокая себестоимость продукта. Трудности оптимизации условий процесса.	[57-59]
Распылительный пиролиз Растворы солей церия распыляют в виде мелкодисперсных аэрозолей, которые с потоком газа-носителя подаются в реактор, помещенный в трубчатую печь.	Высокие чистота и однородность продукта. Отсутствие стадий фильтрации и промывки. Контролируемая морфология:	Низкая производительность. Сложное в эксплуатации и дорогое оборудование.	[60-62]

Продолжение Таблицы 1

В результате термического разложения получают твердые сферические частицы CeO_2 .	сферические частицы CeO_2 . Возможность получать нанопорошки с заданными свойствами.		
Метод «горения растворов» В основе метода – смораспространяющаяся экзотермическая реакция ($350-500^\circ\text{C}$) между раствором соли церия (нитрата) и органической средой (глицин, оксалил дигидразид и т.д.), которая приводит к быстрому образованию нанокристаллического оксида.	Высокие скорость процесса и энергоэффективность. Высокая чистота продукта.	Низкая воспроизводимость по свойствам продукта; Трудность контроля морфологии и широкое распределение по размерам частиц разной формы. Пожароопасность.	[63-65]
Сонохимический синтез Под воздействием ультразвука на коллоиды в результате локальных перегревов резко возрастают скорости гидролиза растворов солей церия и формирования зародышей CeO_2 в присутствии стабилизирующих ПАВ, которые осаждают при охлаждении.	Высокая скорость процесса. Возможность контроля морфологии частиц. Экологическая приемлемость.	Необходимость использования мощных ультразвуковых установок. Ограниченные возможности масштабирования. Высокие требования к соблюдению технологического регламента.	[66]
«Зеленый синтез» Природные восстановители (растительные экстракты, микробы или надосадочные жидкости) смешивают с водными растворами солей церия при температурах $<100^\circ\text{C}$. После термообработки полученного осадка получают порошки CeO_2 .	Экологическая приемлемость. Доступность исходного сырья. Низкие рабочие температуры обеспечивают экономичность. Простота аппаратного оформления. Продукты биосовместимы.	Низкая воспроизводимость. Трудности контроля морфологии продуктов. Трудности масштабирования.	[67-69]

В работе [50] исследовано влияние различных ПАВ: поливинилпирролидона (ПВП), додецилсульфата натрия (NaДДС) и гексадецилтриметиламмоний бромида (ГДТАБ), на морфологию получаемых сольвотермальным синтезом наночастиц CeO_2 . Установлено, что без использования ПАВ или с использованием ионогенных ПАВ (NaДДС или ГДТАБ) образуются агрегированные частицы неправильной формы (Рис. 3а-в), тогда как использование неионогенного ПВП приводит к образованию однородных сферических наночастиц CeO_2 (Рис. 3г). Показано, что ПВП снижает степень агрегации наночастиц (1) и способствует образованию однородных частиц CeO_2 (2) [64]. Установлено, что средний размер получаемых частиц CeO_2 уменьшается с повышением концентрации ПВП от $12 \pm 7 \text{ нм}$ ($0,03 \text{ г/мл}$) до $6 \pm 2 \text{ нм}$ ($0,05 \text{ г/мл}$).

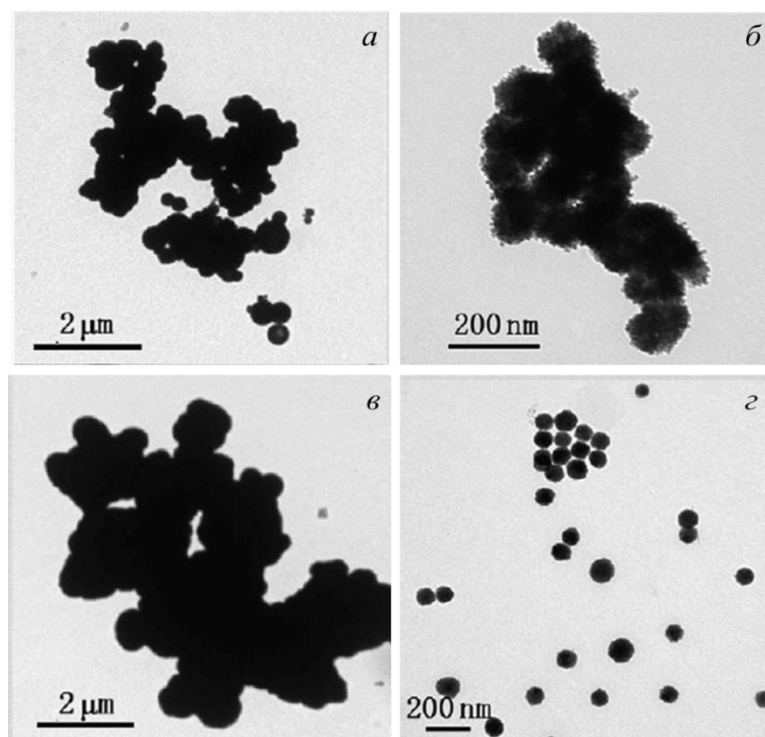


Рис. 3. Данные ПЭМ для CeO_2 , полученного без использования ПАВ (а), с использованием NaДДС (б), ГДТАБ (в) и ПВП (г) [50]

Для усовершенствования гидротермального синтеза предложено использование микроволнового излучения. В работе [48] полученные ионным обменом золи гидратированного CeO_2 подвергали гидротермально-

микроволновой обработке. Показано, что проведение процесса при 120 или 180°C приводило к образованию слабоагрегированных частиц гексагональной формы с размерами 3-12 и 4-14 нм соответственно. Предложенный метод синтеза позволяет получать нанокристаллический CeO_2 , пригодный для изготовления однородной керамики.

Для получения нанопорошков оксидов металлов, в том числе CeO_2 был разработан подход, заключающийся в комбинации золь-гель и криохимического методов [52]. Удельная поверхность CeO_2 , полученного с использованием криообработки, составляла 140 м²/г, тогда как удельная поверхность аналога без криообработки – 10 м²/г. В первом случае CeO_2 имел узкое распределение частиц по размерам (< 10 нм) по сравнению с аналогом без дополнительной обработки (20-90 нм). В [53] был предложен хелатирующий золь-гель метод, где в качестве хелатирующего агента использовали щавелевую кислоту. Средний размер полученных частиц CeO_2 составил 9,4 нм, удельная поверхность – 172 м²/г и средний диаметр пор – 4 нм. Исследование каталитической активности в реакции окисления CO кислородом воздуха показало, что температура, соответствующая 50%-ной конверсии CO, при использовании в качестве катализатора полученного мезопористого CeO_2 на 93°C ниже, чем при использовании коммерческого CeO_2 .

Авторы [55] использовали модифицированный метод Печини, варьируя кислотность реакционной массы. Установлено, что с повышением pH среды от 1 до 9 размер получаемых частиц CeO_2 изменялся от 10 до 20 нм; все частицы, по данным ПЭМ, имели сферическую форму. Также разработана стратегия коллоидного синтеза для получения кубических наночастиц CeO_2 , морфологию которых можно контролировать, изменяя концентрацию ацетат-ионов в реакционной смеси [54]. На Рис. 4 представлены ПЭМ-изображения, по которым можно оценить морфологию полученных нанокристаллов CeO_2 . При добавлении в реакционную систему 1 ммоль (Рис. 4а), 2 ммоль (Рис. 4б) и 4 ммоль (Рис. 4в и 4г) ацетат-ионов полученный CeO_2 является поликристаллическим. На Рис. 4г отчетливо видна квадратная форма полученных частиц CeO_2 с размером около 10 нм, межплоскостное расстояние в полученной кубической решетке составляет

0,28 нм. По мере увеличения количества добавки ацетат-ионов до 8 ммоль (Рис. 4д) продукт становится нанокристаллическим. При добавлении 10 ммоль ацетат-ионов (Рис. 4е) продукт состоит из наноразмерных проволок и кристаллов.

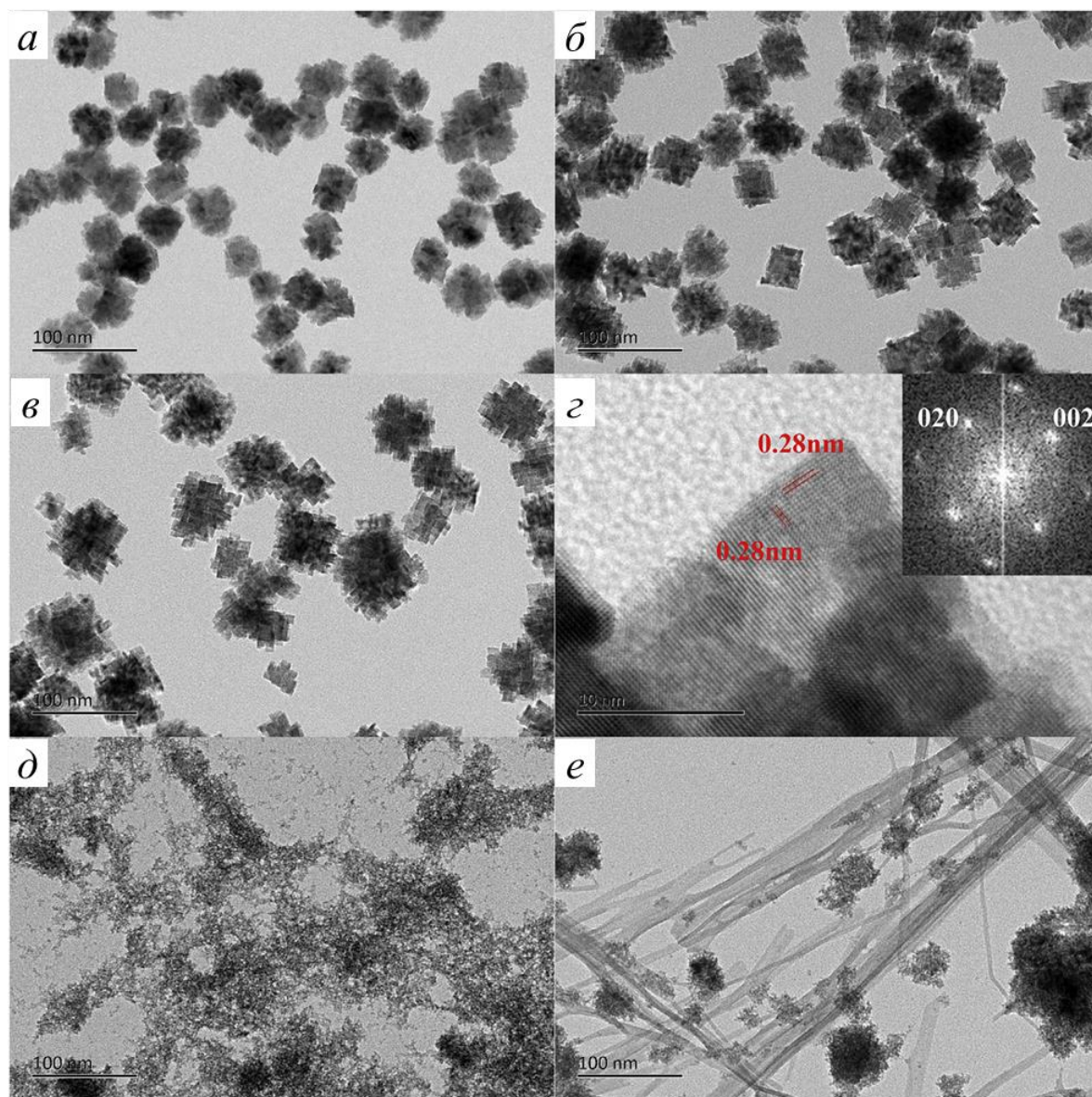


Рис. 4. Данные ПЭМ для наночастиц CeO_2 , полученных в присутствии 1 ммоль (а), 2 ммоль (б), 4 ммоль (в и г), 8 ммоль (д) и 10 ммоль (е) ацетат-ионов и дифракция электронов (вставка) [54]

В работе [57] предложен механохимический способ получения CeO_2 с использованием органического основания, гидроксида тетра-н-бутиламмония, вместо неорганического, что позволяет избежать загрязнения продукта другими металлами, как в случае использования NaOH . В [58] предложено

комбинирование механохимического и золь-гель методов для получения нано- CeO_2 . Реакцию проводили в шаровой мельнице с моногидратом лимонной кислоты, гептагидратом хлорида церия и добавкой этанола. При измельчении локальные перегревы и разрушение кристаллогидратов создавали жидкую пленку на поверхности частиц реагентов, в которой часть из них растворялась. Это ускоряло хелатирование ионов Ce^{3+} цитрат-ионом и предотвращало агрегацию частиц. После термообработки получены кристаллиты с размерами 10-20 нм. Метод требует меньше времени и энергозатрат по сравнению с традиционными механохимическими и золь-гель техниками.

С помощью ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) было установлено, что в зависимости от природы прекурсора, используемого для получения CeO_2 , методом распылительного пиролиза получают сферические частицы с различной морфологией: беспористой (тип I), полый с единственной порой (тип II), полый с вогнутой поверхностью (тип III) и полый с несколькими порами (тип IV) (Рис. 5) [61]. Подбор прекурсора позволяет формировать частицы с морфологией, оптимальной для решения конкретных прикладных задач.

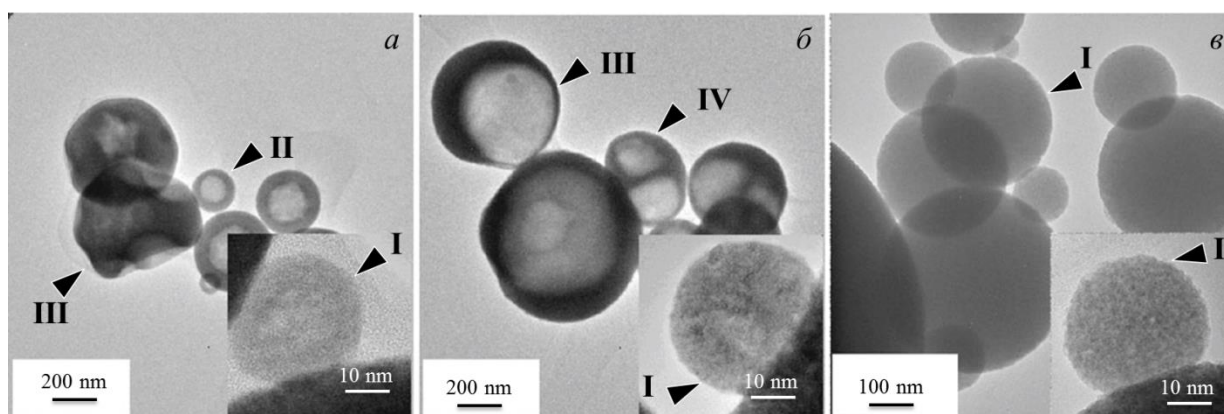


Рис. 5. Данные ПЭМ для наночастиц CeO_2 , полученных из ацетата церия (III) (а), нитрата церия (III) (б) и гексанитратоцерата (IV) аммония (в) и ПЭМВР (вставки).

Стрелками отмечены четыре морфологических типа частиц CeO_2 [61]

Быстрым и экологически приемлемым методом получения нанокристаллического CeO_2 является сонохимический синтез. Например, в работе [66] ультразвуковой обработкой в течение 22 мин были получены порошки CeO_2 в

различных растворителях (этиленгликоле, метаноле, воде и изопропанол) с размерами частиц 4-20 нм (Рис. 6). Наиболее мелкие кристаллиты (4,4 нм) получены при использовании метанола в качестве растворителя.

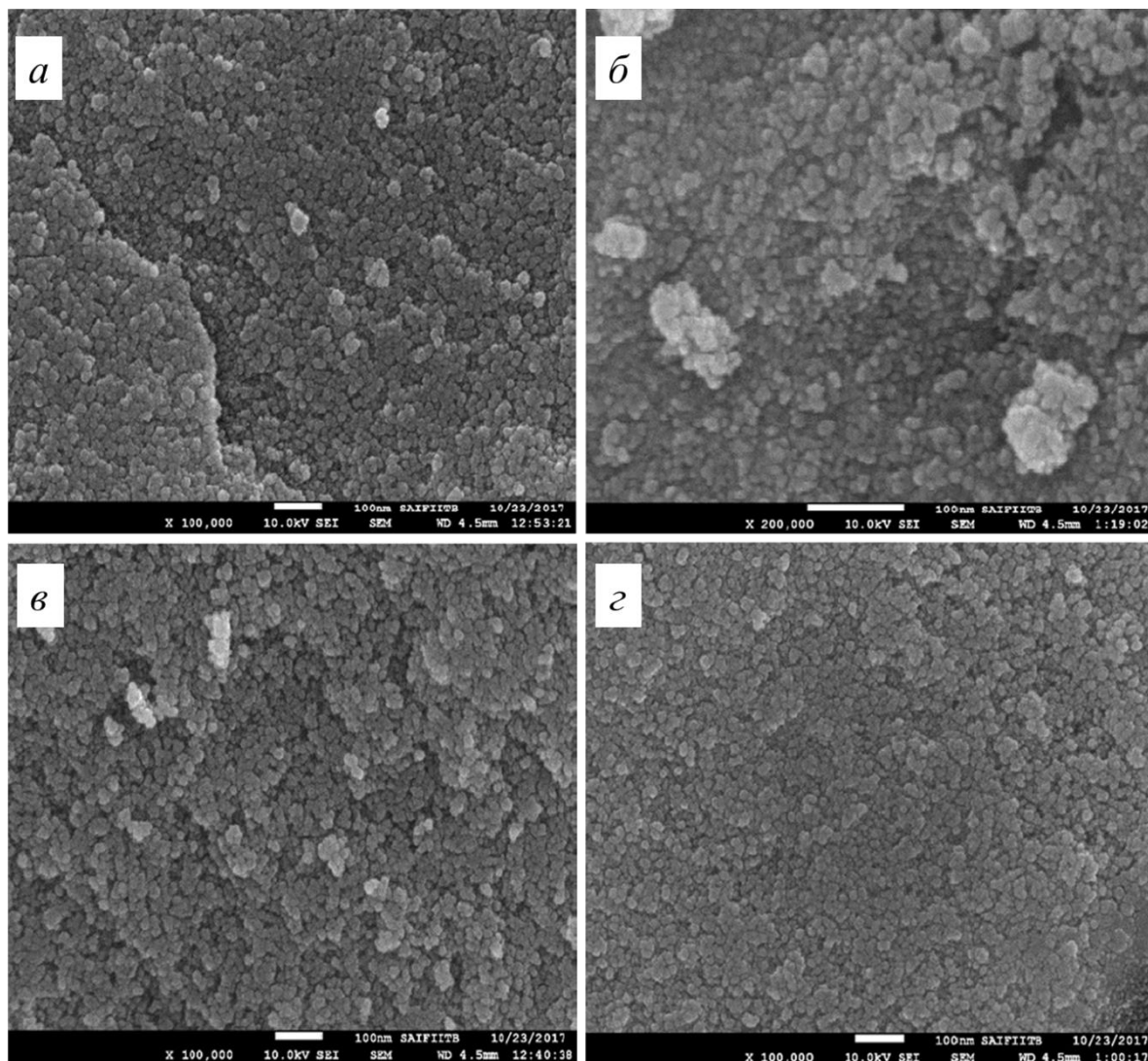


Рис. 6. ПЭМ-изображения наночастиц CeO_2 , синтезированных в этиленгликоле (а), метаноле (б), воде (в) и изопропанол (г) [66]

В подходе «зеленого синтеза» для получения nano- CeO_2 среди природных восстановителей широкое распространение получили растительные экстракты. Например, наноразмерный CeO_2 (7-13 нм) получали с использованием дубильной кислоты, которая была введена в качестве стабилизирующего агента в раствор нитрата церия с последующей термообработкой при 400, 500 и 600°C [67]. Размер

кристаллитов, полученных после термообработки при 600°C наночастиц CeO_2 , по данным ПЭМ, составлял ~18 нм (Рис. 7).

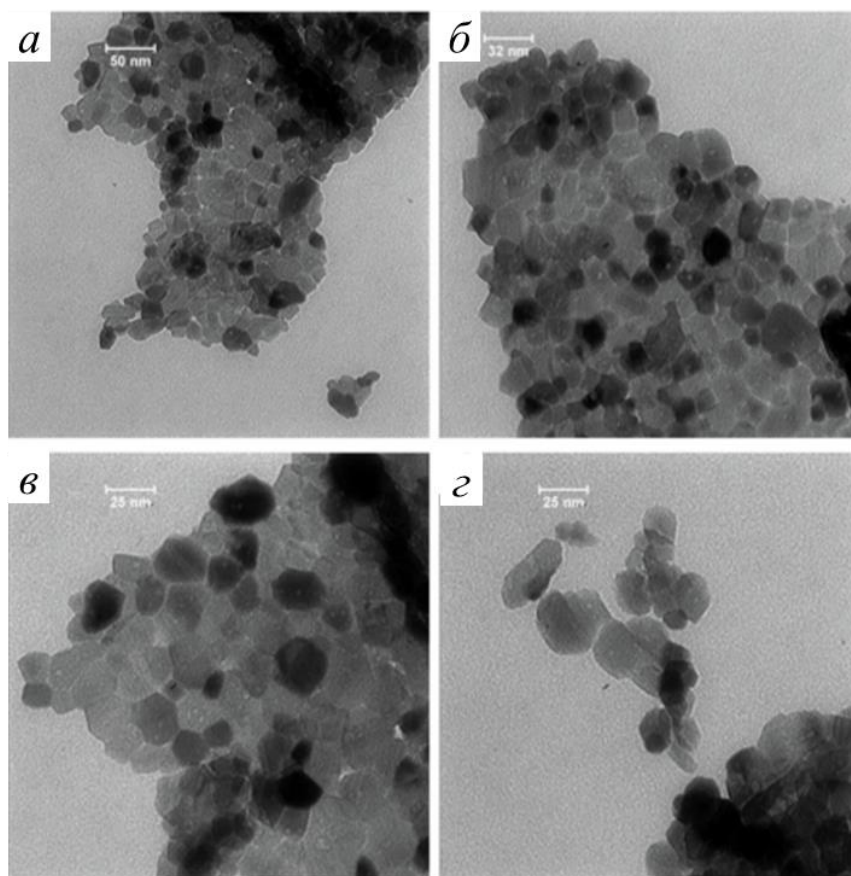


Рис. 7. Данные ПЭМ для наночастиц CeO_2 , полученных при 600°C [67]

В [68] CeO_2 получали с использованием в качестве стабилизирующего агента экстракта листьев портулака огородного. По данным ПЭМВР, частицы полученного CeO_2 имели сферическую форму и размеры кристаллитов 4-14 нм (Рис. 8). Нано- CeO_2 продемонстрировал высокие фотокаталитическую эффективность в разложении органических красителей и стабильность свойств в течение пяти циклов окисления и регенерации.

Таким образом, сравнение методов получения нанокристаллического CeO_2 показывает, что наиболее привлекательным с точки зрения возможности контроля морфологии продукта, воспроизводимости по свойствам и выходу, простоты оформления процесса, масштабируемости и экологической приемлемости является золь-гель синтез.

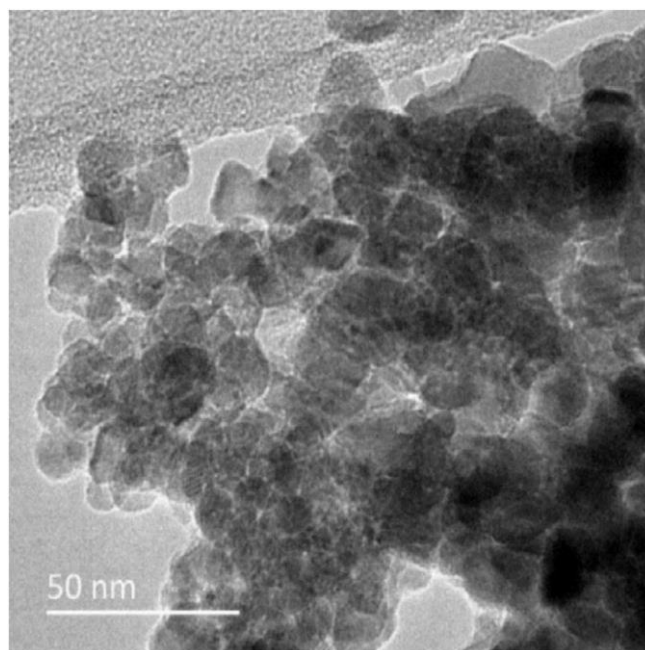


Рис. 8. Данные ПЭМВР для нано- CeO_2 , синтезированного с использованием экстракта портулака огородного [68]

1.2.2 Модификация нанокристаллического CeO_2

Для улучшения физико-химических свойств нанокристаллического CeO_2 (способность к накоплению кислорода, окислительно-восстановительные свойства, каталитические и электрохимические свойства) его модифицируют путем легирования, функционализации поверхности или получают композитные системы на его основе с другими оксидами металлов или углеродсодержащими формами [38, 70-72].

Установлено, что *легирование* CeO_2 ионами металлов (Sn, Mn, Zr, Cu, Pb, Ru, Fe, Zn, Ni, Co) способствует образованию кислородных вакансий, сужает ширину запрещенной зоны, повышает (фото)каталитическую активность [70, 73-76]. Однако легирование металлами не решает проблему агломерации наночастиц, что существенно влияет на свойства и область применения CeO_2 . Кроме того, превышение оптимального количества легирующих атомов будет приводить к ухудшению свойств CeO_2 или выделению вторичных фаз, блокирующих активные центры. Также допанты могут занимать кислородные вакансии, что снижает подвижность поверхностных атомов кислорода и является критичным для каталитических и энергетических приложений.

Исследователями активно изучается возможность легирования CeO_2 неметаллами (N, C, F, S) [70, 77]. Например, электрод для литий-серной батареи, изготовленный из легированного серой CeO_2 , демонстрировал высокую разрядную емкость и циклическую стабильность с сохранением более 90% емкости после 500 циклов разряда-заряда [78]. Легирование CeO_2 неметаллами проводят в основном твердофазными методами. В результате термической обработки такие порошки имеют меньшую удельную поверхность, что приводит к уменьшению количества электрохимически активных центров. Поэтому предпочтение отдается жидкофазному легированию CeO_2 металлами.

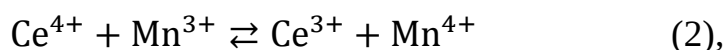
Легирование металлами и неметаллами приводит к повышению дефектности кристаллической решетки CeO_2 и изменению ее электронной структуры. Однако оно не решает проблему низкой электропроводности CeO_2 , не обеспечивает значительного увеличения удельной поверхности и не создает новых типов активных центров на межфазных границах.

Функционализация поверхности CeO_2 позволяет придать ей новые свойства для использования в специфических приложениях [70, 79]. Модификация поверхности с использованием ПАВ позволяет предотвратить агрегацию нано- CeO_2 , изменить смачиваемость поверхности, улучшить его адсорбционные свойства, реакционную способность, биосовместимость [80, 81]. Для энергетических применений этот подход имеет существенные недостатки, заключающиеся в блокировании органическими лигандами активных центров и снижении электропроводности.

Показано, что *получение композитных систем на основе CeO_2* приводит к кратному увеличению его электропроводности, предотвращает агрегацию частиц и обеспечивает синергетический эффект от взаимодействия компонентов. Например, создание композитных систем с Co_3O_4 позволяет добиться значительного повышения каталитической активности CeO_2 [19, 82]. Декорирование нано- CeO_2 оксидами Co, Ni или Cu позволяет получить композитные структуры с улучшенными, по сравнению с отдельными оксидами, электрохимическими свойствами (высокой емкостью и циклической

стабильностью) за счет синергетического эффекта двух оксидов, что делает такие материалы перспективными исходными для создания высокоэффективных Li-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов [15, 71, 83].

Наиболее интересным компонентом бинарных композитных систем на основе CeO_2 являются оксиды марганца. На границе раздела (в интерфейсе) оксидов церия и марганца возникает гетеропереход, где возможно перераспределение заряда



вызывающее формирование новых активных центров. Это способствует кратному повышению емкости и циклической стабильности изготовленных из бинарных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ электродов [17, 25, 84-86].

Одним из многообещающих способов модификации CeO_2 для использования в катализе и энергетике является создание гибридов с углеродсодержащими материалами – наноуглеродом, углеродными нановолокнами, углеродными нанотрубками (УНТ), графеном и его производными. Известно о модификации наночастиц CeO_2 углеродом с получением «обернутых» им сферических частиц или систем типа «ядро-оболочка» в виде пустотелой структуры $\text{CeO}_2@\text{пустота}@\text{C}$ [87, 88]. Электродные материалы на основе таких гибридных частиц в Li-ионном аккумуляторе демонстрируют повышенную емкость за счет проводящего углеродного покрытия, повышенную циклическую и структурную стабильность по сравнению с чистым CeO_2 .

Сообщалось, что электрод суперконденсатора из модифицированного углеродными нановолокнами (20 масс.%) CeO_2 демонстрировал высокие удельные емкость и мощность с сохранением более 97% емкости после 1000 рабочих циклов [89]. Высокие электропроводность и химическая стабильность УНТ позволяют достигнуть больших значений емкости. В [90] сообщалось, что электрод из композитного материала $\text{CeO}_2/\text{УНТ}$ (4 масс.%) сохранял емкость на уровне 95% после 2000 рабочих циклов.

Уникальные электрохимические свойства графена, способного ускорять обменные взаимодействия в гибриде, обуславливают востребованность именно графенсодержащих материалов в энергетической и химической отрасли. В настоящее время исследуются и разрабатываются гибридные системы на основе CeO_2 , модифицированного кислородсодержащими производными графена (ОГ или ВОГ). Синергетический эффект, возникающий при закреплении нано- CeO_2 на поверхности графена обеспечивает высокую электронную проводимость, развитую удельную поверхность и взаимное сопротивление агломерации, что значительно повышает как каталитические, так и электрохимические свойства CeO_2 [35, 91-94].

В отличие от легирования, ограниченного пределами растворимости, и органической функционализации, приводящей к блокировке активных центров, синтез композитных систем открывает путь к созданию материалов, сочетающих высокую каталитическую активность, быстрый перенос заряда и долговременную стабильность. Наиболее перспективным и интересным для разработки материалов, востребованных в энергетике и катализе, является создание композитных систем CeO_2 с графеном или его производными и оксидами марганца [95].

1.2.3 Получение гибридов на основе CeO_2 и графена

Модификация нанокристаллического CeO_2 графеном или его производными, открывает широкие перспективы для создания функциональных материалов благодаря уникальному сочетанию свойств обоих компонентов. Взаимодействие на границе раздела фаз индуцирует образование дополнительных кислородных вакансий в CeO_2 [72, 96]. Установлено, что благодаря такому синергетическому эффекту у гибрида графен- CeO_2 значительно увеличивается удельная емкость CeO_2 , повышается циклическая стабильность, и за счет ускорения переноса заряда повышается электрокаталитическая активность, расширяется спектральный диапазон активности CeO_2 , что повышает фотокаталитическую эффективность.

Графен – двумерная аллотропная модификация углерода, представляющая собой монослой из атомов углерода в виде плотноупакованной сотовой структуры. Атомы углерода в гексагональной решетке лежат в одной плоскости и соединены ковалентными связями длиной 0,142 нм под углом 120° . Атомы углерода имеют четыре валентных электрона, три из которых занимают sp^3 -гибридизованные орбитали, а четвертый входит в состав протяженной sp^2 -электронной системы, которая обеспечивает уникальные электронные свойства графена [97]. Физико-химические свойства графена представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства графена

Свойство	Характеристика
Высокие механическая прочность и твердость	Самый прочный материал, тверже алмаза. Расчетное значение модуля Юнга для одного слоя – 1 ТПа. Предел прочности на разрыв составляет 42 Н/м [98].
Эластичность	Сохраняет структуру при деформации до 20% [98, 99].
Высокая теплопроводность	Самая высокая теплопроводность – 5000 Вт/(м·К) [100].
Оптическая прозрачность	Один слой поглощает 2,3% белого света [98]
Экстремально высокая подвижность носителей заряда	Подвижность электронов составляет $2 \cdot 10^5$ см ² /(В·с). [101, 102].
Большая удельная поверхность	Расчетное значение 2630 м ² /г [103].

Уникальные свойства делают графен идеальным электродным материалом для суперконденсаторов и Li-ионных аккумуляторов. Установлено, что при закреплении наночастиц оксидов металлов на графене повышается интенсивность переноса заряда через интерфейс между этими двумя компонентами [104, 105]. Для обеспечения эффективной работы графен в композите должен содержать минимальное количество кислорода и быть равномерно распределен по объему материала. Обеспечение соблюдения этих условий представляет ряд трудностей, обусловленных, прежде всего, сложностью получения высококачественного графена.

Методы получения графена

В настоящее время в мире не существует крупномасштабных производств высококачественных форм графена, поскольку этому препятствует множество проблем, среди которых выделяют трудность регулирования числа его слоев и сложность получения бескислородного (неокисленного) графена. Поэтому важной является разработка эффективных и технологичных подходов к получению графена, которые позволили бы решить эти проблемы. Также для разработки материалов на его основе необходимо установление закономерностей влияния различных методов получения графена на его структуру и свойства.

Выделяют два основных подхода к получению графена: **восходящий** («bottom-up» или «снизу-вверх»), заключающийся в сборке графена из более мелких блоков, полученных из разных прекурсоров; и **нисходящий** («top-down» или «сверху-вниз»), основанный на расслаивании или измельчении углеродсодержащих материалов (Рис. 9) [106-108]. **Восходящие подходы** позволяют формировать на атомарном уровне листы графена и контролировать их свойства, как, например, при использовании химического осаждения из газовой фазы.

Метод *химического осаждения из газовой фазы (CVD)* используется для получения высококачественных нанопокровов графена большой площади, перспективных для электроники (сенсорные экраны, гибкие дисплеи, солнечные элементы). Процесс основан на осаждении углеродсодержащих газообразных прекурсоров на металлическую подложку (Ni, Co, Cu) [109]. Адсорбированные прекурсоры каталитически разлагаются до атомарного углерода, который затем диффундирует и растворяется в металлической подложке при высокой температуре, и при последующем охлаждении формируются поверхностные зародыши, из которых «вырастает» графен (Рис. 10).

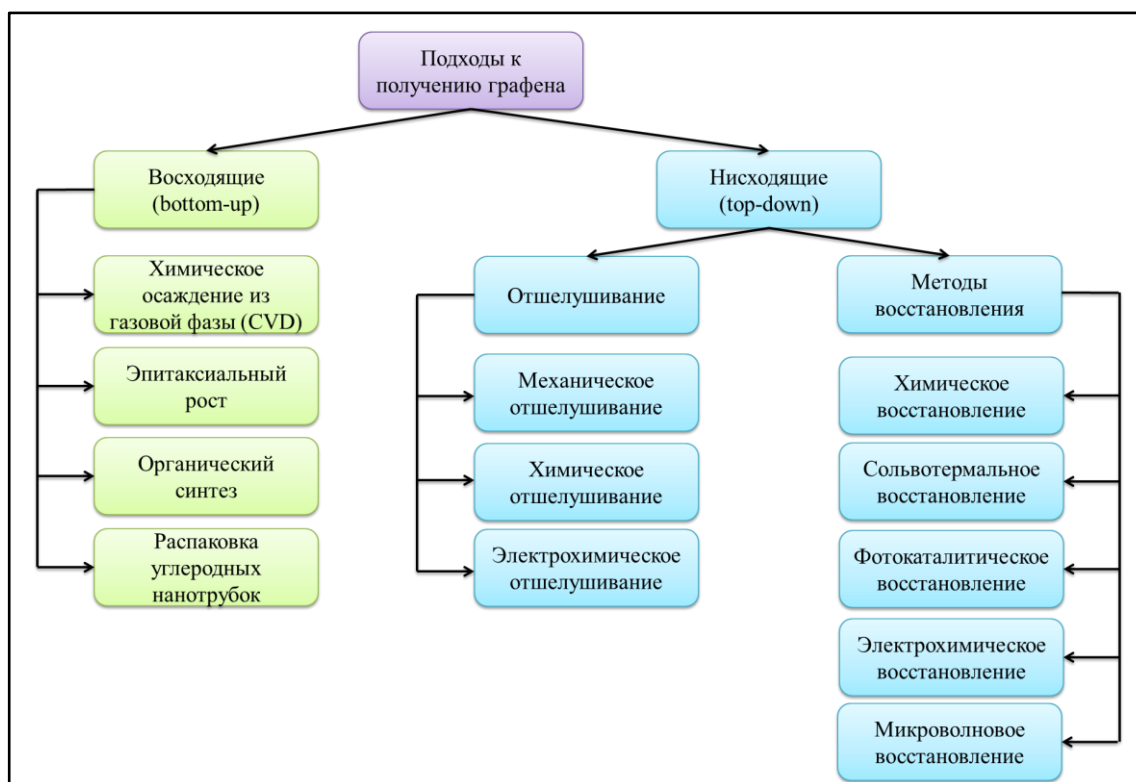


Рис. 9. Подходы к получению графена

Качество графена зависит от температуры, давления, расхода газа и особенно от сродства металлической подложки к углероду [109]. Подложки с низким сродством к углероду (Cu) позволяют получать однослойный графен за счет поверхностной диффузии атомов углерода, тогда как подложки с высоким сродством (Ni) вызывают растворение углерода в подложке, что ведет к неоднородности получаемого покрытия. Основной недостаток метода – трудности отделения графена от подложки без повреждений. Возможным решением этой проблемы является нанесение полимерной пленки, вытравливание металла и последующее удаление полимера растворителем [110]. Эта проблема ограничивает масштабирование метода для промышленного применения.

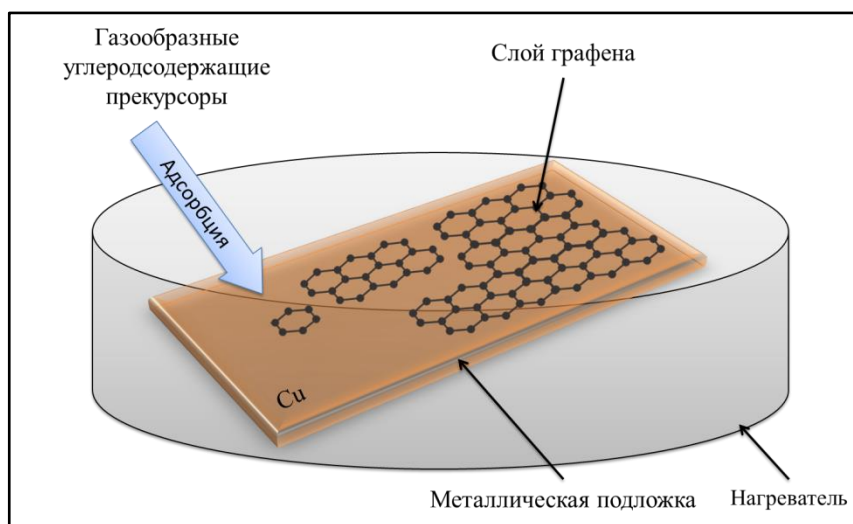


Рис. 10. Схематическое изображение процесса получения графена методом CVD

В основе получения графена методом *эпитаксиального роста* лежит термическое разложение карбида кремния (SiC) при высоких температурах (до 2200°C) в вакууме. Из-за разницы давления насыщенных паров кремния и углерода атомы Si возгоняются, а оставшийся углерод самоорганизуется в эпитаксиальный графеновый слой на поверхности подложки (Рис. 11) [107, 111]. Недостаток метода – образование дефектов из-за возгонки Si. Уменьшить дефектность слоя позволяет проведение процесса в аргоне, что замедляет возгонку Si [112]. Преимущество метода заключается в том, что графен растет прямо на полупроводниковой подложке SiC, что позволяет создавать электронные устройства (например, транзисторы, сенсоры) без необходимости переноса материала на другую подложку. Основными ограничениями использования метода в промышленных масштабах являются неоднородность графенового слоя из-за роста графена на разных гранях SiC [113] и высокая энергоемкость процесса.

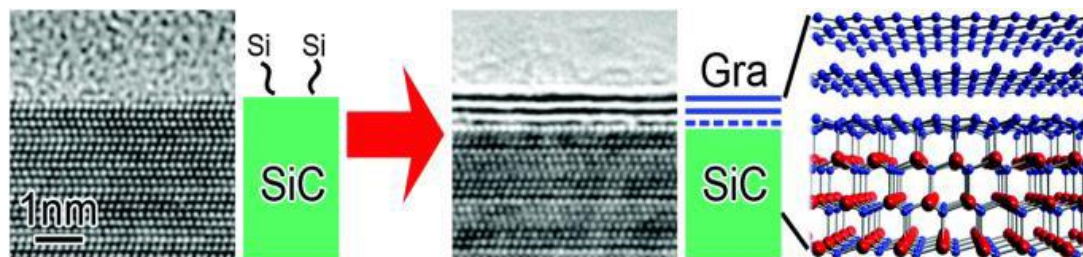


Рис. 11. Образование графена при эпитаксиальном росте [113]

Органический синтез из полициклических углеводов – ключевой подход к получению графена в виде нанолент, однако использование таких соединений затруднено из-за их ограниченной растворимости и протекания побочных реакций [107, 114]. Графеновые наноленты также получают **распаковкой УНТ**, для чего используют механические, электрические, химические и физико-химические приемы [115]. Метод распаковки легко масштабировать, он позволяет контролировать ширину получаемой наноленты, однако характеризуется низким выходом и воспроизводимостью, поскольку процесс может протекать не полностью, и продукт представляет собой смесь графеновых нанолент и частично распакованных или непрореагировавших нанотрубок. Кроме того, этим методом не удастся контролировать структуру края ленты; большинство подходов приводят к образованию дефектов по краям и внедрению в них кислородсодержащих функциональных групп, что ухудшает электронные свойства получаемого продукта.

Нисходящие подходы основаны на расслаивании графита в крупном исходном углеродном материале с получением графеновых слоев. Эти подходы лишены недостатков восходящих, но у них также существует ряд проблем, например, низкий выход. Однако высокая воспроизводимость и экономичность делают их перспективными для получения высококачественных форм графена. К нисходящим подходам относят две большие группы: **отшелушивание** и **восстановление** с использованием механических, химических и электрохимических приемов [107].

Методы **механического отшелушивания** основаны на разрушении ван-дер-ваальсова взаимодействия слоев в графите с помощью направленной механической силы. К ним относятся: *микромеханическое расщепление*, *непрерывное механическое расщепление*, *отшелушивание сдвигом* и *взрывное отшелушивание*. Преимущество механических методов заключается в отсутствии необходимости использовать высокие температуры (кроме взрывного отшелушивания) [108].

Микромеханическое расщепление (скотч-метод или метод Новоселова) заключается в формировании на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) плазменным травлением плато, которое прижимают к подложке Si/SiO₂ и отжигают для закрепления с последующим многократным отделением от плато слоев графита скотчем до тех пор, пока на поверхности подложки не будет получен графеновый монослой (Рис. 12) [116]. Это происходит, так как адгезия углерода к SiO₂ сильнее ван-дер-ваальсовых сил между слоями в графите, и верхние слои легко переносятся на клейкую ленту. Несмотря на кажущуюся простоту скотч-метода, он трудно воспроизводим. Малый выход однослойного графена и невозможность контроля размера получаемого слоя делают метод пригодным только для лабораторных исследований.

Модификацией скотч-метода, которая может быть адаптирована к крупномасштабному получению графена, является *непрерывное механическое расщепление*, которое заключается в прокатке графита через трехвалковую машину с полимерным клеем (например, поливинилхлоридом) [108]. Сила сдвига приводит к отслаиванию графена с поверхности графита с последующим закреплением его на полимерном клее. Получаемый графен необходимо очищать от клея, что является энергоемким и неэкономичным процессом.

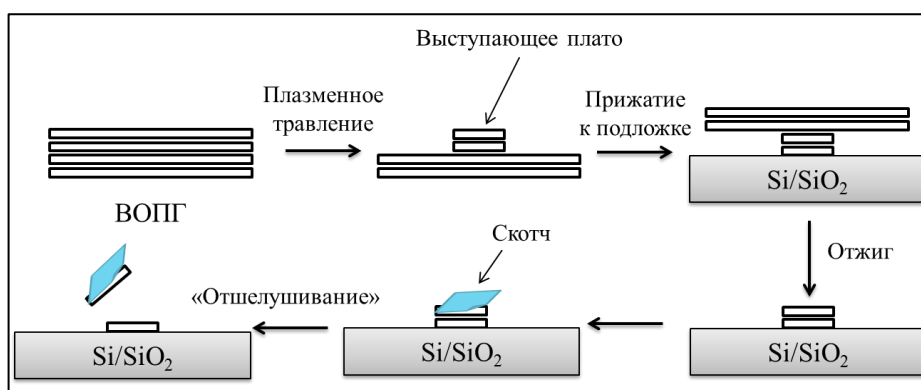


Рис. 12. Схема скотч-метода получения графена

Отшелушивание сдвигом проводят в шаровых мельницах. Силы сдвига отслаивают графен с поверхности графита, а ударное воздействие мельящих тел расщепляет графитовые хлопья. Процесс можно проводить на воздухе или в

жидкой среде (растворители и ПАВ облегчают отшелушивание). Метод прост и легко масштабируем, но качество графена малó из-за высокой дефектности и примесей [117, 118].

Взрывное отшелушивание заключается в детонации смеси ацетилена с кислородом в камере сгорания, в процессе которой ацетилен разлагается до свободных атомов углерода, которые при охлаждении конденсируются и агрегируют с образованием слоя графена. Процесс является быстрым и высокопроизводительным (выход продукта до 66%). Основные недостатки метода заключаются в необходимости обеспечения специальных мер безопасности при проведении процесса и в высокой чувствительности продукта к параметрам взрыва [119, 120].

В случае *химического отшелушивания* для получения графена используются суспензии графита. Преимущества метода заключаются в высоком выходе и низкой рабочей температуре, однако получаемый таким образом графен склонен агрегировать в графит. Для того чтобы предотвратить это явление необходимо использовать ПАВ. К химическому отшелушиванию относят *жидкофазное отшелушивание (жидкофазную ультразвуковую эксфолиацию)* и *отшелушивание сверхкритическим флюидом* [108].

Жидкофазная ультразвуковая эксфолиация заключается в диспергировании графита в растворителе с последующей сонохимической (ультразвуковой) обработкой. Кавитация преодолевает взаимодействия ван-дер-ваальса в графите, приводя к его расслаиванию на листы графена [121, 122]. В качестве растворителей используют органические вещества (N-метил-2-пирролидон, орто-дихлорбензол, диметилформамид, диметилсульфоксид, N,N-диметилоктиламин) [123-126], включая перфторированные ароматические соединения [127]. Однако органические растворители токсичны и дороги. Ограничением жидкофазной эксфолиации является низкая концентрация получаемых суспензий графена. Эффективность отшелушивания повышают использованием специальных добавок (например, NaOH увеличивает выход графена в 20 раз [128]). Альтернативой дорогим и токсичным органическим растворителям является вода. Но из-за

гидрофобной природы графена для улучшения отслаивания и стабилизации суспензии требуется использование ПАВ (NaДДС, бромид аммония, ПВП, Pluronic P-123) [129] или полимеров (полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, этилцеллюлоза и др.) [121]. Преимуществами метода жидкофазной эксфолиации является получение практически бездефектного малослойного графена, масштабируемость, воспроизводимость, а также получение стабильных коллоидных суспензий, идеально подходящих для использования в жидкофазных методах получения графенсодержащих композитных систем.

Метод *отшелушивания графена в среде сверхкритического флюида* основан на интеркаляции паров флюида (например, CO_2) в межслоевое пространство графита с последующим их расширением при изменении давления, что вызывает разрыв взаимодействий между углеродными слоями [130]; этот метод хорошо масштабируем. Установлено влияние природы используемого флюида на качество получаемого графена.

Электрохимическое отшелушивание заключается в пропускании тока через графитовый электрод, помещенный в электролит [131]. Различают анодное (интеркаляция анионов, например, SO_4^{2-}) и катодное (интеркаляция катионов, например, Li^+) отшелушивание. При подаче заряда на графитовый электрод ионы интеркалируют в графит, вызывая расширение промежутков между слоями. Полученный после интеркаляции ионов электрохимически вспученный графит подвергают дополнительной обработке, например, ультразвуком, для отделения листов графена (Рис. 13). Полученный графен имеет минимум дефектов и пригоден для использования в электротехнике и нанотехнологиях [108]. Достоинствами метода являются экологичность и отказ от использования агрессивных реагентов. Серьезное ограничение метода заключается в трудностях поддержания постоянного напряжения на электроде, что при масштабировании приводит к неравномерному отшелушиванию.

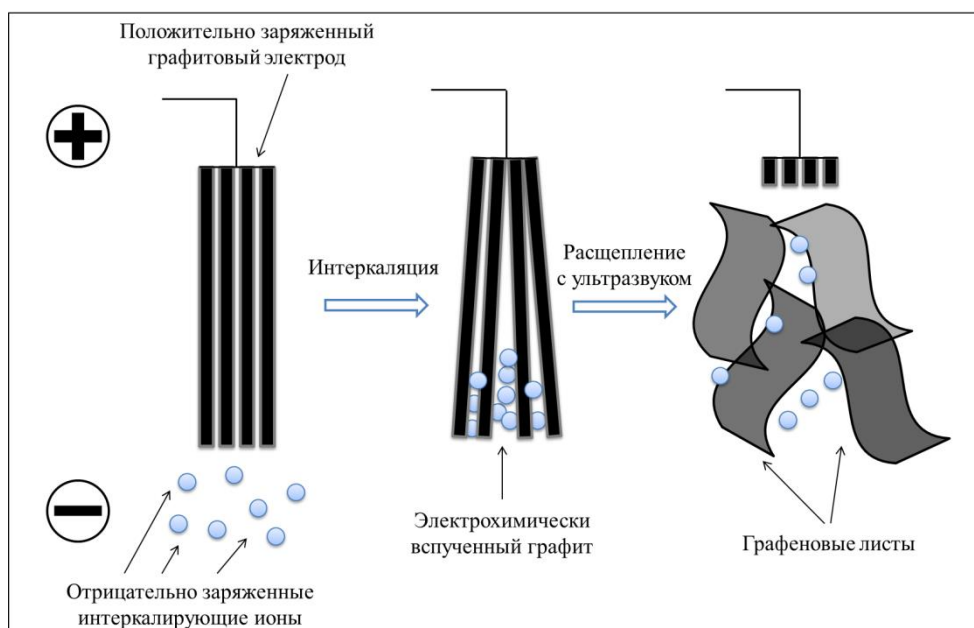


Рис. 13. Схема анодного электрохимического отшелушивания

Восстановление окисленного графена. Окисление графита до ОГ и последующее его восстановление до ВОГ, модифицированный метод Хаммерса, на сегодняшний день является самым распространенным подходом к получению графена [33]. Он заключается в окислении графитового порошка концентрированной серной кислотой (H_2SO_4) и перманганатом калия (KMnO_4). Полученный ОГ функционализирован различными кислородсодержащими группами (гидроксильными, карбоксильными, эпоксидными и т.д.), которые, как упоминалось выше, разрушают протяженную sp^2 -электронную систему графена, обеспечивающую его уникальные электрохимические свойства. Для удаления кислородсодержащих групп ОГ подвергают восстановлению *химическими, сольвотермальными, фотокаталитическими, электрохимическими и микроволновыми* методами [34].

Химическое восстановление – простой и эффективный метод удаления кислородсодержащих групп из ОГ. Степень восстановления зависит от используемых восстановителей, которые делятся на натуральные (например, розовая вода, чайный раствор) [132, 133] и синтетические (например, борогидрид натрия, п-фенилдиамин, гидразин) [34, 107]. Последние применяются чаще, так как позволяют достичь более высокой степени восстановления, что повышает

проводимость ВОГ. Однако используемые восстановители токсичны для окружающей среды и человека, кроме того химическим восстановлением не удастся достигнуть полного удаления кислородсодержащих групп, восстановить утраченную sp^2 -электронную систему и вернуть уникальные электрохимические свойства неокисленного графена.

Из-за трудностей получения и сохранения бескислородного графена исследователи находят применение окисленным его формам. Управляя составом функциональных групп ОГ, можно регулировать его электронную структуру, сорбционную емкость и проводимость. Например, использование смеси $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ в различных пропорциях позволяет контролировать соотношение карбоксильных, эпоксидных и гидроксильных групп в структуре ОГ [134]. Это важно для создания материалов с заданными свойствами, в частности, ОГ с высоким содержанием карбоксильных групп перспективен для использования при сорбции радионуклидов [135].

Существуют альтернативные методы восстановления ОГ. *Фотокаталитический метод* использует фотокатализаторы (например, TiO_2), а *сольвоотермальный* позволяет добиться большей степени восстановления, чем химический [34, 136]. *Электрохимическое восстановление* – экономичный, быстрый и экологичный способ получения пленок ВОГ при комнатной температуре без использования токсичных реагентов. Степень восстановления легко контролируется изменением потенциала, однако продукт получается непосредственно на электроде, что ограничивает его применение в производстве композитных материалов [137]. Также разработаны методы восстановления с использованием *микроволнового облучения*, позволяющие совместить отшелушивание и восстановление ОГ, причем длительность процесса составляет менее минуты [34, 138].

Несмотря на разнообразие подходов к получению графена, в мировой практике наиболее распространен метод Хаммерса или модифицированный его вариант с получением ОГ и последующим его химическим восстановлением до ВОГ токсичными реагентами. Такой подход позволяет получать только

дефектный графен с разрушенной sp^2 -электронной системой, который не обладает всеми свойствами неокисленного (бескислородного) графена. Наиболее перспективным и технологически приемлемым признан метод жидкофазной эксфолиации (сонохимический). Он позволяет получать высококачественный неокисленный графен без использования токсичных веществ и сильных окислителей, сохраняя его уникальные свойства. Получаемые суспензии удобны для синтеза гибридных структур с улучшенными электрохимическими характеристиками.

Получение гибридных структур на основе нано- CeO_2 и графена

В настоящее время существует две стратегии получения гибридных систем с графеном: *in situ* и *ex situ* [139]. Первая стратегия заключается в формировании наночастиц на графене, вторая – в предварительном получении наночастиц с заданными морфологией и фазовым составом и последующем нанесении их на графен. В стратегии *ex situ* наночастицы оксида металла подвергают модифицированию для присоединения его к поверхности графена. Основным недостатком является неравномерное распределение листов графена в продукте, что очень критично при разработке материалов для малоразмерных устройств. Такого существенного недостатка лишена стратегия *in situ*. Равномерность распределения наночастиц в объеме композитного порошка обеспечивается путем фиксации центров их кристаллизации на поверхности графена. Стратегию *in situ* можно разделить на одностадийный подход, когда наночастицы формируются напрямую из зародыша на графене, многостадийный подход, когда сначала на графене закрепляется прекурсор, из которого формируются наночастицы, и подход, заключающийся в «выращивании» графена непосредственно на наночастицах [139]. Для реализации стратегии *in situ* используют различные методы, например, гидротермальный/сольвотермальный, золь-гель, соосаждение, газофазное осаждение, сонохимический и др. [82, 92, 140].

Поскольку получение и сохранение бескислородного графена затруднено, для получения гибридных наноструктур используют его производные – ОГ или

ВОГ [141, 142]. Как упоминалось выше, в настоящее время наиболее часто используемым методом получения ОГ и ВОГ является метод Хаммерса или модифицированный его вариант, несмотря на то, что этот процесс является многостадийным, сложным и дорогим. Кроме того, сильное π - π взаимодействие между графеновыми слоями при восстановлении делает графен склонным к агрегации, что существенно снижает его электрическую емкость. Поэтому предотвращение агрегации графеновых листов является одной из актуальных задач, решение которой приблизит нас к созданию материалов с повышенной емкостью для новых Li-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов.

Для получения композитных порошков с ОГ в основном используют гидротермальный/сольвотермальный метод, поскольку в одном реакционном пространстве (автоклаве) можно одновременно проводить восстановление ОГ до ВОГ и декорирование его листов наночастицами. Например, в [143] сообщается о закреплении частиц CeO_2 различной морфологии на поверхности ОГ в ходе гидротермального синтеза. Он протекает по механизму растворения-перекристаллизации, который включает соосаждение $\text{Ce}(\text{OH})_3$ с листами ОГ при взаимодействии суспензии ОГ, раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH и разложение $\text{Ce}(\text{OH})_3$ на поверхности листов графена с образованием CeO_2 при 220°C в автоклаве. Отмечено, что температура процесса и концентрация NaOH , добавляемого в раствор нитрата церия для формирования $\text{Ce}(\text{OH})_3$, влияют на морфологию синтезируемых частиц CeO_2 . В зависимости от условий синтеза получали структуры ОГ/ CeO_2 , в которых частицы CeO_2 имели сферическую (8,6 нм) (Рис. 14а), стержнеобразную (средний диаметр 10 нм, средняя длина 250 нм) (Рис. 14б) или кубическую (10 нм) (Рис. 14в) формы.

В работе [144] гибридную структуру ОГ/ CeO_2 получали гидротермальным методом в автоклаве, используя в качестве осадителя аммиачную воду, при температуре 140°C . Используя As^{3-} и As^{5-} , исследовали механизм и кинетику адсорбции ионов на синтезированном порошке. Показано, что сорбция ионов As^{3-} и As^{5-} из водного раствора происходит в результате их взаимодействия с ионами Ce^{3+} , образовавшимися на поверхности CeO_2 , зафиксированных на графеновых

листах. Результаты рентгенофотоэлектронной спектроскопии показали, что на поверхности CeO_2 непрерывно адсорбируется арсенат/арсенит-ион с образованием комплекса. Полученные наноструктуры могут изменять степень окисления церия на поверхности CeO_2 в гибридной структуре, обеспечивая полное удаление мышьяка из раствора. Порошок ОГ/ CeO_2 показал почти полное (более 99,99%) и быстрое удаление обоих видов ионов мышьяка из водных растворов в широком интервале значений pH.

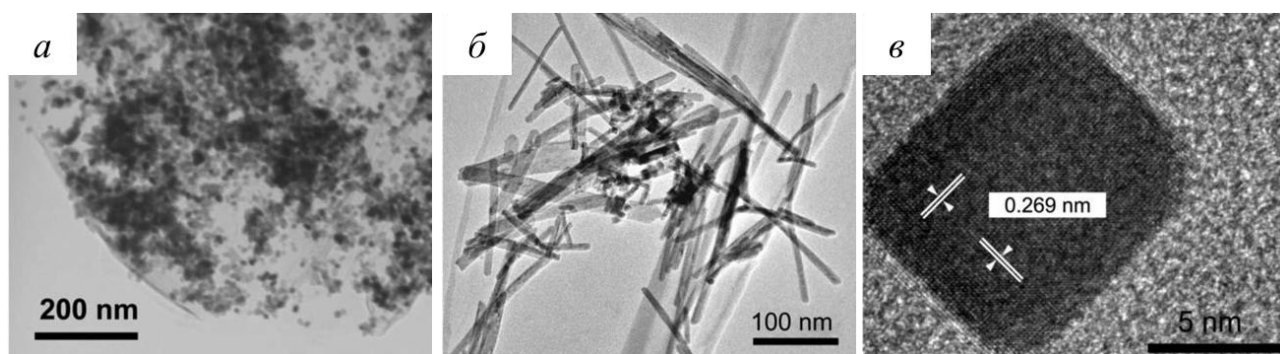


Рис. 14. Данные ПЭМ для сферических частиц (а) и наностержней (б), ПЭМВР нанокубов (в) CeO_2 нанесенных на ОГ [143]

В работе [91] порошки CeO_2 -ОГ синтезировали сольвотермальным методом. Полученные модифицированным методом Хаммерса чешуйки ОГ соединяли со спиртовой суспензией CeO_2 , полученного после автоклавирования нитрата церия при 200°C . Смешанные суспензии с содержанием ОГ 0,5-10,0 масс.% подвергали автоклавированию при 180°C в течение 12 ч с последующей отмывкой и термообработкой осадка в вакууме. В сформировавшемся продукте сферические частицы CeO_2 с размерами 500-600 нм были равномерно распределены по поверхности листов ОГ. Исследование фото- и электрокаталитической активности полученных порошков позволило установить, что оптимальным является содержание 5 масс.% ОГ, при котором гибридный порошок демонстрирует самые высокие фотокаталитическую активность (81,1%) и плотность тока по сравнению с другими образцами (Рис. 15).

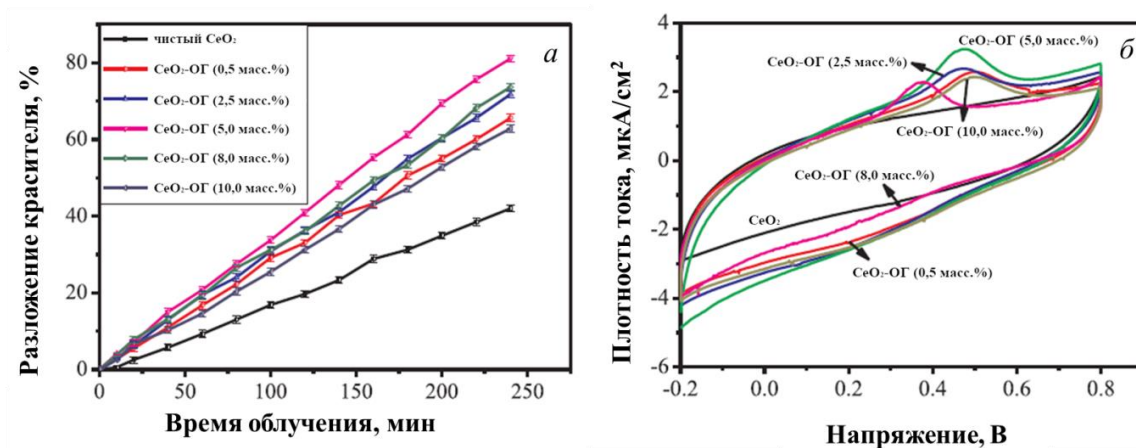


Рис. 15. Фотокаталитическая активность разложения метиленового синего (а) и данные циклической вольтамперометрии (б) систем CeO₂-ОГ с различным содержанием графена [91]

В работе [92] гидротермальным методом синтезировали порошок ОГ/CeO₂ для применения в качестве исходного при получении высокоэффективного электрода суперконденсатора. По результатам измерений циклической вольтамперометрии, он обладал более высокой удельной емкостью (616 Ф/г) по сравнению со значениями, полученными для отдельных компонентов. После 10000 циклов полученный гибрид демонстрировал хорошую стабильность: сохранение емкости на уровне 82%.

Стоит отметить и способность систем, содержащих ОГ, повышать коррозионную стойкость металлов. В работе [145] гидротермальным методом получали гибрид ОГ/CeO₂, который использовали в качестве антикоррозионного покрытия. Для исследования антикоррозионных свойств гибридной системы ее вместе с эпоксидной смолой наносили на поверхность стальной трубы. Было показано, что большая слойность ОГ, равномерно распределенного в эпоксидной смоле, препятствовала проникновению к металлу эрозионной среды (воды). Кроме того, ее взаимодействие с CeO₂, выращенным на поверхности ОГ, приводило к образованию Ce(OH)₄, который дополнительно закупоривал микропоры покрытия и тем самым замедлял скорость проникновения эрозионной среды к защищаемому материалу. Исследование результатов антикоррозионных испытаний покрытия гибрида ОГ/CeO₂ с эпоксидной смолой показало, что его

эффективность защиты составляла более 99%. В работе [146] предложена наноструктурированная добавка на основе ОГ и нано- CeO_2 для защиты эпоксидных покрытий от атмосферного воздействия.

Несмотря на широкий спектр свойств, которыми обладают порошки ОГ/CeO_2 , в ОГ разрушена sp^2 -электронная система графена, отвечающая за уникальные физико-химические свойства, особенно электрохимические. Восстановление ОГ до ВОГ с использованием различных агрессивных восстановителей, таких как, например, гидразин, позволяет удалить часть кислородсодержащих групп и приблизить полученный графен по свойствам к бескислородному, однако разрушенную sp^2 -систему восстановить полностью не удастся. Поскольку ВОГ легко получить в больших количествах из относительно дешевого сырья, его использованию для получения композитных структур посвящено немало работ [139, 141].

В ряде публикаций установлен синергетический эффект, обусловленный тем, что при создании гибридов путем закрепления наночастиц CeO_2 на ВОГ интенсивность переноса заряда через границу раздела между этими двумя компонентами повышается. Это приводит к значительному улучшению свойств и появлению новых, которыми по отдельности не обладает ни один из компонентов [104, 105]. Поэтому системы $\text{CeO}_2/\text{ВОГ}$ признаны обладающими широким спектром потенциальных применений, среди которых особенно выделяют энергетику. В ряде работ отмечается, что композитные системы ВОГ/оксид металла, в частности ВОГ/ CeO_2 , могут послужить для повышения производительности суперконденсаторов, благодаря улучшенным электронным свойствам.

Так, в работе [93] показано, что добавка ВОГ в CeO_2 повышает стабильность электрода при почти полном (до 98% после 5000 циклов) сохранении эффективности суперконденсатора (Рис. 16). Удельная емкость электрода составляла 280 Ф/г, что является следствием ускоренного транспорта электронов через электрод, благодаря высокой электропроводностью графенового листа.

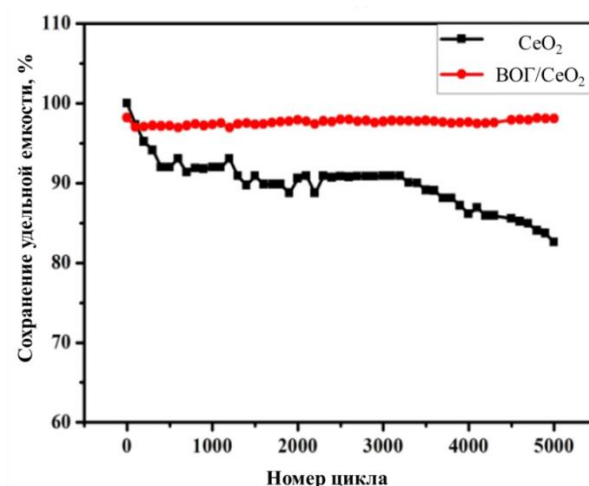


Рис. 16. Кривые зависимости сохранения удельной емкости от номера цикла для электродов из чистого CeO_2 и гибрида ВОГ/CeO_2 [93]

Такое же значение удельной емкости (282 Ф/г) было получено для композитного порошка ВОГ/CeO_2 в работе [147]. Однако стабильность электрода, изготовленного из композита, составляла всего 86% после 1000 циклов. Установленные различия могут быть обусловлены тем, что при синтезе гибрида описываемым в работе методом масляной ванны листы ВОГ в объеме материала упакованы плотнее, чем в порошке, полученном гидротермальным методом.

Возможный механизм электротранспортных свойств систем ВОГ/CeO_2 предложен в [96]. В ВОГ и его гибридах с различными материалами обычно носителями заряда являются дырки, т.е. такие материалы являются проводниками p-типа. В системе ВОГ/CeO_2 носители заряда – электроны, и они являются проводниками n-типа. Закрепление наночастиц CeO_2 на поверхности ВОГ реализуется по механизму дырочного захвата благодаря тому, что на поверхности CeO_2 существуют кислородные вакансии. Подвижные дырки ВОГ способны взаимодействовать с электронами, локализованными в местах кислородных вакансий CeO_2 . Чем больше плотность поверхностных кислородных вакансий, тем прочнее и более равномерно происходит закрепление CeO_2 на ВОГ и тем сильнее гибриды проявляют проводимость n-типа, т.е. электронную проводимость.

Композитные порошки на основе ВОГ и CeO_2 помимо превосходных электропроводных свойств обладают улучшенными (фото)каталитическими,

оптическими и антифрикционными свойствами. В [148] декорированные наночастицами CeO_2 листы ВОГ, были синтезированы сольвотермальным методом. Водную суспензию полученного методом Хаммерса ОГ соединяли со спиртовым раствором нитрата церия, затем к смешанному коллоиду прикапывали NaOH и выдерживали смесь в автоклаве при 140°C в течение 12 ч. В полученном продукте наночастицы CeO_2 диаметром 3,5-4,5 нм были равномерно распределены на листах ВОГ. Трибологические испытания порошков $\text{CeO}_2/\text{ВОГ}$ в качестве присадок к смазочным материалам показали, что парафиновое масло (ПМ) с добавкой 5 масс.% $\text{CeO}_2/\text{ВОГ}$ демонстрировало наилучшие смазочные характеристики: коэффициент трения и скорость износа снизились на 16 и 76% соответственно по сравнению с парафиновым маслом без добавок (Рис. 17).

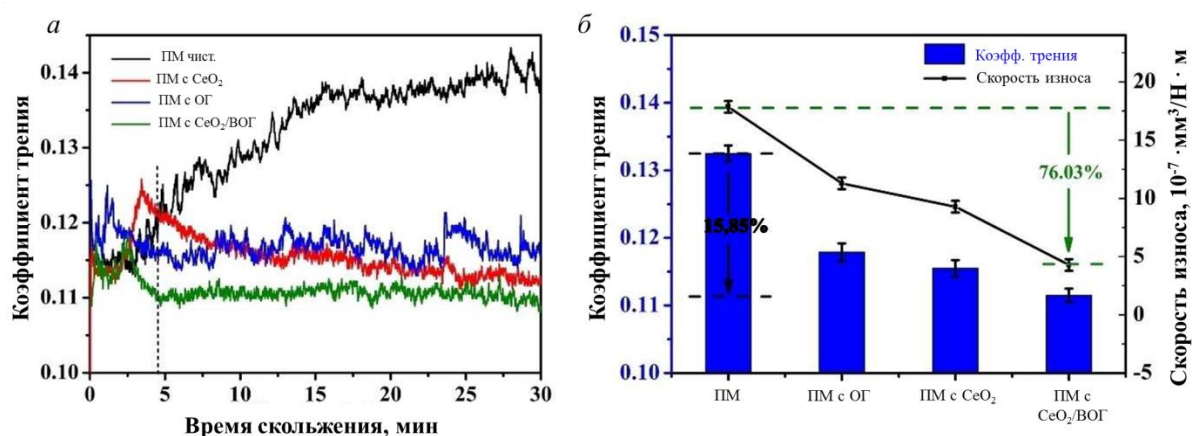


Рис. 17. Коэффициент трения для стальных дисков, эксплуатируемых с использованием чистого ПМ и ПМ с 5 масс.% ОГ (ПМ с ОГ), 5 масс.% $\text{CeO}_2/\text{ВОГ}$ (ПМ с $\text{CeO}_2/\text{ВОГ}$) и 5 масс.% наночастиц CeO_2 (ПМ с CeO_2) (а), средние коэффициент трения и скорость износа стальных дисков, смазанных этими маслами, за весь период испытания (б) [148].

В работе [149] нанокристаллы CeO_2 были выращены на листах графена гидротермальным методом. Показано, что полученные гибридные структуры проявляют уникальную фотокаталитическую активность. Сферические нанокристаллы CeO_2 диаметром 10-12 нм имели на своей поверхности дефекты в виде кислородных вакансий, возникших в результате взаимодействия CeO_2 с графеном, что приводило к сокращению ширины запрещенной зоны CeO_2 .

Установлено, что сочетание дефектов в нанокристаллах CeO_2 с оптимальным количеством графеновых листов оказывает существенное влияние на свойства получаемых гибридных структур, и это приводит к улучшению оптических, фотокаталитических и фотоемкостных характеристик.

Известно, что гидротермальный/сольвотермальный методы отличаются большой продолжительностью синтеза, трудностями контроля дисперсности продукта и низкой воспроизводимостью. Для получения гибридных наноструктур на основе CeO_2 и графена исследователи ищут альтернативные подходы. Так, в работе [150] использовали метод соосаждения. Полученный модифицированным методом Хаммерса ОГ диспергировали в воде с помощью ультразвука. Затем к суспензии ОГ добавляли раствор нитрата церия и прикапывали NaOH до pH, равного 9. Образовавшийся осадок $\text{Ce}(\text{OH})_3$ увлекал за собой листы ОГ, связываясь с кислородсодержащими группами на их поверхности. Последующая термообработка осадка при 450°C приводила к образованию CeO_2 на листах ОГ. Синтезированный порошок демонстрировал селективную сорбцию ионов Se^{4-} и на основании этого в настоящее время рассматривается как перспективный материал для очистки сточных вод.

Комбинацией золь-гель и сольвотермального методов получали композитные системы VOG/CeO_2 и исследовали их каталитическую активность [82]. В ходе алкоксосинтеза трет-бутилат церия растворяли в 1,2-диметоксиэтане, к полученному раствору добавляли ацетальдоксим и Pluronic F127 для образования золя. Затем к золю добавляли полученный методом Хаммерса ОГ (2-19 масс.%). Золь осаждали на стеклянную подложку и после старения в течение 24 ч соскабливали гелеобразный порошок и готовили из него спиртовую суспензию, которую выдерживали в автоклаве 6 ч при 200°C . Промытый и высушенный продукт подвергали термообработке при 350°C в печи на воздухе, после чего тестировали в окислении CO . Установлено, что введение 5 масс.% VOG в CeO_2 приводит к снижению температуры 90%-ной конверсии CO на $10-70^\circ\text{C}$ по сравнению с температурой той же конверсии на чистом CeO_2 .

В работе [151] разработан «зеленый синтез» композитных структур ВОГ/ CeO_2 с использованием в качестве восстановителя ОГ растительного экстракта. Водный раствор гексанитратоцерата (IV) аммония, экстракт и суспензию ОГ, полученного модифицированным методом Хаммерса, смешивали с использованием ультразвука и к полученной суспензии прикапывали NaOH и кипятили смешанный коллоид с обратным холодильником в течение 1 ч. Продукт отмывали, сушили и подвергали дополнительной обработке аминифункционализированным полиэтиленгликолем (ПЭГ) и получали биосовместимый гибрид ПЭГ/ВОГ/ CeO_2 . Систему использовали в качестве носителя противоракового антибиотика, доксорубина. Установлено, что препарат на основе ПЭГ/ВОГ/ CeO_2 менее токсичен, чем чистый доксорубин.

Сонохимический метод получения порошков ВОГ/ CeO_2 предложен в [140], где в ультразвуковой ванне получали водный раствор нитрата церия. Затем к нему по каплям добавляли аммиачную воду и приливали суспензию ОГ, полученного путем обработки графита смесью серной и фосфорной кислот (9:1, об.) с последующим добавлением KMnO_4 , и повторно подвергали ультразвуковому воздействию. Полученную суспензию нагревали и добавляли гидразин. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали и сушили в течение 24 ч при 60°C . Установлено, что частицы CeO_2 размером 20-30 нм были равномерно закреплены на листах ВОГ. Полученный порошок использовали для изготовления электродного материала, который продемонстрировал удельную емкость 211 Ф/г, а также высокую циклическую стабильность.

1.2.4 Модификация наночастиц CeO_2 и графенсодержащих гибридных структур на его основе оксидами марганца

Еще одним перспективным способом улучшения физико-химических свойств CeO_2 является создание на его основе композитных систем с оксидами марганца. Оксиды марганца способствуют формированию более дефектной структуры поверхностных монослоев CeO_2 с пониженной энергией образования кислородных вакансий, повышению скорости переноса заряда и участвуют в

формировании в интерфейсе химических связей (Mn-O-Ce), повышающих стабильность материала в электрохимических реакциях [25, 152, 153].

Оксиды марганца привлекают особое внимание благодаря уникальным окислительно-восстановительным свойствам и микроструктуре (Рис. 18) [154]. Марганец в оксидах способен легко менять свое зарядовое состояние, благодаря чему выступает медиатором переноса электронов в реакциях окисления. Все это делает оксиды марганца идеальными кандидатами на использование при разработке электродных материалов для Li-ионных аккумуляторов, катализаторов и устройств хранения энергии [155-158].

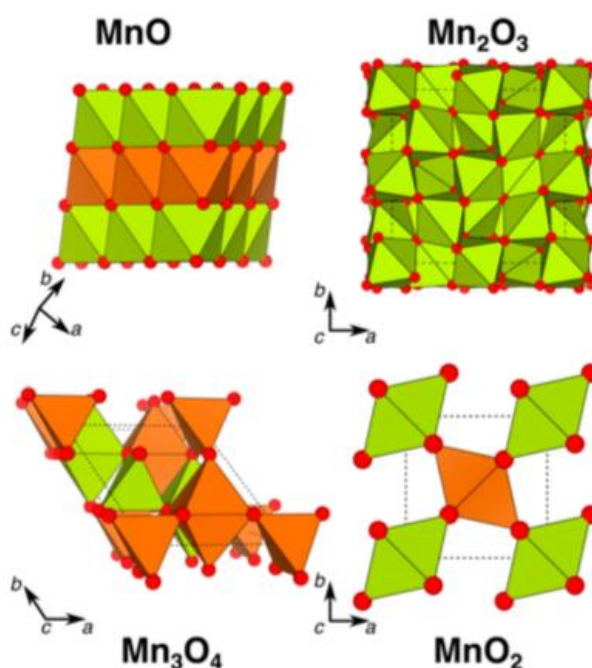


Рис. 18. Структурные модели оксидов марганца [154]

Благодаря способности марганца легко менять зарядовое состояние в природе существует более 30 различных кристаллических форм его оксидов, которые могут принимать огромное количество видов структурной геометрии [154]. Среди них наибольший интерес для исследователей представляют полуторный оксид (Mn₂O₃), диоксид (MnO₂) и смешанный оксид (Mn₃O₄) марганца. Такое разнообразие фаз с различной кристаллической структурой и свойствами требует особого подхода к выбору способа и условий синтеза, чтобы

получить необходимую модификацию Mn_xO_y , которая даст максимальный синергетический эффект с SeO_2 для конкретного практического приложения. Только понимая, как синтез влияет на структуру и свойства Mn_xO_y , можно осознанно подобрать условия для создания композита, где два оксида будут работать в синергии, а не как механическая смесь. Прежде всего, необходимо рассмотреть известные способы получения нанокристаллических оксидов марганца.

Способы получения оксидов марганца

Оксид марганца (III), или полуторный оксид марганца, (Mn_2O_3) получают термическим разложением, гидротермальным методом или методом «шаблона» для (фото)каталитических и энергетических приложений. Например, в работе [159] получали микросферы Mn_2O_3 термическим разложением осажденного из раствора карбоната марганца. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микросферы Mn_2O_3 сохраняли морфологию предшественника – $MnCO_3$ (Рис. 19а,б). Выделение CO_x в ходе разложения карбоната марганца приводило к формированию пористых микросфер оксида (Рис. 19б), который демонстрировал повышенную фотокаталитическую активность.

В работе [158] темплатным методом получали высокоэффективный пористый катализатор Mn_2O_3 для окисления CO путем разложения металлоорганической каркасной структуры (МОКС) на основе Mn. Установлено, что температура разложения МОКС существенно влияет на структуру и каталитическую активность оксида Mn. Лучшие результаты в окислении CO продемонстрировал оксид, полученный при 700°C. Температура полного окисления CO при его концентрации 1 об.% в исходной газовой смеси (79% He, 20% O_2) составила 240°C, несмотря на то, что у этого образца была наименьшая удельная поверхность (4,7 м²/г) по сравнению с известными из литературы.

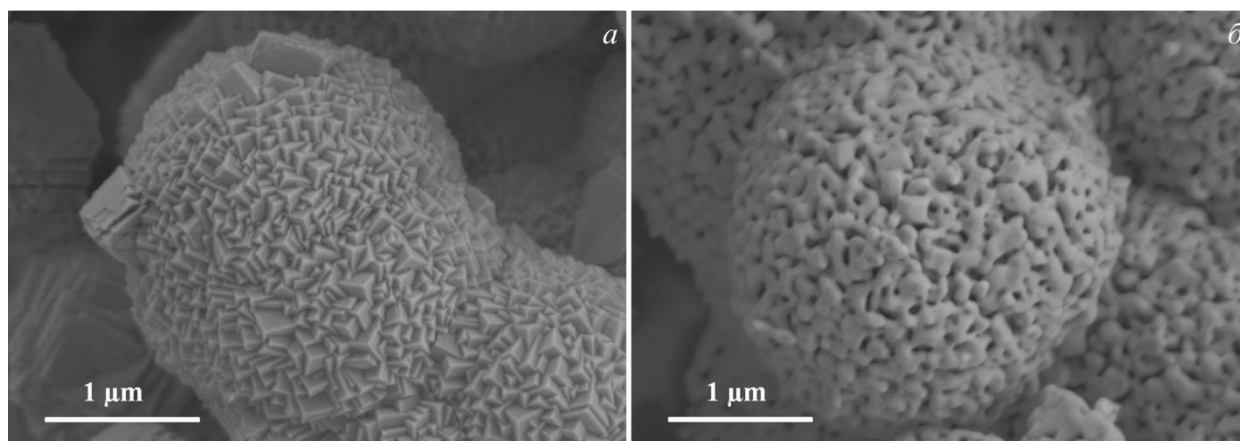


Рис. 19. Данные СЭМ для MnCO_3 (а) и полученного из него Mn_2O_3 (б) [159]

Также Mn_2O_3 является перспективным электродным материалом. Например, показано, что суперконденсатор с электродами из нановолокон Mn_2O_3 демонстрирует высокую плотность энергии – 46 Вт·ч/кг [160]. Электрод для Li-ионного аккумулятора на основе пористых нанопластинок Mn_2O_3 также показал улучшенные электрохимические свойства и превосходную циклическую стабильность с сохранением удельной емкости больше 800 мА·ч/г при плотности тока 100 мА/г после 50 циклов [161].

В [162] гидротермальным методом получали пористые нанокубы Mn_2O_3 , из которых изготавливали электродный материал. Уникальная пористая структура синтезированного оксида способствовала эффективному накоплению энергии, благодаря чему электрод сохранял значение удельной емкости на 59% даже при увеличении плотности тока в 50 раз, а также демонстрировал превосходную стабильность в течение длительного времени.

Поскольку развитая пористая структура обеспечивает высокие удельную поверхность и концентрацию электроактивных центров, Mn_2O_3 получали темплатным методом из МОКС, структура которых характеризуется высокой пористостью и узким распределением пор по размерам [163]. Термическое разложение МОКС приводит к образованию частиц Mn_2O_3 с морфологией, близкой к морфологии предшественника с высокими пористостью и удельной поверхностью (382 м²/г). Такая структура обеспечивает улучшение электрохимических характеристик материала: электрод суперконденсатора из

пористого Mn_2O_3 обладает повышенной удельной емкостью и стабильностью в течение 5000 циклов.

Оксид марганца (II, III) или смешанный оксид (Mn_3O_4) является многообещающим кандидатом на роль электродного материала для суперконденсаторов и Li-ионных аккумуляторов [164, 165]. Электрохимические характеристики наночастиц Mn_3O_4 обеспечивают высокую удельную емкость, хорошую пропускную способность и длительный срок службы.

В Таблице 3 приведены наиболее часто используемые методы синтеза наночастиц Mn_3O_4 . Методом осаждения в присутствии ПАВ с использованием водяной бани получали сферические частицы Mn_3O_4 со средним диаметром 40 нм в работе [166]. Отрицательный электрод на основе полученного Mn_3O_4 демонстрировал высокую удельную емкость и циклическую стабильность.

В [167] методом электрохимического осаждения получали Mn_3O_4 в виде пленки на электроде из легированного фтором оксида олова. По данным СЭМ, пленка, полученная осаждением из 0,01 М раствора нитрата марганца, состояла из поперечно сшитых пластинок Mn_3O_4 (Рис. 20а); при использовании 0,05М раствора образовывалась пленка с плотноупакованной структурой, повышающей электрическую емкость электрода (Рис. 20б); при концентрации 0,1М образовывались микронные столбики неправильной формы (Рис. 20в), снижающие удельную поверхность и емкость пленки. Увеличение продолжительности осаждения с 30 до 60 мин вне зависимости от концентрации прекурсора, приводило к увеличению размеров микростолбиков, уменьшению удельной поверхности и емкости пленки (Рис. 20г).

Таблица 3. Методы получения нанокристаллического Mn_3O_4

Метод	Исходные, условия синтеза	Морфология продукта	Источник
Химическое осаждение	Источник Mn: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Растворитель: смесь диметилформамид-вода Осадитель: NaOH. ПАВ: ГДТАБ Осаждение: 60°C на водяной бане Сушка осадка: 60°C в вакууме, 12 ч.	Сферические частицы, диаметр ≤ 40 нм.	[166]
Электрохимическое осаждение	Источник Mn: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Подложка: легированный фтором оксид олова. Осаждение в неразделенной ячейке при постоянном токе 1,25 мА, 70°C. Рабочие электроды: легированный фтором оксид олова и угольная пена. Противоэлектрод: платиновая фольга.	Тонкая пленка на подложке, состоящая из связанных между собой нанопластин длиной 20-50 нм.	[167]
Гидротермальный	Источник Mn: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (водный раствор). I стадия (соосаждение): соединяли растворы MnCl_2 , Na_2SiO_3 и изофталевою кислоту. II стадия: образовавшийся порошок суспендировали в растворе NaOH. Автоклавирование на I стадии при 120°C в течение 3 ч, на II – при 240°C в течение 5 ч.	Сферические частицы диаметром 20-30 нм и декорированные сферическими частицами наностержни длиной 500-600 нм.	[168]
Распылительный пиролиз	Источник Mn: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Скорость подачи раствора: 250 см ³ /мин Температура: 350°C Подложка: нержавеющая сталь 25 × 75 мм ² и толщиной 1,5 мм. Расстояние между распылительной насадкой и подложкой: 50 см. Давление воздуха в насадке: 1 кгс/см ² . Температура подложки: 325-400°C.	Тонкая равномерная пленка из сферических частиц.	[169]
Золь-гель	Источник Mn: KMnO_4 . Комплексообразователь: глицерин. Температура гелеобразования и сушки: 80°C. Термообработка: 200-700°C.	200°C – наносферы Mn_3O_4 ; 350°C – наностержни Mn_5O_8 ; 700°C – нанокубы Mn_2O_3 .	[170]

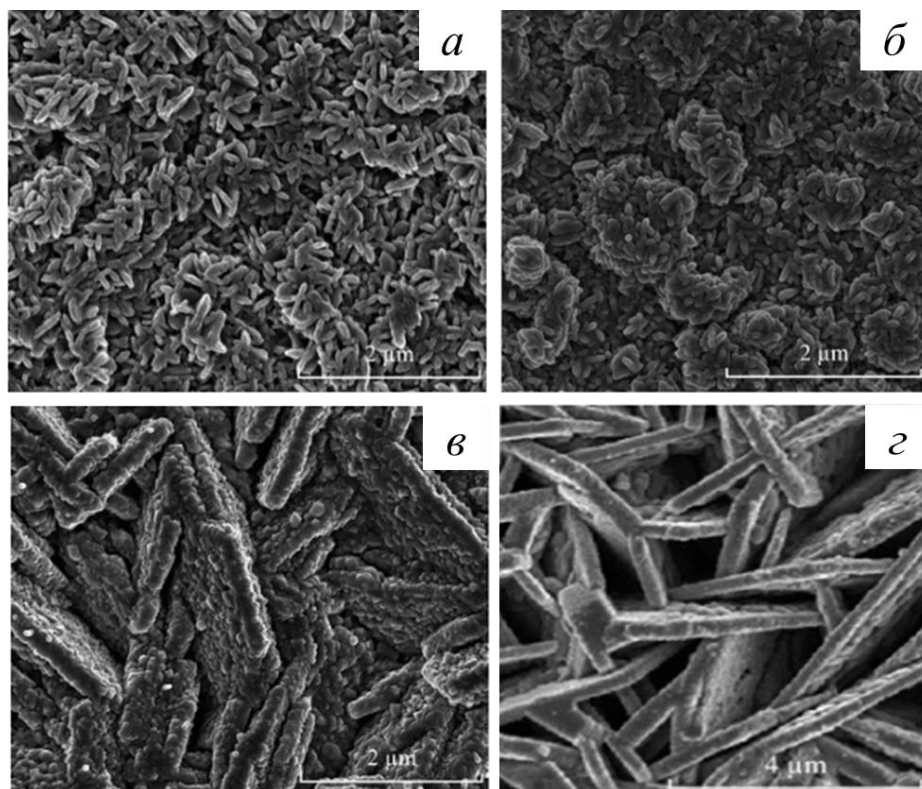


Рис. 20. Данные СЭМ для частиц Mn_3O_4 , полученных электрохимическим осаждением из растворов прекурсоров с концентрацией 0,01М (а), 0,05М (б) и 0,1М (в) при продолжительности осаждения 30 мин и из раствора с концентрацией 0,01М при продолжительности осаждения 60 мин (г) [167]

Авторы [168] предложили двухстадийный гидротермальный метод получения Mn_3O_4 , пригодного для изготовления электродов суперконденсаторов. На первой стадии синтезировали пористые сферические частицы Mn_3O_4 с размерами 20-30 нм, уложенные друг на друга (Рис. 21а). Такая структура имела высокую удельную поверхность, улучшала диффузию электролита и его транспортировку и способствовала накоплению ионов. На второй стадии сферические частицы подвергали дополнительной гидротермальной обработке в растворе NaOH , что приводило к агрегации наночастиц Mn_3O_4 с образованием строжней длиной 500-600 нм, на поверхности которых были закреплены исходные наночастицы Mn_3O_4 (Рис. 21б). Такая структура способствовала повышению электропроводности материала.

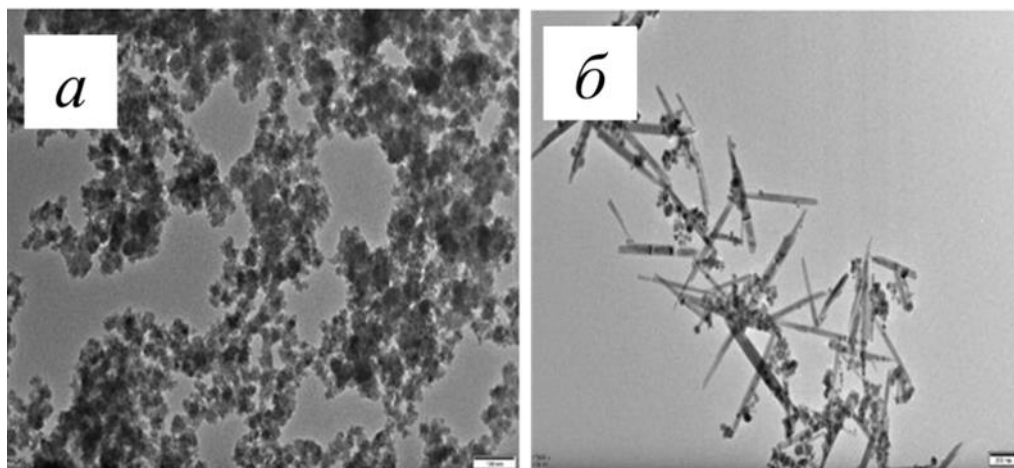


Рис. 21. Данные ПЭМ для наночастиц Mn_3O_4 (а) и наностержней Mn_3O_4 , декорированных частицами Mn_3O_4 (б) [168]

В [169] методом распылительного пиролиза получали тонкие пленки Mn_3O_4 . Установлено, что при скорости подачи раствора прекурсора $150 \text{ см}^3/\text{мин}$ толщина пленки была неоднородна, наблюдались крупные пустоты, размер зерен составлял 160-180 нм. Увеличение скорости подачи до $250 \text{ см}^3/\text{мин}$ приводило к формированию более равномерной пленки с меньшим размером зерен оксида Mn (120-140 нм). Во втором случае наблюдались большие удельная поверхность пленки и количество в ней активных центров, что способствовало повышению удельной емкости материала. При температуре подложки 350°C образовывалась сплошная пленка Mn_3O_4 с равномерной толщиной и меньшим размером зерен, чем при 400°C .

Для синтеза нанокристаллического Mn_3O_4 также используют золь-гель метод. В работе [170] исследовано влияние температуры термообработки Mn-содержащего геля на морфологию получаемых частиц. Установлено, что в области температур $200\text{-}300^\circ\text{C}$ Mn_3O_4 образуется в виде сферических частиц. При 350°C сферические частицы растут и трансформируются в наностержни Mn_5O_8 , которые остаются стабильными до 500°C . Дальнейшее повышение температуры до 700°C приводит к образованию кубических частиц Mn_2O_3 .

Оксид марганца (IV) или диоксид марганца (MnO_2) благодаря своим уникальным свойствам, высоким теоретической электронной емкости и

электрохимической активности, а также распространенности в природе и экономичности добычи, рассматривается исследователями в качестве перспективного компонента электродных материалов суперконденсаторов и Li-ионных аккумуляторов [171, 172]. Широкое разнообразие кристаллических структур MnO_2 , влияющих на его физико-химические свойства, обуславливает специфический подход к синтезу, строгий контроль фазового состава и морфологии продукта. Для синтеза MnO_2 в основном используют методы термического разложения, кипячения растворов с обратным холодильником, химического осаждения, восстановления перманганатов, гидро/сольвотермальные подходы и др. (Таблица 4) [173-175].

Термическое разложение солей марганца является простым методом получения его диоксида. Например, в работе [176] термическим разложением смеси $\text{KMnO}_4 : \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (2 : 3 мол.) получали однофазный $\alpha\text{-MnO}_2$ в виде наностержней, удельная поверхность которых составляла $150 \text{ м}^2/\text{г}$. Простым и масштабируемым методом кипячения растворов с обратным холодильником получали нано- MnO_2 из MnCl_2 , MnSO_4 или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ [177]. Установлено, что вне зависимости от исходной соли образуется орторомбический MnO_2 . Однако в присутствии ионов Cl^- при 60°C формируются сферические частицы, при 100°C – наностержни (диаметром $\leq 100 \text{ нм}$ и длиной $\leq 1 \text{ мкм}$). В присутствии SO_4^{2-} при 100°C формируются нановолокна, а в присутствии NO_3^- – наночешуйки MnO_2 .

Наиболее производительным методом получения нано- MnO_2 является химическое осаждение. Ключевой стадией метода, определяющей физико-химические свойства продукта, является термообработка осадка. Было установлено, что при температурах $200\text{-}500^\circ\text{C}$ формируются квази-сферические частицы MnO_2 [178]. С повышением температуры увеличиваются степень кристалличности и размер кристаллитов MnO_2 (от нескольких нм при 200°C до 40 нм при 500°C) за счет агрегации мелких частиц, что приводит к уменьшению удельной поверхности и числа доступных электроактивных центров.

Таблица 4. Методы получения нанокристаллического MnO_2

Метод	Исходные, условия синтеза	Морфология продукта	Источник
Термическое разложение	Источник Mn: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Окислитель: KMnO_4 . Мольное отношение KMnO_4 : $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 2:3$. Условия синтеза: 80°C , 4 ч, Сушка продукта: 80°C , 8 ч.	Наностержни α - MnO_2 , средний диаметр – 7 нм, длина – 100 нм.	[176]
Кипячение с обратным холодильником	Источник Mn: MnCl_2 , MnSO_4 или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Окислитель: NaClO . Минерализатор: HCl . Условия синтеза: 60 - 100°C , 1-24 ч. Сушка: 60°C на воздухе.	MnCl_2 – нановолокна MnO_2 MnSO_4 – наностержни MnO_2 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – наночешуйки MnO_2	[177]
Химическое осаждение	Источник Mn: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Окислитель: KMnO_4 . Сушка продукта: 100°C . Термообработка: 200 - 500°C на воздухе.	Квази-сферические частицы MnO_2 , Диаметр ≤ 40 нм.	[178]
Гидротермальный	Источник Mn: KMnO_4 . Восстановитель: HNO_3 . Автоклавирование: 160°C , 24 ч. Сушка: 70°C , вакуум.	Наночастицы α - MnO_2 игольчатой формы, диаметр: 30-35 нм. Слоистый наноструктурированный δ - MnO_2 .	[172]
Золь-гель	Источник Mn: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. ПАВ: цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), ПВП, Pluronic P123 или NaДДС. Минерализатор: HNO_3 . Гелеобразование: 80°C в сушильном шкафу, 48 ч. Сушка: 80°C , 12 ч.	Нанопроволока и наностержни различной морфологии в зависимости от используемого ПАВ.	[179]
Восстановление перманганата	Источник Mn: KMnO_4 . Восстановитель: H_2O_2 . Мольные отношения KMnO_4 : H_2O_2 : 1 : 1,25÷2. Многоступенчатая промывка продукта.	Наносферы MnO_2 , если KMnO_4 : H_2O_2 = = 1 : (1,25 ÷ 1,9), мол. Смесь наносфер и нанопластин, если KMnO_4 : H_2O_2 = 1:2 мол.	[180]
«Зеленый синтез»	Источник Mn: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Восстановитель: растительный экстракт. Многоступенчатая промывка осадков.	Наносферы, средний диаметр – 32 нм.	[181]

Порошок MnO_2 , полученный при 300°C , демонстрировал самую высокую среди полученных образцов удельную электрическую емкость, однако его стабильность, вероятно, вследствие низкой кристалличности исходного порошка, составляла всего 20%. Высокую стабильность, 50%, продемонстрировал электродный материал на основе MnO_2 , полученного при 400°C , однако его емкость была в два раза ниже, чем у аналога, полученного при 300°C .

О простом гидротермальном методе получения MnO_2 с различным фазовым составом, влияющим на электрохимические свойства продукта сообщалось в [172]. Изменяя концентрацию раствора источника марганца, в качестве которого использовали KMnO_4 , от 0,2 до 0,3М, получали порошок оксида, в котором Mn -содержащая фаза была представлена $\alpha\text{-MnO}_2$ или $\delta\text{-MnO}_2$ соответственно. $\alpha\text{-MnO}_2$ состоял из игольчатых наночастиц, тогда как $\delta\text{-MnO}_2$ – из нанолистов. $\delta\text{-MnO}_2$ является промежуточной формой MnO_2 , и при термообработке листы сворачивались в одномерные наноструктуры, однако избыток K^+ в исходном растворе приводил к их стабилизации. Установлено, что слоистая структура $\delta\text{-MnO}_2$ обеспечивает большую поверхность и доступность электроактивных центров в отличие от $\alpha\text{-MnO}_2$, что проявляется в увеличенной удельной емкости электрода из $\delta\text{-MnO}_2$ и его большей стабильности.

Влияние различных ПАВ на морфологию получаемого золь-гель методом MnO_2 исследовали в работе [179]. Установлено, что при использовании ЦТАБ образуются высокодисперсные ультратонкие проволокообразные структуры диаметром 7 нм и длиной до нескольких мкм (Рис. 22а). При использовании P123 частицы состояли из агрегированных нанопроволок диаметром ~ 10 нм и длиной ~ 200 нм (Рис. 22б). Использование ПВП приводило к укрупнению агрегатов, состоящих из нанопроволок диаметром до 5 нм и длиной в несколько сотен нм (Рис. 22в). Слоистые структуры, состоящие из наностержней диаметром 10 нм и длиной 50 нм формировались в присутствии NaДДС (Рис. 22г).

Сферические частицы MnO_2 в виде «наноцветков» получали быстрым и контролируемым восстановлением KMnO_4 пероксидом водорода при различных мольных отношениях $\text{KMnO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$ [180]. Установлено, что содержание H_2O_2 в

реакционной смеси оказывает значительное влияние на морфологию и размер частиц синтезируемого MnO_2 . С увеличением мольного отношения $\text{KMnO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ от 1:1,25 до 1:1,9 гладкие сферические «наноцветки» приобретают шероховатую поверхность, размеры частиц уменьшаются, и при отношении $\text{KMnO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$, равном 1:2, продукт представляет собой смесь сферических «наноцветков» и нанопластин MnO_2 . Установлено, что образец, полученный при мольном отношении 1:1,85, демонстрировал улучшенные каталитические и адсорбционные свойства по сравнению с образцами, полученными при других мольных отношениях реагентов.

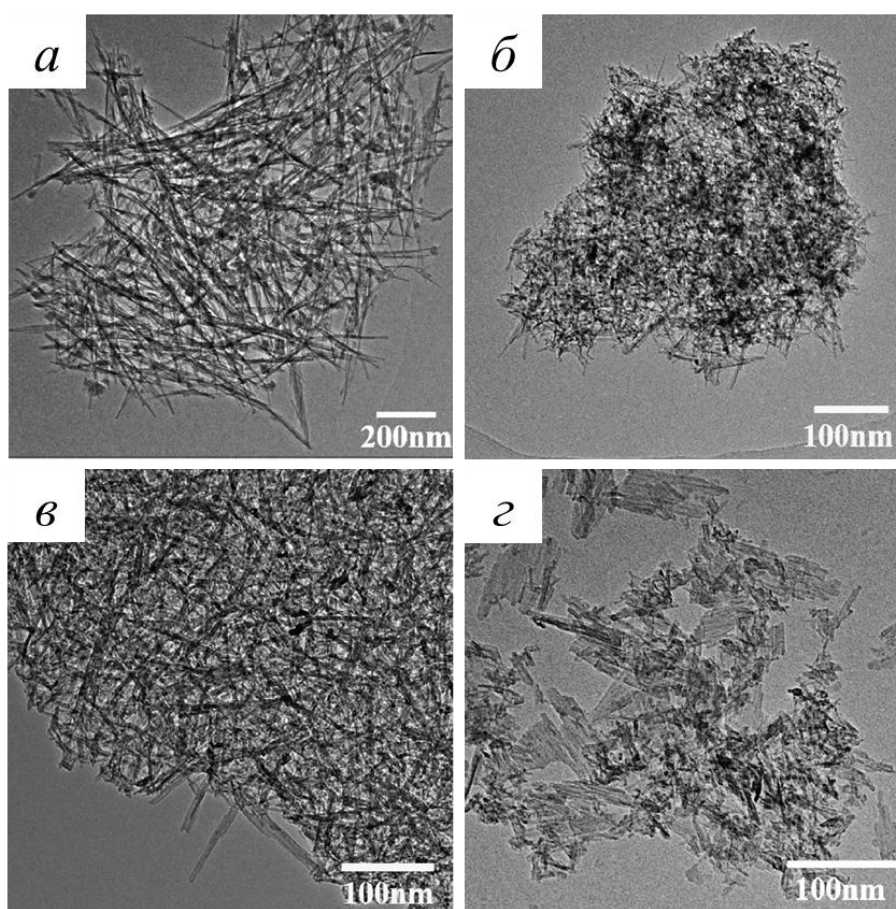


Рис. 22. Данные ПЭМ для порошков MnO_2 , полученных с использованием ЦТАБ (а), P123 (б), ПВП (в) и NaДДС (г) в качестве ПАВ [179]

Оптимизация условий синтеза наночастиц MnO_2 с использованием растительного экстракта обсуждается в работе [181]. Установлено, что среди исследуемых параметров продолжительность реакции и количественное отношение экстракта и металла имеют определяющее значение для синтеза.

Получение двойных и тройных систем на основе CeO_2 , модифицированного оксидами марганца

Для модификации CeO_2 или гибридов графен- CeO_2 оксидами марганца используют различные подходы: от простого механического смешивания до кристаллизации оксидов из растворов соответствующих прекурсоров в одном реакционном пространстве. Например, в [84] гидротермальным методом получали композитный порошок $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$, который, по данным ПЭМ (Рис. 23а), состоял из стрежнеобразных кристаллов MnO_2 , покрытых сферическими частицами CeO_2 , что способствовало увеличению числа активных центров. Полученный порошок напыляли на графитовое волокно для получения электродного материала. По данным СЭМ (Рис. 23б), композит был равномерно распределен по поверхности электрода. Полученный электрод продемонстрировал высокую стабильность в проточном железосодержащем аккумуляторе.

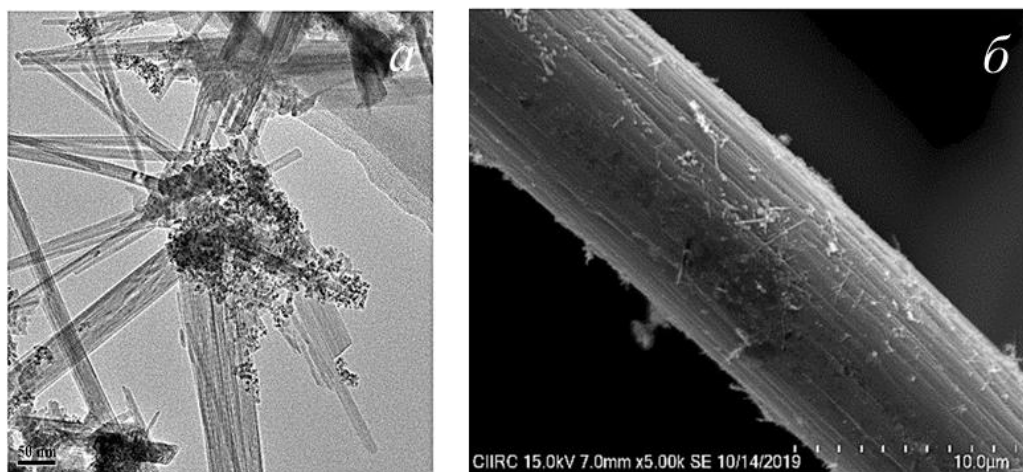
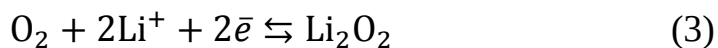


Рис. 23. Данные ПЭМ для композитного порошка $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$, полученного гидротермальным методом (а), и СЭМ — для электрода на основе $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$, нанесенного на графитовое волокно (б) [84]

Электродный материал для цинк-ионных батарей на основе композитной системы $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ в [25] получали гидротермальным методом. Установлено, что в структуре порошка образуются новые связи Mn-O-Ce , которые не только улучшают электрохимические характеристики оксидов церия и марганца, но и повышают способность оксидов к переносу электронов за счет взаимодействия d-

орбиталей на уровне Ферми. Игольчатая морфология композитного порошка делает доступными множество активных реакционных центров. Благодаря синергетическому эффекту полученный материал сохраняет 90% от первоначальной емкости после 1000 рабочих циклов.

Возникающий синергетический эффект при модификации CeO_2 оксидами марганца может способствовать решению проблемы образования Li_2O_2 на стадии разработки Li-O_2 аккумуляторов. Например, в [17] описана система $\text{MnO}_{2-x}/\text{CeO}_2$ с повышенной способностью к переносу электронов. Ее использование позволило ускорить окислительно-восстановительный процесс в аккумуляторе:



В случае Li -ионного аккумулятора улучшенные электрохимические свойства продемонстрировал электродный материал на основе $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$, полученного гидротермальным синтезом [86]. По данным ПЭМ (Рис. 24), порошок состоял из стержнеобразных и сферических нанокристаллов оксидов марганца и церия соответственно, причем, как можно видеть, наночастицы покрывали наностержни неравномерно. Полученные на основе композитного порошка электроды демонстрировали стабильную работу в течение более 100 циклов заряда/разряда. В [85] было показано, что отличные емкость, скорость и стабильность циклирования обусловлены обратимым окислительно-восстановительным переходом с участием CeO_2 и высокой теоретической емкостью MnO_2 .

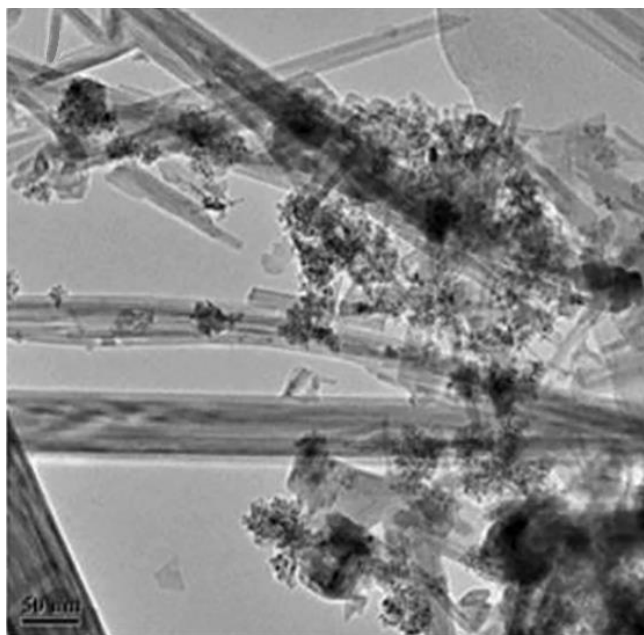


Рис. 24. Данные ПЭМ для порошка $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ [86]

Синергетический эффект при закреплении оксидов церия и марганца на графене может быть усилен благодаря его высокой удельной поверхности, обеспечивающей доступ к электроактивным центрам, и электропроводности. Например, в [182] предложен способ синтеза наночастиц $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ и гибрида на основе графена с использованием биотemplates. Порошок $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ /пористый графен изготавливали гидротермальным синтезом оксидов на сотовой пористой графеновой структуре. По данным ПЭМ (Рис. 25а), наночастицы Mn_3O_4 и CeO_2 были равномерно закреплены на складках пористого графена. Электрод суперконденсатора на основе полученного гибрида с уникальной морфологией обеспечивал сохранение емкости $>90\%$ после 1000 циклов и демонстрировал улучшенные электрохимические характеристики и по сравнению с гибридом CeO_2 , емкость которого постепенно снижалась (Рис. 25б). Такой эффект можно объяснить сочетанием псевдоемкости наночастиц оксидов Ce и Mn, хорошо диспергированных на графене, и емкости двойного электрического слоя высокопроводящего графена. Трехмерная структура графена позволяет избежать агрегации отдельных листов и создает проводящее покрытие для прикрепления наночастиц. Образующиеся наночастицы $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ на листах графена предотвращают повторную укладку листов и обеспечивают

доступ электролита к щелевым порам. Таким образом можно получить материал с повышенной эффективностью хранения энергии.

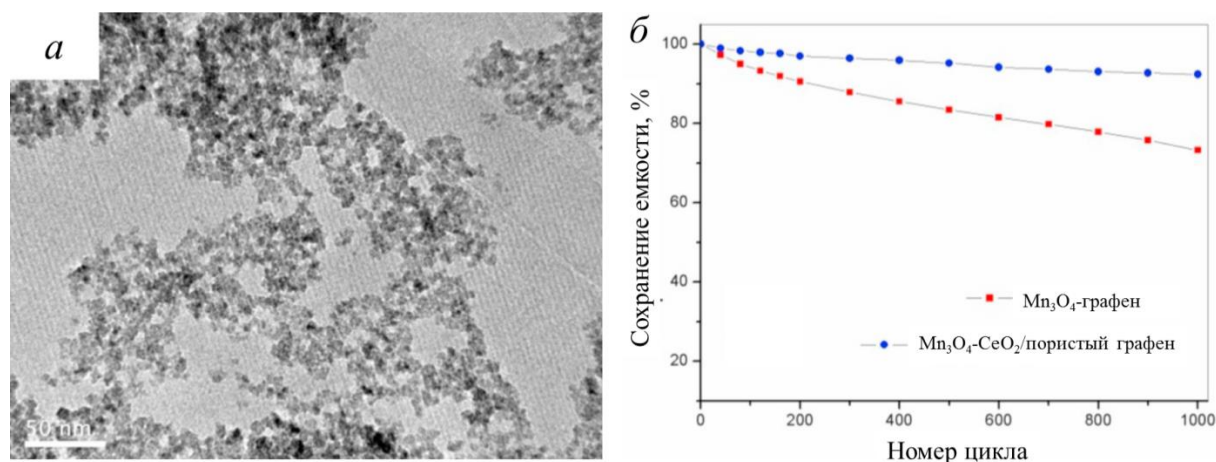


Рис. 25. Данные ПЭМ для гибрида $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2/\text{пористый графен}$ (а) и сравнение зависимостей сохранения емкости электродов от номера цикла (б) [182]

В [183] был синтезирован композитный порошок на основе оксидов церия и марганца и ВОГ с использованием модифицированного метода Хаммерса для получения графена и гидротермального синтеза для получения наностержней $\alpha\text{-MnO}_2$, легированных частицами CeO_2 . По данным ПЭМ (Рис. 26), наностержни $\text{CeO}_2/\text{MnO}_2$ были прочно внедрены в складчатую структуру ВОГ. Тройной гибриды использовали в качестве материала для электрода суперконденсатора и оценили его электрохимические характеристики методами циклической вольтамперометрии, гальваностатических испытаний и электрохимической импедансной спектроскопии в 2М щелочной среде. Установлено, что после 1000 циклов он сохранил свою работоспособность более чем на 90% благодаря высокой удельной поверхности и повышенной электропроводности.

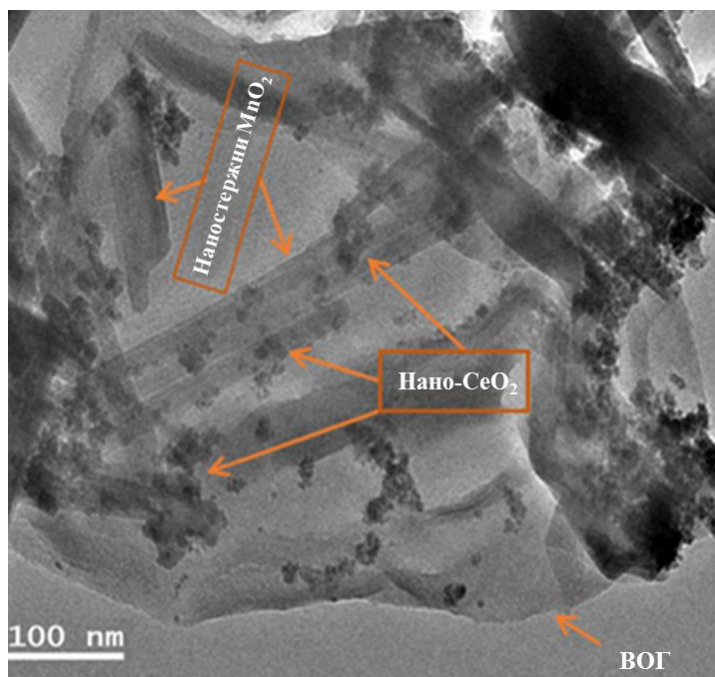


Рис. 26. Данные ПЭМ для порошка $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2/\text{VOG}$ [183]

В [184] описан гидротермальный способ декорирования углеродного нановолокна (CNF) оксидом марганца (MF) и бинарной системой $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ (CMF). По данным СЭМ, MF представлял собой сверхтонкий слой наноигельчатого MnO_2 , «выросшего» на поверхности CNF (Рис. 27а,б). При получении CMF на игельчатом MnO_2 образовывались кластеры наночастиц CeO_2 (8-10 нм) (Рис. 27в,г). По данным ПЭМ, нано- CeO_2 был неравномерно закреплен на поверхности MnO_2 (Рис. 27д-ж). Удельная поверхность CMF и MF составляла 68,6 и 67,2 $\text{м}^2/\text{г}$ при среднем размере пор 24 и 21 нм соответственно. Удельная емкость электрода, изготовленного из CMF, составляла 1453 Ф/г при сохранении 74% емкости после 2500 рабочих циклов, тогда как для MF – 1057 Ф/г. По-видимому, мезопористая структура и высокая удельная поверхность обеспечивали улучшенные электрохимические характеристики композитного порошка, особенно у трехкомпонентного материала.

Гидротермальным способом наночастицами оксидов церия и марганца декорировали листы ОГ с получением тройной системы $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2\text{-VOG}$ в работе [185]. Исследование электрохимических свойств синтезированного композитного порошка в качестве покрытия стеклогуглеродного электрода суперконденсатора

показало, что удельная емкость такого электрода может достигать 466 Ф/г при плотности тока 1,0 А/г в 1М Na₂SO₄, а потеря емкости практически равна нулю после 1000 циклов. Поэтому модифицирование стеклоуглеродного электрода тройной системой CeO₂-MnO₂-ВОГ признано перспективной стратегией создания электродного материала для высокопроизводительного суперконденсатора.

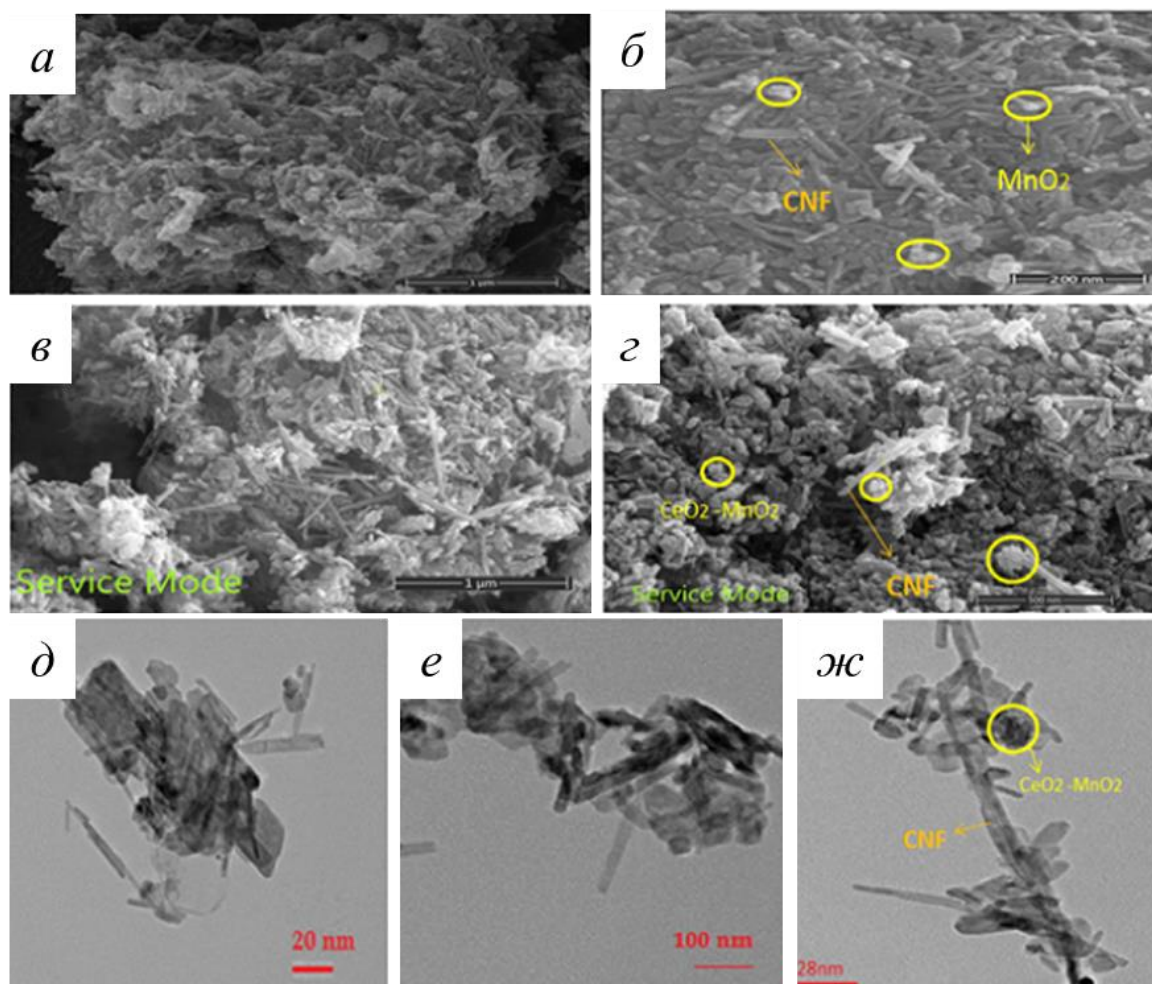


Рис. 27. Данные СЭМ для порошков MF (а, б) и CMF(в, г), данные ПЭМ (д-ж) для CMF [184]

Оксиды церия и марганца, «выращенные» на легированном азотом графене посредством гидротермального синтеза, демонстрировали удельную емкость 772 Ф/г при плотности тока 1А/г [186]. Установлено, что интеграция активного CeO₂, псевдоемкостного MnO₂ и высокопроводящего легированного азотом графена приводит к возникновению синергетического эффекта, который повышает способность материала к накоплению заряда и переносу электронов, а также стабильность его структуры.

Таким образом, тройные композитные порошки на основе CeO_2 , модифицированные графеном и оксидами марганца, благодаря сочетанию уникальных свойств компонентов и возникающему синергетическому эффекту являются перспективными электродными материалами для высокопроизводительных суперконденсаторов и Li-ионных аккумуляторов. Однако поскольку в наиболее часто используемом для их получения ВОГ необратимо утрачена sp^2 -электронная система графена, необходима разработка способов синтеза тройных композитных порошков, в которых графен оставался бы неокисленным (бескислородным).

1.3 Особенности электродных материалов на основе CeO_2 , модифицированного графеном и оксидами марганца

Эффективность Li-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов определяется скоростью миграции носителей заряда (ионов или электронов) между электродами. И как уже упоминалось выше, энергетические и мощностные характеристики электрохимических устройств зависят от микроструктуры электродного материала. В этом контексте графенсодержащие гибриды на основе CeO_2 рассматриваются как наиболее перспективный класс электродных материалов. Это обусловлено уникальными электрохимическими свойствами графена, способного ускорять обменные взаимодействия в гибридной структуре [187-189].

Для эффективной работы графена в гибриде необходимо, чтобы он содержал минимальное количество кислорода и был равномерно распределен в объеме материала. Однако соблюдение этих требований связано с определенными сложностями. Слоистая структура графена и мезопористая структура металлоксидной составляющей материала позволят преодолеть их. Одновременно такое сочетание будет способствовать повышению каталитической активности и удельной электронной емкости композитного материала.

Известно, что структура графенсодержащего гибрида и взаимодействие его компонентов с электролитом в интерфейсе оказывает влияние на

электрохимические характеристики изготавливаемого из него электродного материала [139, 189]. Для достижения высокой способности накапливать заряд необходимо создать условия для легкой доступности поверхности структурных единиц материала и повышения его проводимости [190]. Увеличение числа активных центров и улучшение переноса заряда (ионов и электронов) через интерфейс материала также позволяет улучшить электрохимические характеристики [191]. Наличие листов графена в гибридной структуре способствует ускорению электронного обмена и увеличению удельной поверхности материала и, как следствие, доступности электроактивных центров. В свою очередь, металлоксидные компоненты гибрида препятствуют агломерации графена, CeO_2 способствует улучшению электронного обмена, так как является источником дополнительных электронов и участвует в обратимом окислительно-восстановительном переходе, а Mn_xO_y – увеличению емкости.

Установлено, что наноструктурированный композитный порошок на основе ОГ и нано- CeO_2 демонстрирует высокую удельную емкость благодаря сочетанию емкости двойного электрического слоя графена и псевдоемкости оксида металла [192]. В свою очередь, частицы ОГ ингибируют агрегацию нано- CeO_2 , что облегчает взаимодействие ионов электролита с электродом и ограничивает структурные изменения в наночастицах CeO_2 [193]. Очевидно, что графен в гибридах играет важную роль в переносе электронов в электрохимически активных материалах при заряде-разряде аккумулятора. Таким образом, получение идеального межфазного интерфейса между графеновым и металлоксидным компонентами является необходимым для формирования высокоэффективного электрохимического материала [189].

Графенсодержащие гибридные структуры можно разделить на те, в которых наночастицы закреплены на поверхности листов графена, графен частично или полностью обволакивает наночастицы или смешанный вариант. Однако полное и плотное покрытие графеном наночастиц оксида металла может препятствовать диффузии ионов электролита к активным центрам и тем самым снижать емкость электродного материала [194].

В гибридных структурах графен- CeO_2 графен способствует повышению скорости электронного обмена. Уникальные свойства другого компонента, наноразмерного CeO_2 , напрямую связаны с морфологией частиц. Например, в [195] были исследованы электрохимические свойства электродов для суперконденсатора на основе CeO_2 в виде наночастиц (10-20 нм), нанокубов (20-40 нм) и наностержней (диаметром 10-20 нм и длиной 150-200 нм). Установлено, что наибольшую удельную емкость (162,5 Ф/г) демонстрировали наностержни. Это, по-видимому, обусловлено большей удельной поверхностью по сравнению с нанокубами и наночастицами и определяющей ролью высокореакционноспособных плоскостей $\{110\}$ и $\{100\}$. При сопоставимых площадях поверхности открытые грани кристалла влияют на накопление заряда в большей степени. В нанокубах наиболее высокореакционноспособные грани $\{100\}$ обладают большей удельной емкостью по сравнению с поверхностью наночастиц, у которых преобладают менее реакционноспособные плоскости $\{111\}$.

Подобное исследование проводили и на примере Li-ионных аккумуляторов. Термическим разложением оксалата церия в глицерине или этиленгликоле получали CeO_2 с пластинчатой (длина 8 мкм, толщина 1,5 мкм) или кубической (длина 2 мкм) морфологией соответственно [196]. Электрод на основе порошка CeO_2 , состоящего из нанокубов, демонстрировал лучшие емкость и циклическую стабильность по сравнению с электродом на основе порошка, состоящего из пластинчатых наночастиц. По-видимому, порошок CeO_2 , состоящий из кубических наночастиц, имеет большую удельную поверхность, и его морфология обеспечивает более высокую стабильность структуры в процессах внедрения/извлечения ионов Li^+ . Это также способствует увеличению срока службы электрода.

Типичным механизмом взаимодействия оксида переходного металла с ионами Li^+ в аккумуляторах является обратимое восстановление оксида металла MeO_x до металла Me^0 . Однако с помощью *in-situ* ПЭМ исследования установлено, что CeO_2 обратимо восстанавливается до Ce_2O_3 [197]. Кроме того, установлено, что в процессе взаимодействия CeO_2 с ионами Li^+ происходит фазовый переход

первого рода с образованием Li_xCeO_2 со структурой флюорита, аналогичной исходному CeO_2 , но с увеличенным параметром решетки: $5,41\text{\AA}$ у CeO_2 и $5,51\text{\AA}$ у Li_xCeO_2 [198]. В обоих случаях происходят структурные изменения, которые могут привести к снижению емкости материала. Графен или его производные в составе гибрида способствуют стабилизации структуры CeO_2 , предотвращая агломерацию наночастиц и препятствуя микродеформациям [199].

В работе [200] описаны испытания электрода, полученного из порошка, состоящего из наночастиц CeO_2 , нанесенных на ВОГ. По сравнению с нано- CeO_2 и ОГ такой композитный электрод демонстрировал повышенные разрядную емкость ($10644\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ при плотности тока 100 мА/г) и производительность при циклировании (95 циклов при 200 мА/г с ограниченной емкостью $500\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$). Авторы объясняют полученный результат более высокой проводимостью ВОГ и способностью CeO_2 накапливать и выделять кислород.

Электрохимические свойства графенсодержащих гибридных структур на основе Mn_xO_y зависят от его морфологии и фазового состава. Так, на примере электрода на основе MnO_2 показано, что его фазовый состав и микроструктура способствуют переносу и интеркаляции ионов. В [201] проведено исследование электрохимических свойств композитных порошков $\text{MnO}_2/\text{ВОГ}$ в зависимости от содержания и модификации (α - или β - MnO_2) Mn-содержащей фазы. Установлено, что удельная емкость электрода из порошка α - $\text{MnO}_2/\text{ВОГ}$ составляет 403 Ф/г , это в 2,5 раза больше, чем электрода из порошка β - $\text{MnO}_2/\text{ВОГ}$ (165 Ф/г). При увеличении доли α - MnO_2 емкость электрода возрастала, однако превышение оптимальной доли MnO_2 ($\text{MnO}_2:\text{ВОГ} = 11:86$, масс.) приводило к снижению удельной емкости из-за недостаточной электропроводности MnO_2 .

В суперкондесаторах с электродом на основе Mn_3O_4 при гальваностатическом циклировании Mn_3O_4 претерпевает фазовые превращения с образованием MnO_2 , что приводит к улучшению емкостных характеристик электрода [202]. Реализация фазового превращения зависит от таких параметров как приложенный ток, диапазон напряжений и морфология оксида [203]. Например, в [204] был продемонстрирован переход тетрагонального гаусманита

Mn_3O_4 в тетрагональный $\alpha\text{-MnO}_2$. Установлено, что максимальная удельная емкость составляет 721 Ф/г при сохранении 82,4% емкости после 2000 циклов. Авторы пришли к выводу, что фазовый переход $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$ способствует увеличению емкости материала.

Удельная теоретическая емкость отрицательных электродов Li-ионных аккумуляторов на основе оксидов марганца достигает 1233 мА·ч/г в случае MnO_2 , 1019 мА·ч/г – Mn_2O_3 , 937 мА·ч/г – Mn_3O_4 и 756 мА·ч/г – MnO [205, 206]. Однако в реальных процессах величина емкости отличается от теоретической вследствие изменений структуры и объема электрода, происходящих в процессе работы аккумулятора, что отрицательно сказывается на циклической стабильности электрода. Mn_xO_y при взаимодействии с ионами Li^+ ступенчато восстанавливается до Mn^0 . При этом обратный процесс окисления приводит к образованию MnO , но не исходного оксида [205, 207]. Кроме того, как уже упоминалось выше, оксиды марганца обладают низкой электропроводностью. Перечисленные недостатки возможно нивелировать получением гибридных структур с графеном или его производными. В ряде работ отмечается, что электроды на основе гибридов Mn_xO_y с графеном демонстрируют повышенные емкость и циклическую стабильность по сравнению с аналогами без графена [208-210].

Важную роль в работе Li-ионных аккумуляторов играют взаимодействия в интерфейсе электрод/электролит. В ходе первого цикла заряда из продуктов реакции материала отрицательного электрода с электролитом формируется твердоэлектролитный слой (solid electrolyte interface, SEI) [211]. SEI выступает в качестве изолирующего слоя для электронов и ионного проводника для ионов Li^+ [212]. Химический состав, толщина и механические характеристики SEI имеют решающее значение для обеспечения стабильной работы аккумулятора. Стабильный SEI действует как защитный слой, предотвращающий нежелательное разложение электролита, также он может блокировать диффузию и предотвращать химическую реакцию на электроде [211]. Однако слишком толстый SEI увеличивает внутреннее сопротивление и снижает емкость

электрода, на его образование расходуется активный литий и электролит, что ухудшает характеристики аккумулятора [213, 214].

Подбор электролита также является важным этапом создания аккумулятора, его выбор влияет на производительность, поскольку он определяет характер взаимодействия электрод/электролит [215-218]. Для Li-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов типы электролитов существенно различаются, как и характер их взаимодействия с электродом. В первых они участвуют в формировании SEI, влияющего на производительность и стабильность работы аккумулятора. Свойства электролитов влияют на склонность Li-аккумуляторов к «тепловому разгону», приводящему к воспламенению.

В настоящее время широко используемым электролитом для Li-ионных аккумуляторов является раствор гексафторфосфата лития (LiPF_6) в смеси легковоспламеняющихся органических растворителей: этиленкарбоната, диметилкарбоната, диэтилкарбоната, этилметилкарбоната. Для снижения воспламеняемости в электролит вводят огнестойкие добавки или заменяют его ионными жидкостями, гель-полимерными или твердотельными системами [217, 219].

В суперконденсаторах в качестве электролитов используют водные растворы H_2SO_4 , KOH, KCl, Na_2SO_4 , вызывающие коррозию и ограничивающие рабочее напряжение величиной 1,5 В [216]. Органические электролиты (тетрафторборат тетраэтиламмония в ацетонитриле или пропиленкарбонате) обеспечивают более высокую плотность энергии, чем водные, но имеют практически на порядок меньшую ионную проводимость. Они отличаются высокой токсичностью и узким диапазоном рабочих температур (до 60°C) [220]. Альтернативные электролиты, такие как ионные жидкости, гель-полимерные и твердотельные системы, позволяют решить проблемы используемых электролитов, но обладают низкой ионной проводимостью, что ограничивает их применение [216].

Поиск альтернативных или модификация уже используемых электролитов для повышения производительности и стабильности Li-ионных аккумуляторов и

суперконденсаторов, является отдельным направлением работ. Разработка эффективного и безопасного электрохимического устройства требует создания как новых электродных материалов, так и эффективных электролитов, и это принципиально разные задачи. Поскольку электродный материал определяет рабочие характеристики источника тока (максимальную емкость и рабочее напряжение) исследователи фокусируются на поиске новых исходных для создания высокоэффективных электродов [16, 20, 188]. Перспективными являются системы на основе CeO_2 , модифицированного графеном и оксидами марганца. Однако, несмотря на ряд попыток получения таких гибридов и определения их электрохимических свойств, общих взглядов на характер взаимодействия графена, особенно бескислородного, и оксидов переходных металлов в гибридной структуре не существует. В каждом отдельном случае приводится констатация фактов, не позволяющая составить представление о характере взаимодействий и происхождении эффектов.

1.4 Перспективы использования графенсодержащих материалов на основе CeO_2

Графенсодержащие материалы на основе CeO_2 , благодаря сочетанию физико-химических свойств компонентов, проявляют улучшенные сорбционные, каталитические и электрохимические свойства, что делает их актуальными и перспективными для использования в катализе, энергетике, химической промышленности (Рис. 28). Они востребованы в производстве эффективных (фото)катализаторов [149, 221], антифрикционных [148] и антикоррозионных [145] материалов, сорбентов [150], газовых сенсоров [184] и средств векторной доставки лекарственных препаратов [151].

На сегодняшний день наиболее востребованными являются новые электродные материалы с улучшенными электрохимическими свойствами, необходимые для разработки на их основе высокоэффективных электрохимических источников тока для малоразмерной электроники. Перспективными исходными для этой цели исследователи считают

графенсодержащие системы на основе CeO_2 : двойные графен- CeO_2 [93, 147, 199] или тройные, модифицированные оксидами марганца [182, 185, 186].

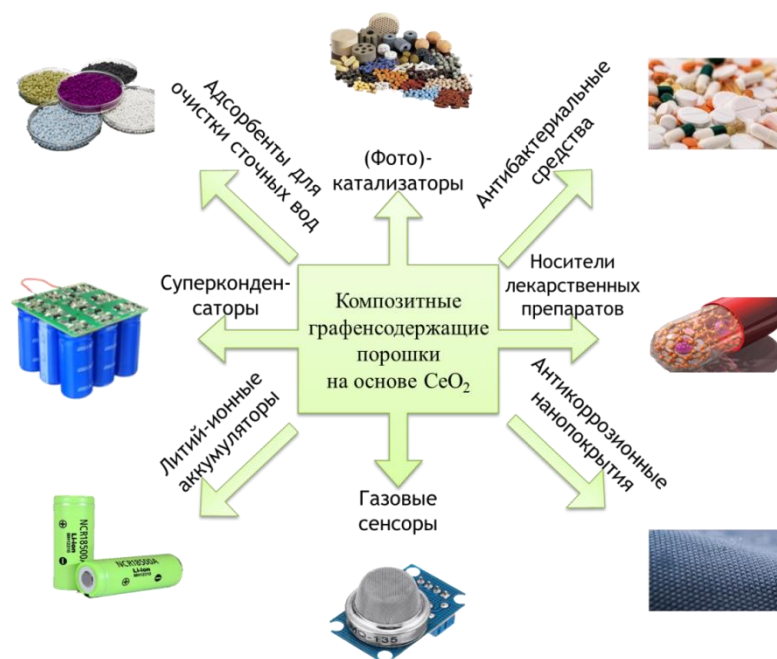


Рис. 28. Возможные области применения графенсодержащих материалов на основе CeO_2

Анализ публикаций в открытой печати, касающихся наноструктурированных композитных систем на основе CeO_2 , модифицированного графеном и/или оксидами марганца, для материалов электрохимического назначения, показал, что на сегодняшний день отсутствуют научно обоснованные технологические приемы получения надежных материалов для аккумуляторов и хранения энергии с высокой производительностью и удовлетворительным числом рабочих циклов. Одним из перспективных составов искомых материалов является сочетание оксидов церия и марганца, дополненное различными формами графена. Однако для достижения высокой емкости и высокой стабильности необходимо оптимизировать структуру гибридного материала на наноуровне, соблюдать оптимальное мольное отношение оксидов церия и марганца, а также добиться равномерного распределения малослойных листов графена в объеме композитного материала. Также большой проблемой с

точки зрения охраны окружающей среды является использование токсичных и агрессивных реагентов, необходимых для получения производных графена, ОГ или ВОГ, методом Хаммерса. ОГ и ВОГ, как известно, существенно уступают чистому, бескислородному, графену по электронным свойствам вследствие разрушенной или высокодефектной sp^2 -электронной системы. Совершенно очевидно, что назрела необходимость создания отечественного технологически перспективного и научно обоснованного способа производства наноструктурированных порошков для инновационных электрохимических устройств. Необходимо накопление экспериментальных данных, которые позволят решить главные существующие на сегодняшний день проблемы, сдерживающие развитие технологий материалов для энергетики: низкая емкость, нарушение однородности, низкая стабильность в работе. Все приведенные доводы показывают, что постановка представленной работы является своевременной и обоснованной.

ГЛАВА 2

Экспериментальная часть

2.1 Исходные материалы

Перечень материалов, использованных в работе, представлен в Таблице 5.

Таблица 5. Исходные вещества и материалы

Наименование	Формула основного вещества	ГОСТ, ТУ, CAS	Производитель
Азотная кислота	HNO_3	ГОСТ 11125-84	ПраймКемикалс- Групп
Ацетилацетон (AcAcH)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	ГОСТ 10259-78	ХИММЕД
Гексагидрат нитрата церия (III)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CAS 10294-41-4	Lanhit
Гидроксид калия	KOH	ГОСТ 24363-80	ХИММЕД
Графит	C	ГОСТ 17022-81	НПО «УНИХИМТЕХ»
Додeciламин (ДДА)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$	CAS 124-22-1	Acros Organics
Изопропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	ГОСТ 9805-84	ХИММЕД
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COOH})_x$	CAS 9000-11-7	TOB NEW ENERGY
Моноэтаноламин (МЭА)	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	ТУ 2632-094- 44493179-04	Лабораторная техника
Оксид марганца (IV)	MnO_2	ГОСТ 4470-79	Ареолаб
Раствор гексафторфосфата лития в смеси этиленкарбоната (ЭК), диметилкарбоната (ДМК) и этилметилкарбоната (ЭМК) (1:1:1 об.%)	LiPF_6 ЭК/ДМК/ЭМК	—	TOB NEW ENERGY
Сажа Super P	C	CAS 1333-86-4	TOB NEW ENERGY
Тетрагидрат нитрата марганца (II)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CAS 20694-39-7	Alfa Aesar
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ГОСТ 5962-2013	ДезФарм
N,N-диметилоктиламин (ДМОА)	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}$	CAS 7378-99-6	Acros Organics

2.2 Получение графена

Суспензии бескислородного графена получали ультразвуковой обработкой порошка синтетического графита в следующих водно-органических средах: эмульсии ДМОА-вода, водно-спиртовом растворе ДДА, изопропанол-вода. Для получения исходных суспензий графита к навеске порошка графита с размером частиц 600-800 мкм и чистотой 99,99% (содержание серы и ионов хлора <10 ppm) добавляли:

- деионизованную воду (ГОСТ Р 52501-2005), полученную на установке обратного осмоса фирмы Raifil, и ДМОА при мольном отношении ДМОА/С = 1; величину рН среды поддерживали на уровне 3 добавлением HNO_3 ;

- деионизованную воду (ГОСТ Р 52501-2005) и ДДА в водно-спиртовой смеси с объемным отношением вода/этанол, равным 2/1; мольное отношение ДДА/С составляло 0,9-1,5; величину рН среды поддерживали на уровне 10 добавлением раствора КОН;

- изопропанол (мольное отношение изопропанол/С = 26) или смесь изопропанола с деионизованной водой (ГОСТ Р 52501-2005) с объемным отношением изопропанол/вода 1:1 и мольным отношением изоропанол/С от 10 до 35.

Полученные суспензии графита в (водно)органических средах обрабатывали в ультразвуковой ванне SW1H (Sonoswiss, Швейцария) мощностью 200 Вт (38 кГц) в течение 15-180 мин при температуре 60°C (Рис. 29).

Обработанные ультразвуком суспензии графена-графита разделяли ступенчатой декантацией: после 2- и 22-24-часовой седиментации, получая, таким образом, легкую фракцию графена, которую использовали в дальнейших синтезах.

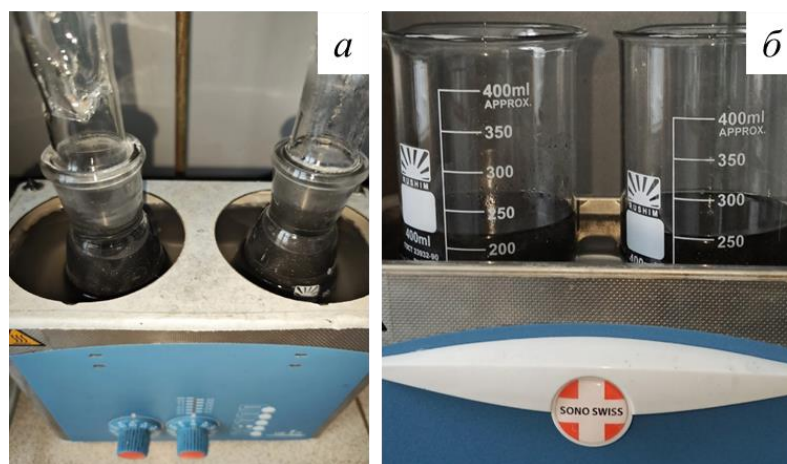


Рис. 29. Сонохимическое получение графеновой суспензии в водно-спиртовом растворе ДДА (а) и смеси изопропанол-вода (б)

2.3 Синтез нанокристаллического CeO_2

Для получения нанопорошка CeO_2 использовали золь-гель метод. Готовили 0,05М водный раствор нитрата церия, растворяя навеску $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в деионизованной воде (ГОСТ Р 52501-2005), полученной на установке обратного осмоса фирмы Raifil, при температуре 80-90°C и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (250 об/мин). Затем в раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ для образования и стабилизации золя добавляли ДМОА или ДДА в этаноле. Величина мольного отношения стабилизаторов и церия составляла: ДМОА/Ce = 1, ДДА/Ce = 0,5. После перемешивания в полученный раствор вводили комплексообразователь – АсАсН при мольном отношении АсАсН/Ce = 2,4. При температуре 87-90°C и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (250 об/мин) получали золь, который на следующей стадии упаривали при перемешивании (250 об/мин) и нагревании до 90-95°C до образования геля. Термообработку геля проводили в печи на воздухе при 500°C в течение 1 ч, и в результате получали порошок CeO_2 желтого цвета. Выход продукта составлял 97-98%.

2.4 Синтез наноструктурированных композитных порошков графен- CeO_2

Для синтеза гибридных наноструктур графен- CeO_2 был разработан способ в двух модификациях, основанный на сочетании золь-гель и сонохимической техник. В первом случае листы графена наносили на нанокристаллический CeO_2

путем смешивания двух суспензий: бескислородного графена и оксида металла (Приложение 1). Во втором – кристаллизацию нано- CeO_2 проводили из Се-содержащего золя на листах бескислородного графена.

2.4.1 Синтез композитных порошков из двух суспензий: нано- CeO_2 и графена

Синтез порошков графен- CeO_2 из двух суспензий состоял из пяти этапов. Сначала получали нанокристаллический CeO_2 из Се-содержащего золя по методике, описанной в пункте 2.3. Затем получали графеновую суспензию в смеси изпропанол-вода (1:1 об.) на ультразвуковой установке SW1H (Sonoswiss, Швейцария) мощностью 200 Вт (38 кГц) в течение 1 ч. Далее декантированную суспензию графена соединяли с суспензией нанокристаллического CeO_2 в смеси изопропанол-вода (1:1, об.) и полученный смешанный коллоид упаривали при перемешивании (250 об/мин) и нагревании до 90-95°C с образованием пасты, которую на заключительном этапе подвергали термообработке в печи на воздухе при 400°C в течение 1 ч.

2.4.2 Синтез композитных порошков из Се-содержащего золя и суспензии графена

Синтез композитных наноструктурированных порошков из Се-содержащего золя и суспензии графена проводили в пять этапов. На первом этапе получали графеновую суспензию в эмульсии ДМОА-вода или в водно-спиртовом растворе ДДА на ультразвуковой установке SW1H (Sonoswiss, Швейцария) мощностью 200 Вт (38 кГц) в течение 1 ч. На втором этапе получали Се-содержащий золь. Для этого навеску $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в деионизованной воде (ГОСТ Р 52501-2005), полученной на установке обратного осмоса фирмы Raifil, при нагревании до 80-90°C и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (250 об/мин). Затем 0,05М раствор нитрата церия соединяли со спиртовым раствором стабилизатора золя – ДМОА или ДДА, и вводили комплексообразователь – AcAcH . Мольные отношения ДМОА/Се, ДДА/Се и AcAcH /Се составляли 1, 0,5 и 2,4 соответственно.

На третьем этапе образовавшийся Се-содержащий золь соединяли с декантированной суспензией графена, смешанный коллоид на четвертом этапе упаривали при перемешивании (250 об/мин) и нагревании до 90-95°C с образованием геля, который на пятом этапе подвергали термообработке в печи на воздухе при 500°C в течение 1 ч.

2.5 Синтез наноструктурированных бинарных систем Mn_xO_y/CeO_2

Для синтеза бинарных оксидных систем Mn_xO_y/CeO_2 на первом этапе навеску тетрагидрата нитрата марганца (II) ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) растворяли в деионизованной воде (ГОСТ Р 52501-2005), полученной на установке обратного осмоса фирмы Raifil, при нагревании до 80-90°C и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (250 об/мин) с получением 0,05М раствора. Проведены две серии синтезов с использованием подкисленного раствора нитрата марганца до pH, равного 3-4, и свежеприготовленного. В приготовленный раствор соли добавляли МЭА при мольном отношении МЭА:Mn = 3:1 или 6:1 для образования и стабилизации золя. На следующем этапе полученный Mn-содержащий золь смешивали с водной суспензией нанокристаллического CeO_2 , при мольном отношении Ce:Mn = 4:1 или 10:1. Смешанный коллоид упаривали при перемешивании (250 об/мин) и нагревании до 90-95°C, затем подвергали термообработке в печи на воздухе при температуре 500°C в соответствии со ступенчатым графиком повышения температуры 1 или 2 (Рис. 30).

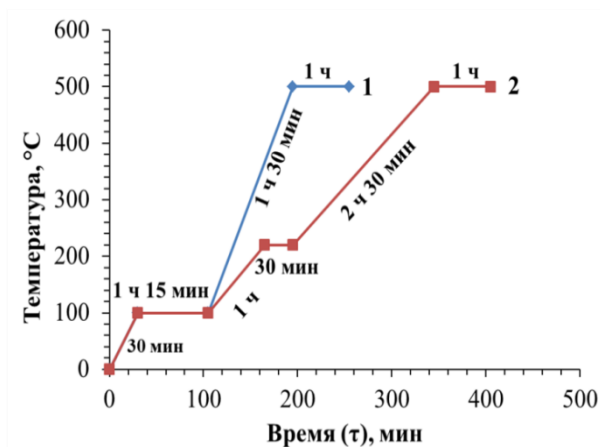


Рис. 30. График повышения температуры при термообработке

2.6 Синтез наноструктурированных тройных систем Mn_xO_y /(графен- SeO_2)

Синтез тройных композитных систем Mn_xO_y /графен- SeO_2 проводили в пять этапов. На первом этапе получали Mn-содержащий золь путем добавления в 0,05М раствор $Mn(NO_3)_2$, подкисленный азотной кислотой (рН 3), МЭА при мольном отношении МЭА:Mn = 3:1. На втором этапе синтезировали наноструктурированный порошок графен- SeO_2 из двух суспензий, как описано в методике в пункте 2.4.1. Для этого водно-органическую суспензию нанокристаллического порошка SeO_2 смешивали с декантированной суспензией графена в среде изопропанол-вода (1:1, об.). Полученный смешанный коллоид упаривали при перемешивании (250 об/мин) и нагревании до 90-95°C с получением пасты, которую подвергали термообработке в печи при температуре 400°C в течение 1 ч. На третьем этапе Mn-содержащий золь смешивали с водной суспензией композитного порошка графен- SeO_2 при мольном отношении Se:Mn = 4:1. На четвертом этапе полученную смесь упаривали при перемешивании (250 об/мин) и нагревании до 90-95°C до образования геля, который на последнем, пятом, этапе подвергали термообработке в печи на воздухе при температуре 500°C в течение 1 ч.

2.7 Инструментальные методы анализа

2.7.1 Электронная микроскопия

Изучение морфологии синтезированных порошков проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием прибора LEO 912 ab Omega (Carl Zeiss, Германия), на котором были также сняты дифракции электронов в выделенной области (Selected Area Electron Diffraction, SAED) для всех образцов. Методом ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием приборов: JEM 2010 (JEOL Ltd., Япония) с приставками для энергодисперсионной спектроскопии (Energy-Dispersive Spectroscopy, EDS) Inca (Oxford Instruments, Великобритания) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) GIF Quantum (Gatan Inc., США); JEM-2200FS (JEOL Ltd., Япония) и JEM-2100 (JEOL

Ltd., Япония) детально исследовали структуру листов графена и синтезированных композитных порошков.

2.7.2 Рентгеновская дифракция

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков проводили на дифрактометре ДРОН-3М (НПП «Буревестник», Россия) с $\text{CuK}\alpha$ -источником излучения при использовании картотеки ICDD PDF-2 для идентификации фаз. При изучении нанопорошков, при дифракции которых отражения априори должны быть уширены, достаточно использовать шаг съемки в $0,1^\circ$. Диапазон съемки составлял $10\text{--}125^\circ$. Скорость вращения гониометра составляла $16^\circ/\text{с}$. Относительная погрешность измерений $<5\%$. Средний размер кристаллитов, область когерентного рассеяния, (ОКР , $\bar{d}_{\text{ОКР}}$) и микродеформации кристаллической решетки рассчитывали методом Селякова-Шеррера. Количественный и фазовый состав рассчитывали методом Ритвельда.

2.7.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Для изучения состава и строения композитных порошков использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), которую снимали на конфокальном КРС спектрометре InViaRamanMicroscope (Renishaw, Великобритания). В качестве источника возбуждающего света использовали лазер с длиной волны 405, 532 и 785 нм.

2.7.4 Элементный анализ

Элементный анализ графенсодержащих композитных порошков проводили с использованием анализатора серы и углерода марки CS-600 (Leco, США), предназначенного для определения содержания углерода и серы в твердых образцах путем сжигания пробы в потоке кислорода. Навеску образца (1 г) помещали в керамический тигель и сжигали в потоке кислорода. Долю углерода и серы измеряли с помощью инфракрасной абсорбционной спекрофотометрии. Чувствительность прибора составляет 0,6 ppm.

2.7.5 Исследование поверхности и пористости порошков

Для изучения поверхности и пористости порошков использовались кривые адсорбции-десорбции азота (N_2), полученные на установке TriStar 3000 (Micromeritics, США) или TOP-200 (Altamira Instruments, Китай). Удельную поверхность определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и распределение пор по размерам – методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) при температуре -196°C (77 K).

2.7.6 Дилатометрия

Измерение линейной непрерывной усадки образцов было проведено на дилатометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью (Netzsch, Германия), способном производить съемку результатов вплоть до температур 1650°C . Полученные из нанопорошков цилиндрические «зеленые тела» с диаметром 5 мм и высотой 2,5 мм помещали в горизонтальный корундовый держатель, оснащенный корундовым толкателем с высокоточным преобразователем смещения (диапазон измерения 500-5000 мкм). Контролирующую термопару (вольфрам-рениевый сплав) размещали рядом с образцом, задающая термопара из того же сплава находилась в камере с нагревателем, заполненной аргоном. Расход аргона, вводимого в зону измерения, составлял 70 мл/мин. Нагрев проводили до температуры 1650°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, после чего переходили к охлаждению со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Пределы допустимой относительной погрешности измерений линейных приращений на используемом приборе составляет $\pm 5\%$.

2.8 Тестирование полученных порошков в окислении СО

Синтезированные порошковые системы исследовали в реакции окисления СО кислородом воздуха в проточной установке, схема которой представлена на Рис. 31. Навеску композитного порошка (0,3 г) помещали в реактор с внутренним диаметром 6 мм (1), и при нагревании в печи (2) пропускали через него газовую смесь, состоящую из СО, O_2 и N_2 с содержанием 1, 2 и 97 об.% соответственно, со скоростью 60 мл/мин. Идентификацию СО, O_2 и N_2 на выходе реактора проводили

с помощью газового хроматографа Кристаллюкс 4000М (5) с детектором по теплопроводности (7). Использована стальная набивная колонка с внутренним диаметром 2 мм и длиной 6 м, заполненная молекулярными ситами 5А. Регенерацию колонки проводили при температуре 150°C в течение 1 ч в токе газа-носителя – гелия. Испытания проводили в интервале температур 30-580°C.

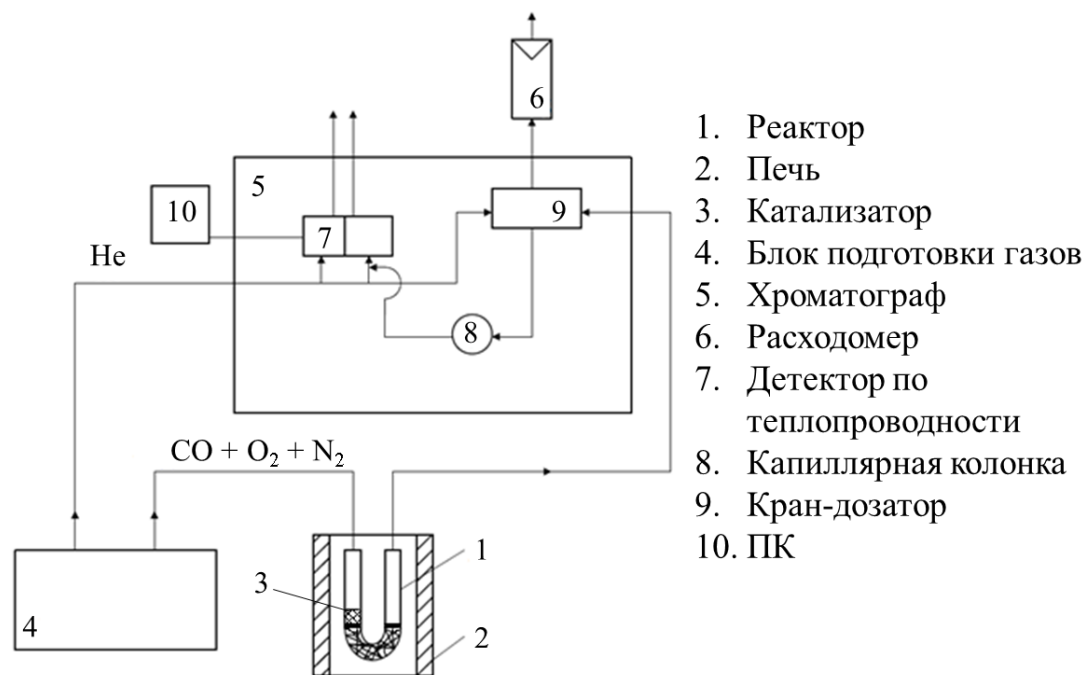


Рис. 31. Схема проточной установки окисления СО

Конверсию СО x рассчитывали по формуле:

$$x = \frac{[CO]_{\text{исх}} - [CO]_{\text{тек}}}{[CO]_{\text{исх}}}, \quad (4)$$

где $[CO]_{\text{исх}}$ – начальная концентрация СО в исходной смеси, об.%,

$[CO]_{\text{тек}}$ – концентрация СО на выходе колонки, об.%.

Относительное стандартное отклонение составляло не более 2% для каждого определяемого компонента.

Константу скорости реакции и кажущуюся энергию активации рассчитывали по следующим формулам:

$$k = \frac{V}{22400m} \ln \left(\frac{1}{1-x} \right), \quad (5)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (6)$$

где k – константа скорости реакции окисления CO , моль/(с·г); x – конверсия CO ; $V = 0,6$ мл/мин – объемный расход CO ; m – масса навески образца, г; 22400 – молярный объем газа, мл/моль; E_a – кажущаяся энергия активации, кДж/моль.

2.9 Электрохимические исследования разработанных систем

2.9.1 Изготовление отрицательных электродов для Li-ионных аккумуляторов

Разработанные наноструктурированные порошки CeO_2 , $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ и графенсодержащих систем на основе оксидов церия и марганца использовали для изготовления отрицательных электродов Li-ионных аккумуляторов. Для приготовления электродной смеси в качестве связующего использовали КМЦ в виде коллоида в воде. Для приготовления коллоида навеску КМЦ (0,08 г) смешивали в 3 мл бидистиллированной воды (ГОСТ Р 58144-2018) с использованием диспергатора ИКА Т-10 basic Ultra-Trurax в течение 20 мин. К полученному коллоиду добавляли гомогенизированную смесь навесок проводящей добавки, в качестве которой использовали ацетиленовую сажу Super P (0,08 г), и одного из синтезированных порошков (0,6 г) при массовом отношении компонентов порошок/сажа/связующее, равном 80/10/10. Полученную коллоидную массу тщательно перемешивали с использованием диспергатора ИКА Т-10 basic Ultra-Trurax в течение 1 ч до получения густой электродной смеси, которую затем тонким слоем (~350 мкм) наносили на медную подложку с помощью инструмента для ракельного нанесения Dr. Blade (Рис. 32). Распределенную по подложке электродную смесь высушивали в сушильном шкафу при 50°C в течение 20 мин и таким образом получали заготовки для электродов (Рис. 33). Заготовку подвергали вальцеванию для улучшения адгезии смеси с медной подложкой. После этого из заготовки вырезали электроды диаметром 16 мм (Рис. 34), которые затем сушили в вакуумной печи в течение 16 ч при 120°C для удаления остаточной влаги.



Рис. 32. Нанесение электродной смеси на медную фольгу с помощью инструмента для ракельного нанесения Dr. Blade



Рис. 33. Заготовка для электрода на медной подложке

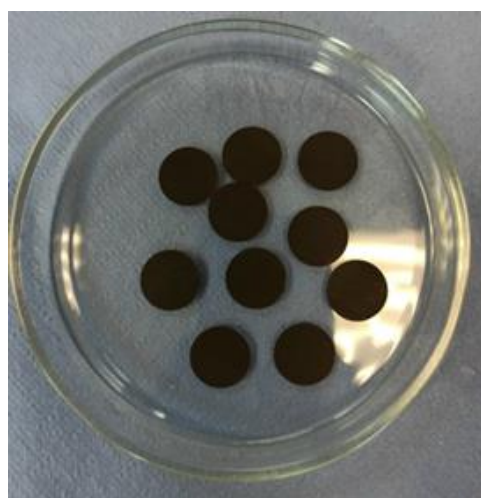


Рис. 34. Электроды на основе композитного порошка графен- CeO_2

2.9.2 Сборка электрохимических ячеек

Сборку электрохимических ячеек монеточного типа (ячейки типа coin CR2032) проводили в перчаточном боксе в атмосфере высокочистого осушенного аргона по схеме, представленной на Рис. 35. В качестве электролита использовали 40 мкл коммерческого 1М раствора гексафторфосфата лития (LiPF_6) в смеси этиленкарбоната (ЭК), диметилкарбоната (ДМК) и этилметилкарбоната (ЭМК) (1:1:1 об.); в качестве противоэлектрода использовали фольгу из металлического лития. Сепаратором служила полипропиленовая мембрана (TOB NEW ENERGY, Китай) толщиной 40 мкм и диаметром 18 мм. Собранные ячейки выносили из бокса и завальцовывали с использованием специальной вальцевальной машины для обеспечения герметичности.

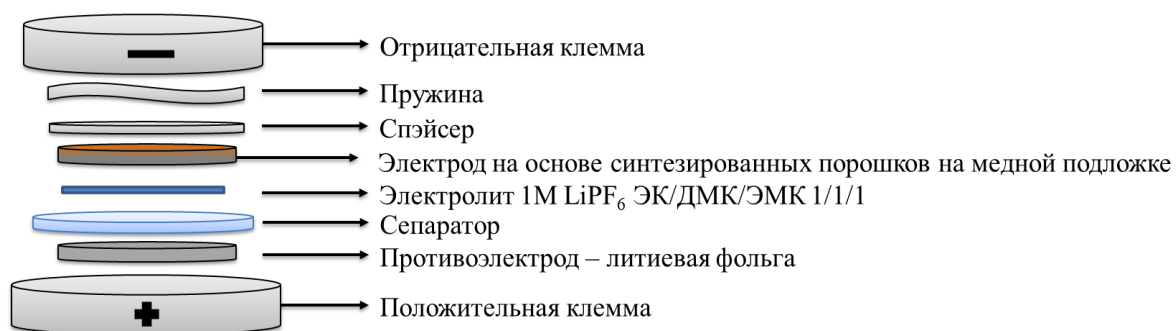


Рис. 35. Схема электрохимической ячейки монеточного типа

2.9.3 Циклическая вольтамперометрия и гальваностатические испытания изготовленных электрохимических ячеек

Для исследования электрохимических процессов, протекающих на полученных электродах, использовали метод циклической вольтамперометрии в интервале потенциалов 10-3000 мВ в течение 3 циклов и скорости сканирования 0,1 мВ/с с подключением собранных ячеек к многоканальному потенциостату-гальваностату Elins P-20X8 (Electro Chemical Instruments, Россия). Для определения удельной емкости и оценки циклической стабильности электродов использовали гальваностатические испытания при плотности тока 10, 50, 100 и 150 мА/г и интервале потенциалов от 10 до 3000 мВ в течение 9-100 рабочих

циклов заряда/разряда с подключением собранных ячеек к многоканальному потенциостату-гальваностату Elins P-20X8 (Electro Chemical Instruments, Россия). Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения ES8, предназначенного для работы с потенциостатами. Все измерения проводили при комнатной температуре. Пределы допустимой относительной погрешности потенциала и тока на используемом приборе составляет $\pm 0,2$ и 1% соответственно.

Удельную электрохимическую емкость образцов, т.е. заряд, который они могут накопить и высвободить в процессе работы ячейки, оценивали только относительно массы активного компонента, т.е. массы синтезированных нами порошков в составе электродной смеси (0,006-0,008 г) по формуле (7):

$$C = \frac{I}{m} \cdot \tau = j \cdot \tau, \quad (7)$$

где C – удельная емкость, $\text{мА} \cdot \text{ч/г}$; I – сила тока, мА ; m – масса активного компонента, г ; $j = I/m$ – плотность тока, мА/г ; τ – время работы ячейки (заряда или разряда), ч .

Кулоновскую эффективность (CE), определяющую коэффициент полезного действия и обратимость реакций в каждом рабочем цикле, рассчитывали как отношение разрядной емкости ($C_{\text{раз}}$) к зарядной ($C_{\text{зар}}$) по формуле (8):

$$CE = \frac{C_{\text{раз}}}{C_{\text{зар}}} \cdot 100\% \quad (8)$$

ГЛАВА 3

Обсуждение результатов

3.1 Морфологические особенности графена, полученного в различных жидких средах^{1,2,3}

Ранее в [126, 222] было установлено, что графеновая суспензия, полученная в эмульсии ДМОА-вода, состоит из полупрозрачных разноориентированных изогнутых и/или сложенных листов. Такая конфигурация позволяет листам сохранять минимальную поверхностную энергию и максимальную термодинамическую стабильность. Удвоенная толщина листов, оцененная на изгибах, составляла 4-46 нм, что соответствует многослойному графену.

ПЭМ-изображение на Рис. 36а наглядно демонстрирует полупрозрачный изогнутый лист графена, стабилизированный ДМОА. По данным SAED (Рис. 36б,в), листы имели переменную толщину и состояли из многослойных и монослойных областей. Этот вывод следует из анализа отношений интенсивностей характеристичных рефлексов: $I_{\{0110\}}/I_{\{1210\}} > 1$ и $I_{\{1010\}}/I_{\{2110\}} > 1$, которые характерны для монослойного графена [123].

На Рис. 37 приведены данные ПЭМ для графена, полученного с использованием ДДА. По данным ПЭМ, расслоение под действием ультразвука приводило к образованию двумерных листов графена различной толщины, состоящих из множества разноориентированных слоев, о чем свидетельствует большое количество разнонаправленных изгибов. Соотношение интенсивностей рефлексов SAED (Рис. 37а, вставка) соответствует преобладающему в листах однослойному графену, хотя присутствуют и многослойные участки [126]. Более

¹ Trusova E.A., **Ponomarev I.V.**, Shelekhov E.V. Effect of graphene sheets on the physicochemical properties of nanocrystallite ceria // **R. Soc. Open Sci.**, 2025, 12, 3, 241771, 16p., Q1, K1 (BAK). DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.241771>. (Scopus, WoS, РИНЦ, Белый список K1)

² **Пономарев И.В.**, Трусова Е.А., Афзал А.М. Синтез наноструктурированного композита графен-CeO₂ с использованием додециламина // **Физика и химия обработки материалов**, 2022, 5, С. 53-62. K1 (BAK). DOI: 10.30791/0015-3214-2022-5-53-62. (RSCI)

³ **Пономарев И.В.**, Трусова Е.А., Лысенков А.С., Румянцев Б.А. Особенности термического поведения нанокристаллического CeO₂ в присутствии бескислородного графена // **Перспективные материалы**, 2026, 6, С. 26-38, K1 (BAK). DOI: 10.30791/1028-978X-2026-6-26-38. (RSCI)

детальное исследование суспензии графена с помощью ПЭМВР показывает, что она состоит из пакетов, образованных однослойными листами разных формы и размеров. Стрелками показаны края листов, сомкнувшихся при высушивании образца на подложке (Рис. 37б). Укрупненный фрагмент листа графена, показанный во вставке, также подтверждает сочетание участков разной направленности.

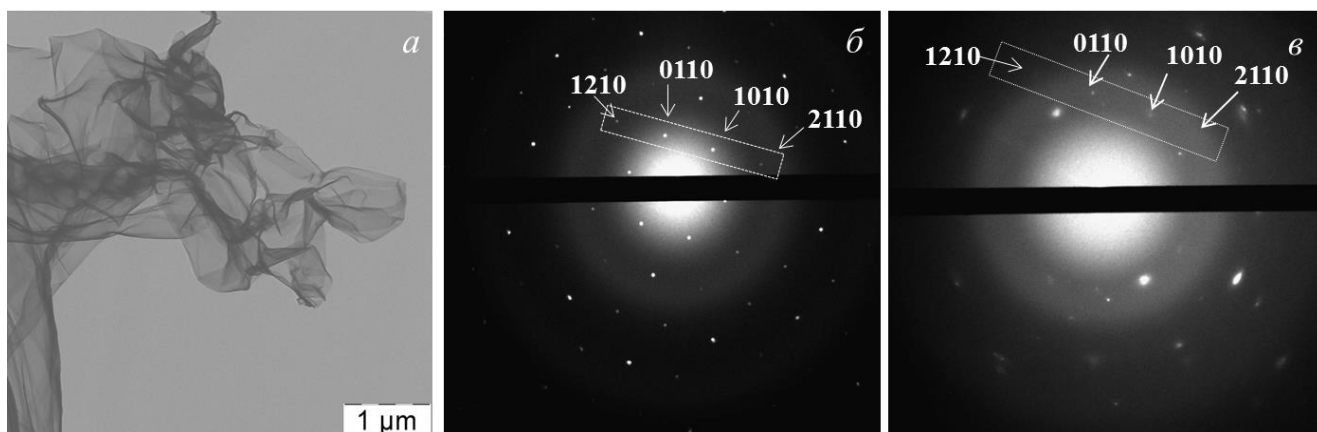


Рис. 36. Данные ПЭМ для графеновой суспензии, полученной в эмульсии ДМОА-вода: светопольное изображение (а) и SAED для различных областей графенового листа (б,в), характеристичные рефлексы выделены прямоугольниками

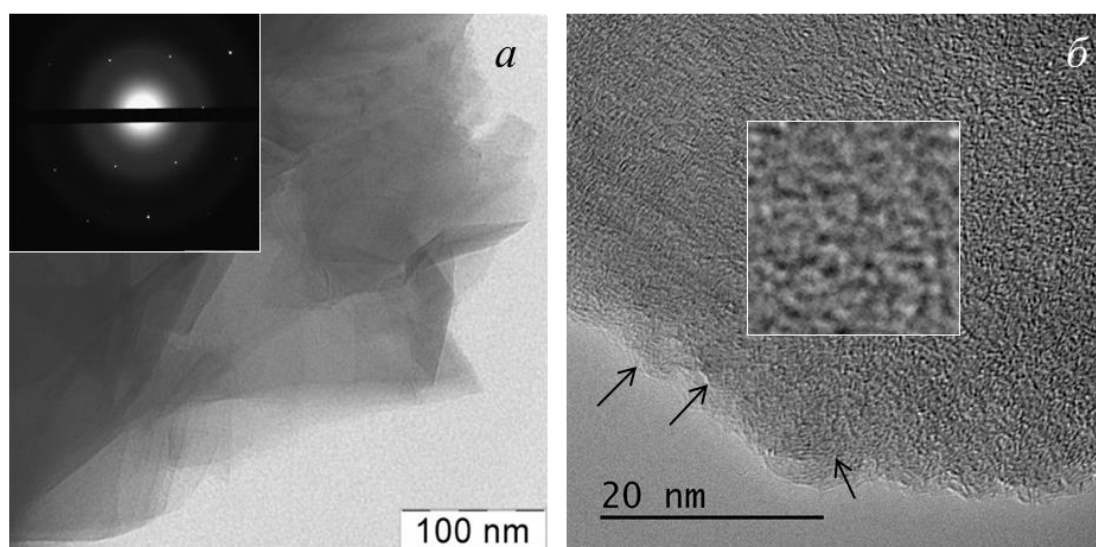


Рис. 37. Данные ПЭМ и SAED во вставке (а) и ПЭМВР с укрупненным фрагментом во вставке (б) для графена, полученного с использованием ДДА (стрелки указывают на закрученные края слоев)

Суспензия графена, полученная в смеси изопропанол-вода (1:1, об.), по данным ПЭМ, состояла из блоков с линейными размерами до 1 мкм (Рис. 38а), толщина графеновых листов в блоках составляла 1-2 нм (Рис. 38б), что соответствует 2-3 углеродным слоям. Вид SAED (Рис. 38в) для выбранного на Рис. 38а пакета подтверждает неоднородность упаковки листов в стопке и показывает, что она образована разноориентированными листами разной слойности. Отношение интенсивностей рефлексов $I_{\{0110\}}/I_{\{1210\}} \gg 1$ характерно для стопки однослойных листов; отношение интенсивностей рефлексов $I_{\{1010\}}/I_{\{2110\}} \approx 1$ иллюстрирует нерегулярную укладку листов разной слойности в стопке с преобладанием малослойных и однослойных областей.

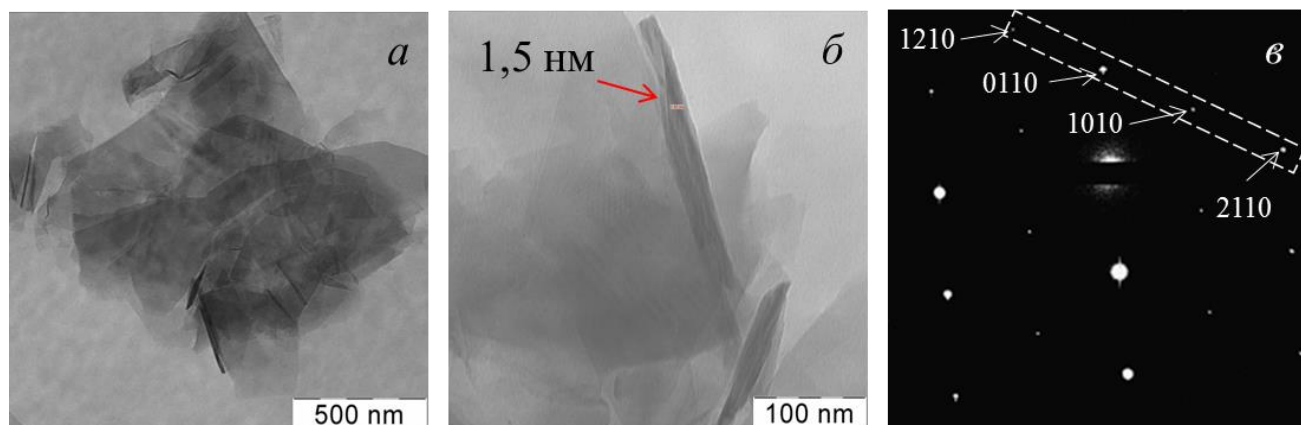


Рис. 38. Данные ПЭМ для суспензии графена, полученной в смеси изопропанол-вода (а,б), и SAED для участка, показанного на Рис. а (в)

Согласно EELS анализу (Рис. 39а), в суспензиях, стабилизированных ДДА, элементный состав листов был представлен только углеродом без примеси кислородсодержащих функциональных групп, о чем можно судить по отсутствию пика в области 531-532 эВ, характерной для окисленного графена [223]. Вид укрупненной области >450 эВ, показанный на Рис. 39б, подтверждает отсутствие кислородсодержащих групп, связанных с графеном. Основным в спектре является широкий пик с центром в области 284-289 эВ, обусловленный переходом $1s \rightarrow \pi^*$, он соответствует чистому бескислородному графену, листы которого образуют ассоциаты различной слойности [224, 225]. Для суспензий в средах ДМОА-вода и

изопропанол-вода характерна аналогичная картина, свидетельствующая об отсутствии кислородсодержащих функциональных групп в графене [226].

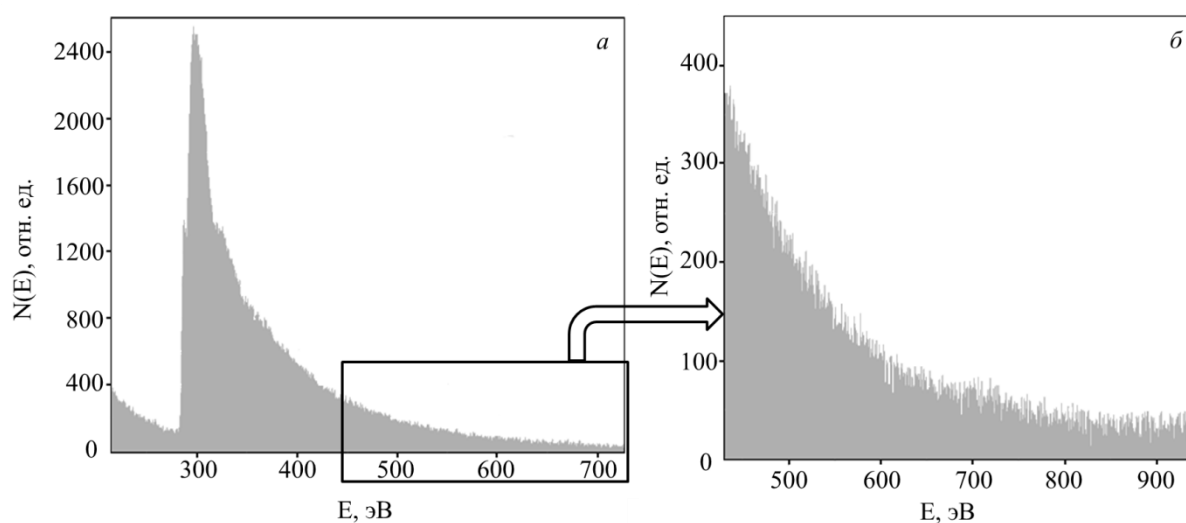


Рис. 39. EELS анализ суспензии графена в водно-спиртовом растворе ДДА

На Рис. 40 представлены данные КРС спектроскопии для суспензии графена, полученной в изопропанол-воде. Вид спектра свидетельствует о том, что бескислородный графен был получен в виде многослойных листов. В области 1567 см^{-1} основная спектральная характеристика наблюдается в виде узкой полосы G, возникающей в результате валентных колебаний в плоскости sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Форма G-полосы, т.е. высокая интенсивность и малая ширина, указывает на преобладание низкослойного низкодефектного бескислородного графена. Степень неупорядоченности электронной структуры углеродных слоев, возникающая при движении решетки от середины зоны Бриллюэна характеризуется уширенной полосой D в области 1347 см^{-1} . Высокое отношение интенсивностей I_G/I_D в спектре указывает на низкую дефектность графена. В области 2711 см^{-1} наблюдается обертоном в виде 2D-моды, который возникает в результате двойного резонансного комбинационного рассеяния света. Он является характеристикой внутренних электронных взаимодействий в графене. Характерный для графена слабоинтенсивный обертоном G* в области 2441 см^{-1} обусловлен наличием небольшого количества дефектов [227, 228].

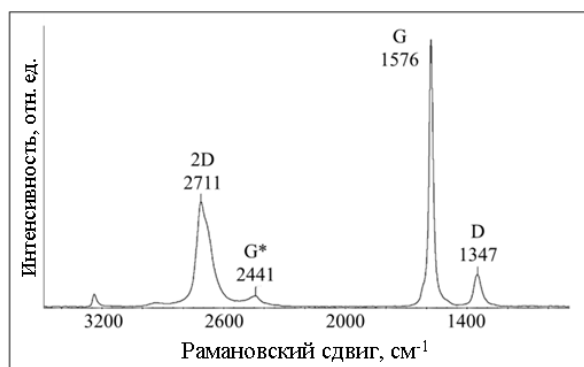


Рис. 40. Спектр КРС для суспензии графена в изопропанол

Путем многократного осаждения графена на навеску инертного носителя, в качестве которого был выбран товарный порошок TiO_2 , было проведено исследование динамики формирования суспензии при ультразвуковой обработке графита в изопропанол. На Рис. 41 представлен график повышения содержания графена в суспензии при увеличении продолжительности ультразвуковой обработки графита, который носит нелинейный характер. Анализ формы кривой позволяет сделать вывод о том, что прирост содержания графена в единицу времени в жидкой фазе уменьшается по мере увеличения продолжительности облучения. На кривой наблюдается перегиб в промежутке между 20-й и 25-й минутами. Оба участка кривой описываются полиномами второй степени.

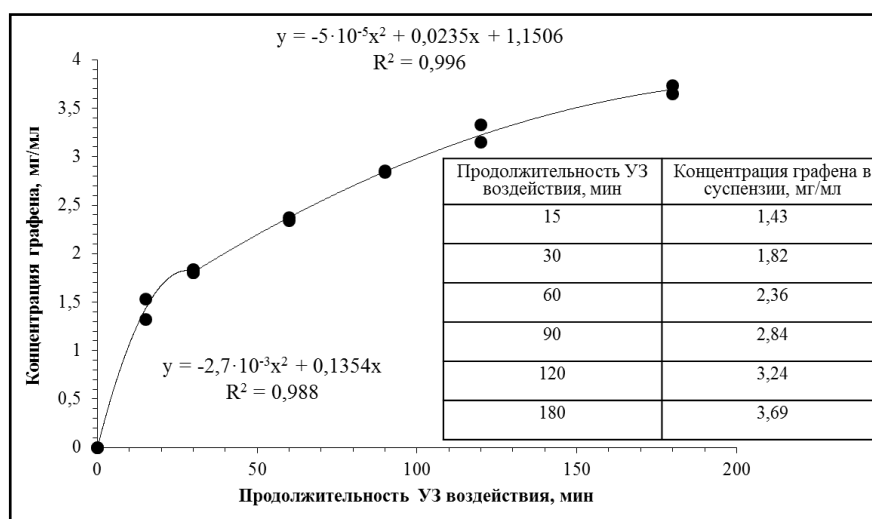


Рис. 41. График зависимости содержания графена в суспензии от продолжительности ультразвуковой обработки графита. Концентрация графена в суспензиях, полученных при различной продолжительности обработки (таблица во вставке)

Полученные результаты согласуются с нашими представлениями о механизме формирования суспензии графена в различных жидких средах. Рассмотрим их на примере формирования суспензии в подщелоченном КОН водно-спиртовом растворе ДДА. При воздействии ультразвука на суспензию графита в растворе кавитация приводит к набуханию и разрушению его структуры вследствие разрыва слабых π -связей между слоями (Рис. 42). В образовавшиеся между углеродными слоями промежутки проникают компоненты жидкой среды и катионы калия, усиливая расслоение и облегчая проникновение в пространство между листами более крупных молекул ДДА. В результате кулоновского взаимодействия sp^2 -электронной системы графена и аминогруппы молекулы ДДА, последние прикрепляются к отделившимся листам и благодаря длинному и лабильному углеводородному заместителю ($C_{12}H_{25}$) предотвращают реконструкцию структуры графита, что приводит к стабилизации графеновой суспензии.

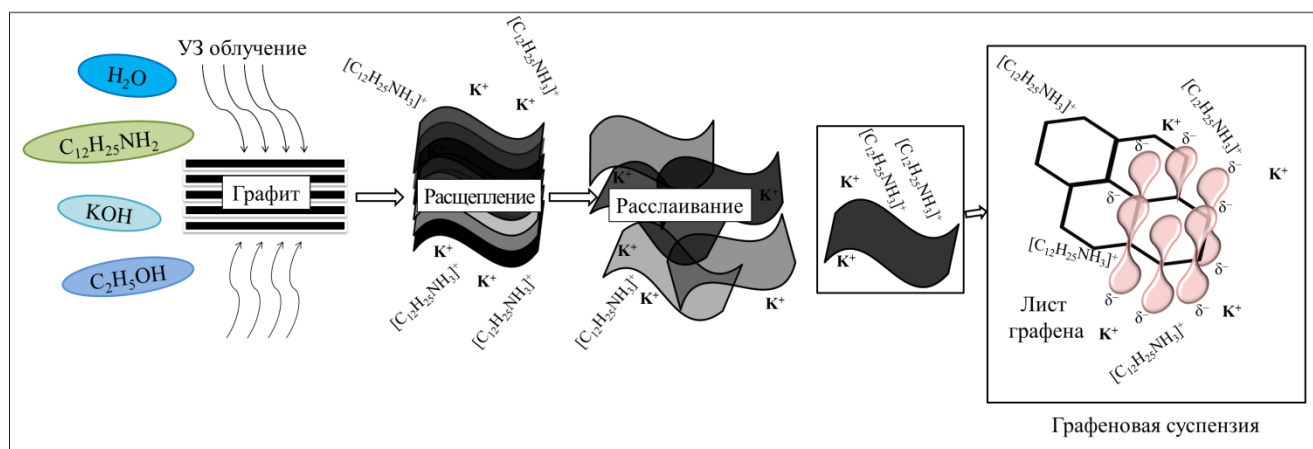


Рис. 42. Схема механизма формирования графеновой суспензии в водно-спиртовом растворе ДДА

В случае использования подкисленной водной эмульсии ДМОА на границе раздела графеновых листов и микрокапель ДМОА формируется двойной электрический слой, и гибридные частицы образуются за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия (Рис. 43). Молекулы ДМОА, прикрепленные к графеновым листам, предотвращают реконструкцию графита, что приводит к стабилизации графеновой суспензии в эмульсии.

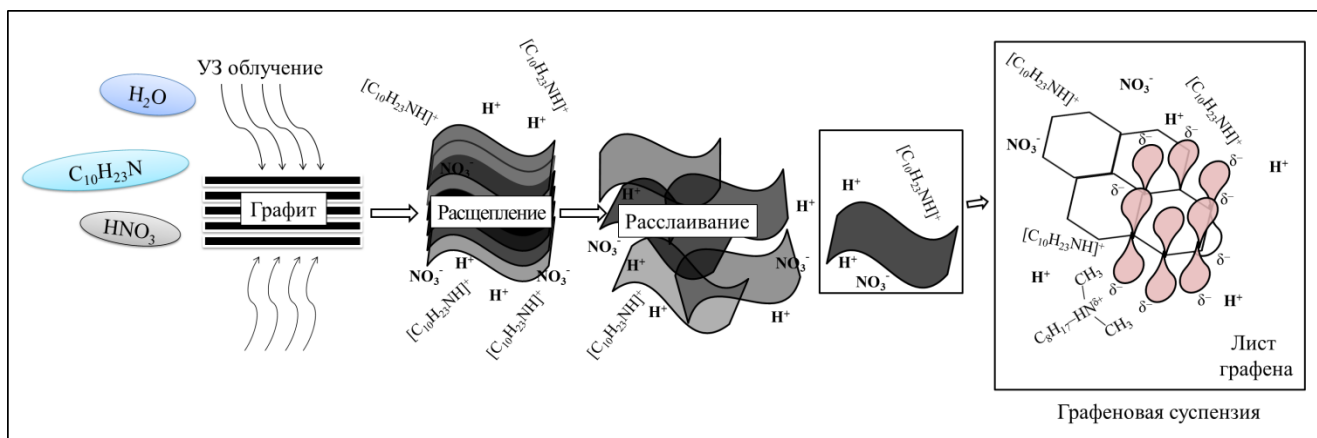


Рис. 43. Схема механизма формирования суспензии графена в эмульсии ДМОА-вода

При обработке ультразвуком суспензии графита в смеси изопропанол-вода стабилизация отделившихся листов графена происходит под действием стерического фактора и кулоновского взаимодействия молекул изопропанола и sp^2 -гибридизованных атомов углерода в графене (Рис. 44). Благодаря относительно большому объему молекулы изопропанола происходит стабилизация суспензии за счет стерических препятствий реконструкции структуры графита.

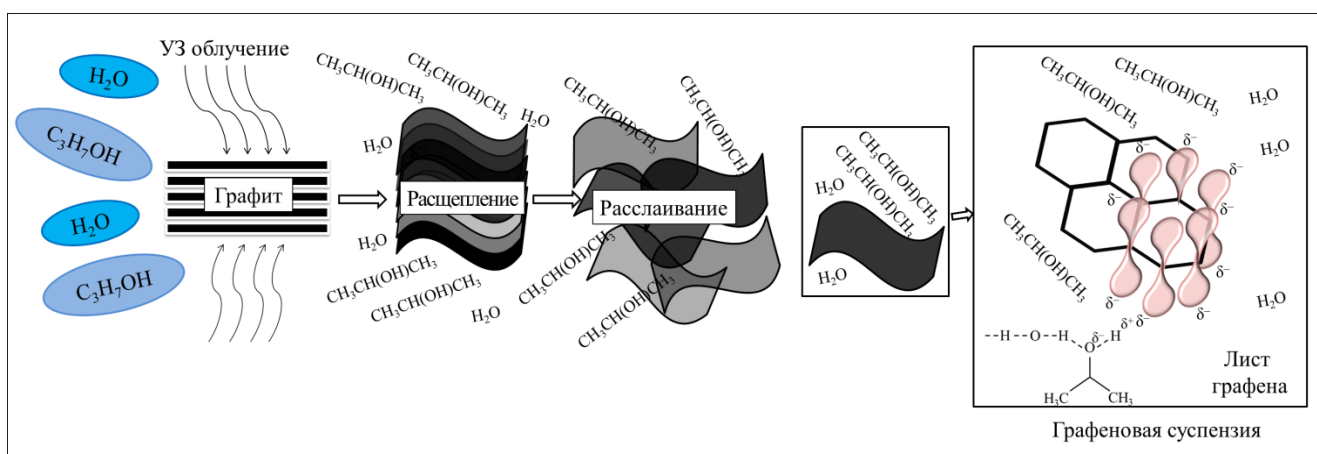


Рис. 44. Схема механизма формирования графеновой суспензии в смеси изопропанол-вода

3.2 Влияние стабилизатора золя на дисперсность нано- CeO_2 ^{1,2}

Для синтеза нанопорошков CeO_2 , схема которого представлена на Рис. 45, использовали золь-гель метод. Синтез включал четыре этапа: приготовление исходного раствора соли церия, золеобразование путем добавления в раствор соли стабилизатора золя: ДМОА или ДДА, и комплексообразователя – AcAcH , гелеобразование в ходе упаривания золя, термообработку геля в печи на воздухе при 500°C в течение 1 ч. В результате термообработки в обоих случаях получали порошки светло-желтого цвета. Исследование влияния структуры и строения стабилизаторов золя на морфологию CeO_2 проводили с помощью ПЭМ, ПЭМВР, рентгеновской дифракции и адсорбции-десорбции N_2 .

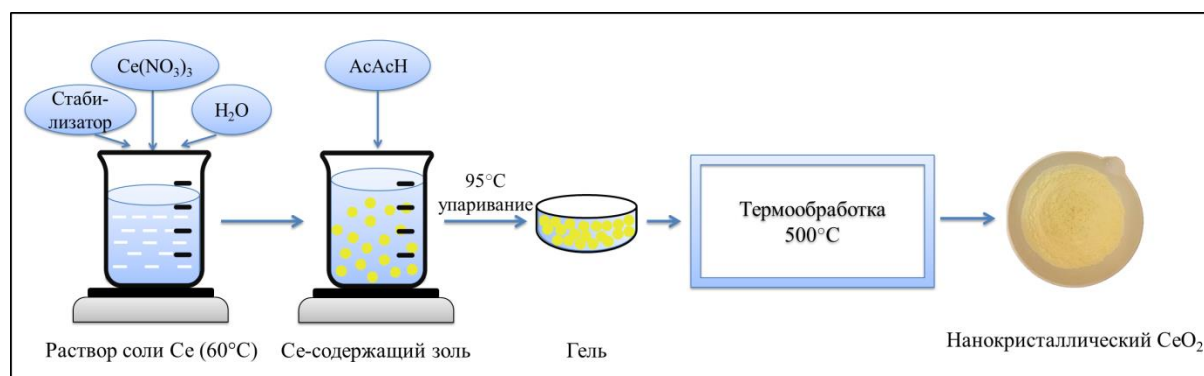


Рис. 45. Схема синтеза нанокристаллического CeO_2

По данным ПЭМ, нанопорошок CeO_2 , полученный из стабилизированного ДМОА золя, состоял из агломератов нано- и субмикронных размеров (Рис. 46). Эти агломераты образованы разноориентированными нанокристаллами с размерами 2-50 нм. По данным SAED (Рис. 46б, вставка), в агломератах кристаллиты были разноориентированы, и кроме них присутствовало значительное количество слабо окристаллизованных частиц.

¹ Trusova E.A., **Ponomarev I.V.**, Shelekhov E.V. Effect of graphene sheets on the physicochemical properties of nanocrystallite ceria // **R. Soc. Open Sci.**, 2025, 12, 3, 241771, 16p., Q1, K1 (BAK). DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.241771>. (Scopus, WoS, РИНЦ, Белый список К1)

² **Пономарев И.В.**, Трусова Е.А., Афзал А.М. Синтез наноструктурированного композита графен- CeO_2 с использованием додециламина // **Физика и химия обработки материалов**, 2022, 5, С. 53-62, K1 (BAK). DOI: 10.30791/0015-3214-2022-5-53-62. (RSCI)

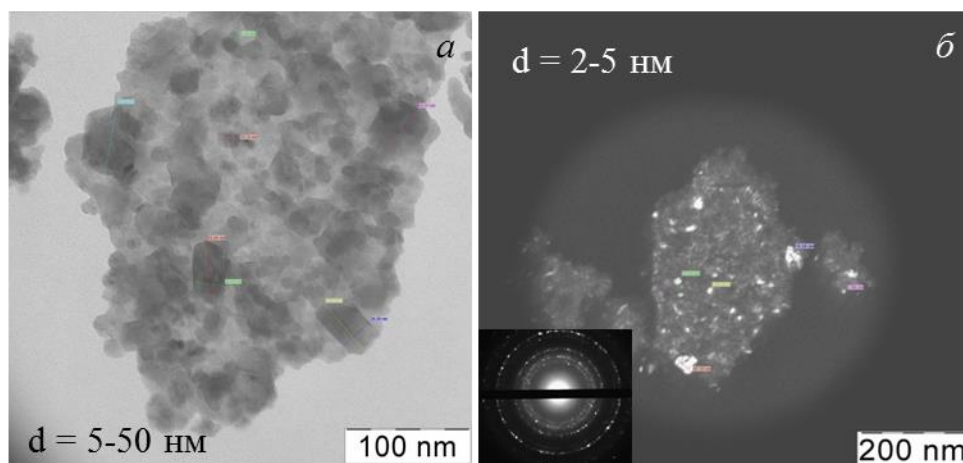


Рис. 46. Данные ПЭМ для нанопорошка CeO_2 , полученного из стабилизированного ДМОА золя: светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения и данные SAED (вставка)

По данным ПЭМВР, порошок CeO_2 , полученный термообработкой Се-содержащего золя с ДДА (Рис. 47), состоял из агломератов с размерами 30-100 нм, образованных округлыми нанокристаллами с размерами менее 10 (5-8) нм (Рис. 47а). Данные SAED для области, представленной на Рис. 47а, свидетельствует о наличии множества разноориентированных кристаллитов и слабо закристаллизованных и аморфных частиц (Рис. 47б). Как и в случае с нанопорошком CeO_2 , полученным с использованием ДМОА, в агломерате кристаллиты плотно упакованы (Рис. 47в). Рис. 47г показывает укрупненный участок, представленный на Рис. 47в, где хорошо различима решетка CeO_2 плотно упакованных в агломерате кристаллитов.

По данным рентгеновской дифракции (Рис. 48), порошок нано- CeO_2 в обоих случаях соответствовал гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке типа флюорита (карта ICDD [PDF #34-0394]). Средний размер кристаллитов (области когерентного рассеяния, ОКР) CeO_2 , полученного из золя на основе ДМОА, составляет 12,2 нм, а из золя, содержащего ДДА, – 13,1 нм. При этом значительное различие наблюдалось в доле микродеформаций. При использовании ДДА в качестве стабилизатора доля микродеформаций кристаллической решетки CeO_2 составляла $0,303 \pm 0,002\%$, что практически в 20 раз выше, чем при использовании ДМОА ($0,016 \pm 0,07\%$).

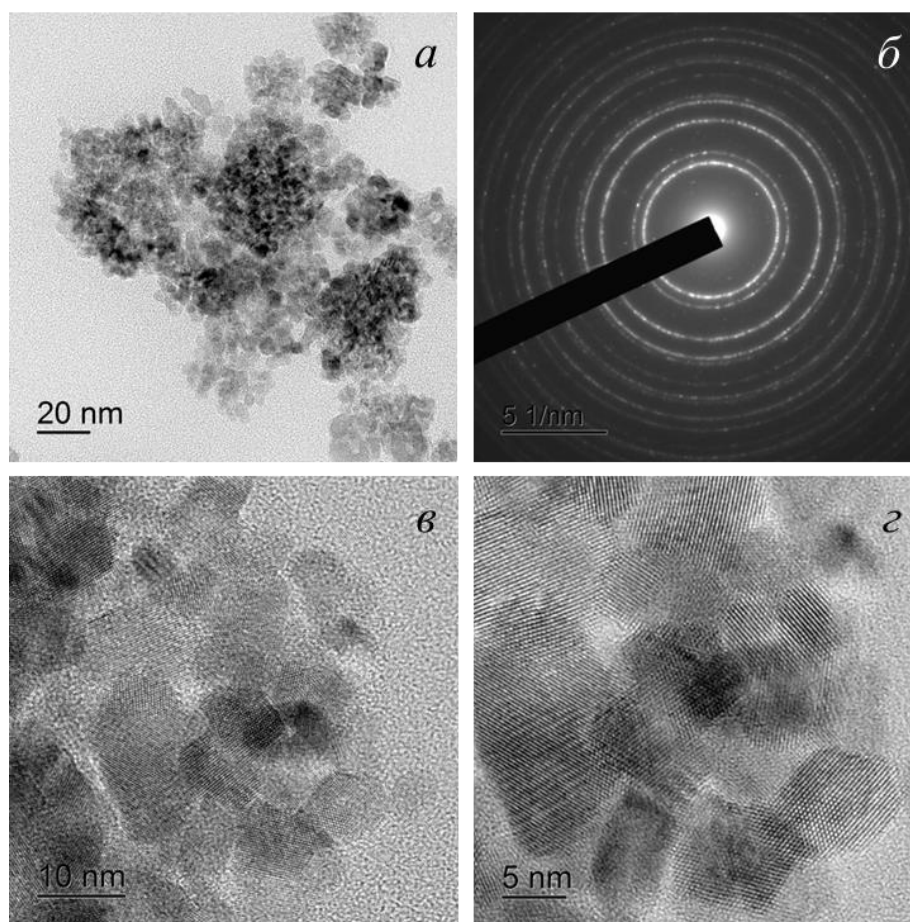


Рис. 47. Данные ПЭМВР для нанопорошка CeO_2 , полученного с использованием ДДА для стабилизации золя (*а, в и г*), и данные SAED (*б*) на участке, представленном на Рис. *а*

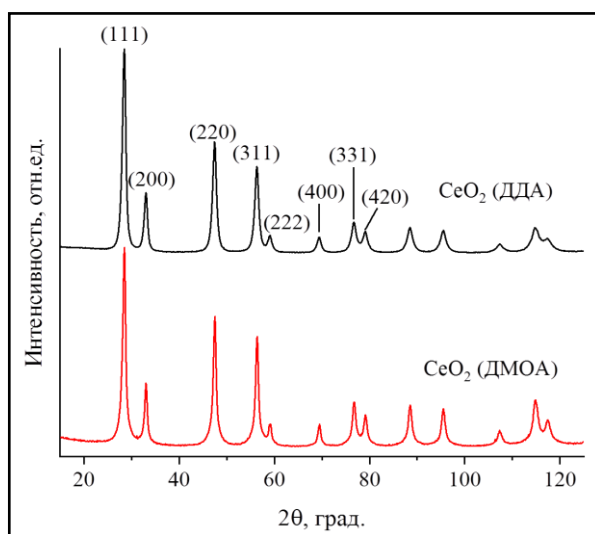


Рис. 48. Данные рентгеновской дифракции для нанопорошка CeO_2 , полученного с использованием ДМОА (красный) или ДДА (черный) в качестве стабилизаторов золя

По данным адсорбции-десорбции N_2 , удельная поверхность для нано- SeO_2 , полученного из стабилизированного ДМОА золя, составляла $40 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как в случае использования ДДА для стабилизации – $68 \text{ м}^2/\text{г}$. Распределение пор по размерам для нано- SeO_2 , полученного с использованием ДМОА, свидетельствует о том, что порошок относится к микро-мезопористым со средним размером пор $3,8 \text{ нм}$ (Рис. 49а); микропоры обеспечивают 3% объема и 10% поверхности порошка. Согласно кривой распределения пор по размерам (Рис. 49б), порошок нано- SeO_2 , полученный с использованием ДДА, относится к микро-мезопористым при среднем диаметре пор $4,5 \text{ нм}$, что в 1,2 раза больше, чем при использовании в качестве стабилизатора золя ДМОА; при этом микропоры обеспечивали 4% объема и 13% поверхности порошка в целом. Наличие обратимой капиллярной конденсации в мезопорах в обоих случаях было подтверждено петлей гистерезиса IV типа по классификации Брунауэра (Рис. 49, вставки).

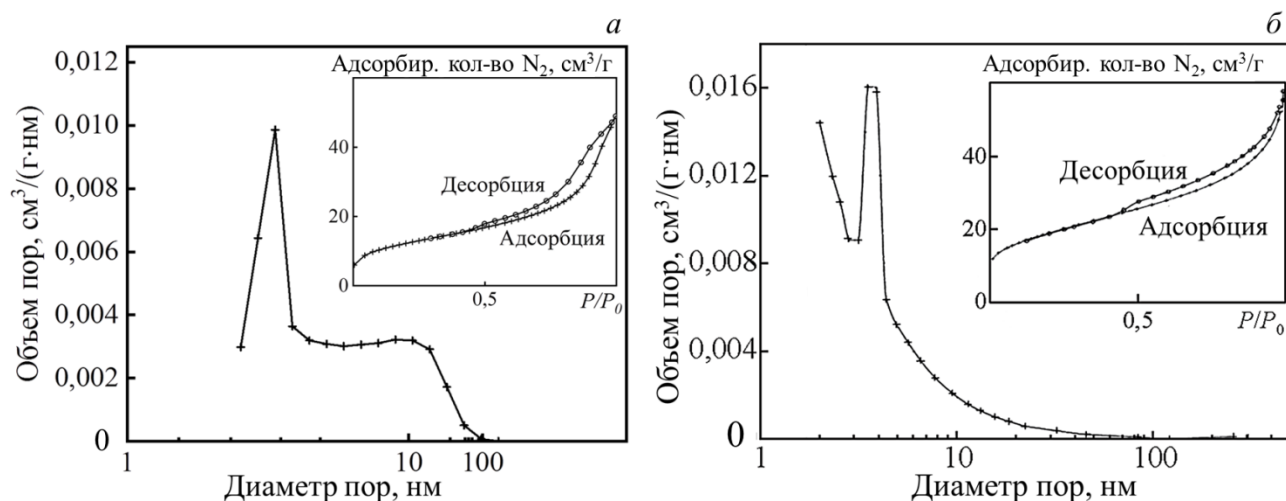


Рис. 49. Кривые распределения пор по размерам для нано- SeO_2 из стабилизированных ДМОА (а) или ДДА (б) зольей и соответствующие изотермы адсорбции-десорбции N_2 (вставки)

Из анализа полученных результатов следует, что использование ДДА в качестве стабилизатора Се-содержащего золя позволяет получить более

дефектные кристаллиты CeO_2 с развитой поверхностью относительно аналога, получаемого с использованием ДМОА. Это позволяет предположить, что в первом случае материал на основе CeO_2 с ДДА будет демонстрировать улучшенные каталитические и электрохимические свойства.

3.3 Получение наносистем графен- CeO_2

3.3.1 Кристаллизация нано- CeO_2 на листах графена из золей, стабилизированных ДМОА или ДДА^{1,2,3}

На Рис. 50 показана схема синтеза гибридных наноструктур графен- CeO_2 из Се-золя и суспензии графена, стабилизированных ДМОА или ДДА, состоящая из пяти этапов: получение суспензии графена в эмульсии ДМОА-вода или водно-спиртовом растворе ДДА, приготовление исходного раствора соли церия и золеобразование путем добавления в раствор соли стабилизатора золя: ДМОА или ДДА, и комплексообразователя – AsAsH , соединение декантированной суспензии графена и Се-содержащего золя, гелеобразование в ходе упаривания золя, термообработка композитного геля в печи на воздухе при 500°C в течение 1 ч. Согласно данным элементного анализа, содержание углерода в серии композитных порошков из Се-золя и суспензии графена, стабилизированных ДМОА, составило 0,4-0,6 масс.%, а в серии порошков, стабилизированных ДДА – 0,5-1,3 масс.%.

Композитные порошки, синтезированные с использованием Се-содержащего золя и суспензии графена, стабилизированных ДМОА

Для исследования динамики формирования наноструктурированного композитного порошка в процессе его термообработки была выбрана система,

¹ Trusova E.A., Ponomarev I.V., Shelekhov E.V. Effect of graphene sheets on the physicochemical properties of nanocrystallite ceria // *R. Soc. Open Sci.*, 2025, 12, 3, 241771, 16p., Q1, K1 (BAK). DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.241771>. (Scopus, WoS, РИНЦ, Белый список K1)

² Пономарев И.В., Трусова Е.А., Афзал А.М. Синтез наноструктурированного композита графен- CeO_2 с использованием додециламина // *Физика и химия обработки материалов*, 2022, 5, С. 53-62, K1 (BAK). DOI: 10.30791/0015-3214-2022-5-53-62. (RSCI)

³ Артемова А.Д., Пономарев И.В., Трусова Е.А., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Роль листов графена в формировании гибридной структуры на основе нано- CeO_2 // *Успехи в химии и химической технологии*, 2023, 37, 9(271), С. 6-10. (РИНЦ)

стабилизированная ДМОА. Помимо порошка, полученного после термообработки при 500°C , была изучена морфология ксерогеля-интермедиата, термообработка которого была приостановлена на температуре 350°C . При этой температуре потеря массы образца прекращалась, что свидетельствовало о полном разложении органо-неорганического олигомерного геля и образовании аморфного промежуточного ксерогеля.

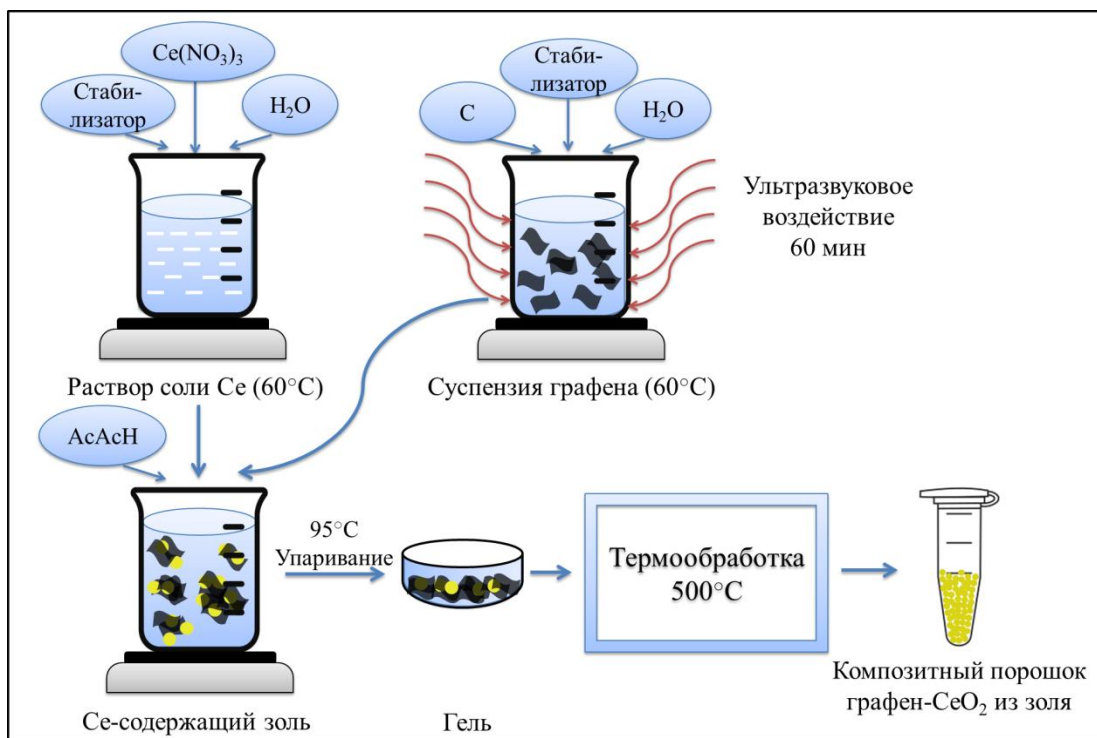


Рис. 50. Схема синтеза композитного порошка графен- CeO_2 из Ce-содержащего золя и суспензии графена

На Рис. 51 представлены данные ПЭМ для полученного композитного ксерогеля после полного разложения органических компонентов реакционной смеси в ходе термообработки при 350°C . На Рис. 51а,б отчетливо видно, что порошок ксерогеля состоял из агломератов размером 40-70 нм, включающих дискретные частицы с размерами 2-7 нм. При этом внутри агломератов почти все частицы имели одинаковые размеры и были разделены полупрозрачными прослойками толщиной 1-2 нм. Темнопольное изображение также указывает на наличие в составе агломератов дискретных частиц размерами 2-7 нм (Рис. 51в).

Вид SAED, приведенный на Рис. 51_г, говорит о том, что частицы порошка состоят из множества разноориентированных графеновых листов (рефлексы выделены окружностями) и наночастиц слабо окристаллизованной фазы CeO_2 .

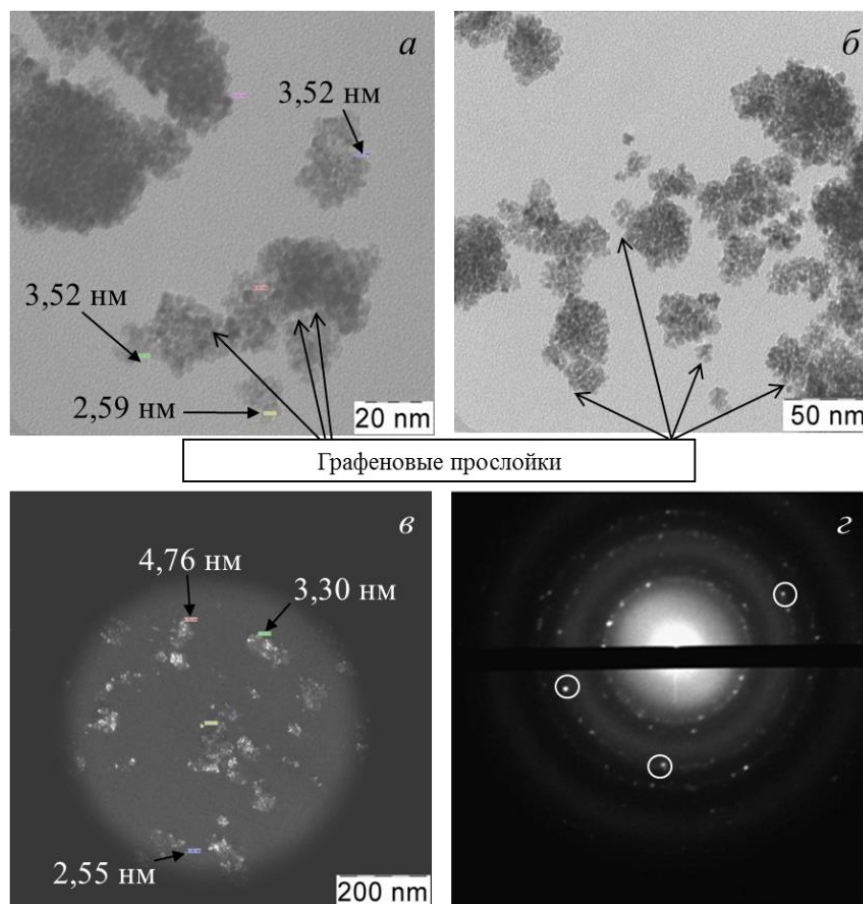


Рис. 51. Данные ПЭМ для ксерогеля-интермедиата (при 350°C), предшественника порошка графен- CeO_2 : светлопольные (а,б) и темнопольное (в) изображения и SAED для области образца, показанной на Рис. в (г). Стрелки на Рис. а и б указывают на автоматически измеренную толщину графеновых листов в агломератах ксерогеля-интермедиата. Стрелки на Рис. в указывают на автоматически определенные размеры отдельных кристаллитов в агломерате

Дальнейшая термообработка композитного порошка при температуре 500°C в течение 1 ч, приводила к полной кристаллизации CeO_2 на листах графена и окончательному формированию гибридной структуры. Данные ПЭМ для порошка, полученного при температуре 500°C , (Рис. 52) показывают, что повышение температуры термообработки не приводит к значительному

укрупнению графенсодержащих агломератов. Однако размеры кристаллитов внутри этих агломератов увеличиваются до 8-14 нм (Рис. 52а и 52б), что также подтверждается темнопольным изображением на Рис. 52в с автоматически измеренными размерами кристаллитов (показаны стрелками). На Рис. 52б показана толщина графеновых листов в агломератах, которая составляет 1-2 нм. Данные SAED, показанные на Рис. 52г, – это результат наложения дифракционных картин для графена и множества разноориентированных кристаллитов CeO_2 .

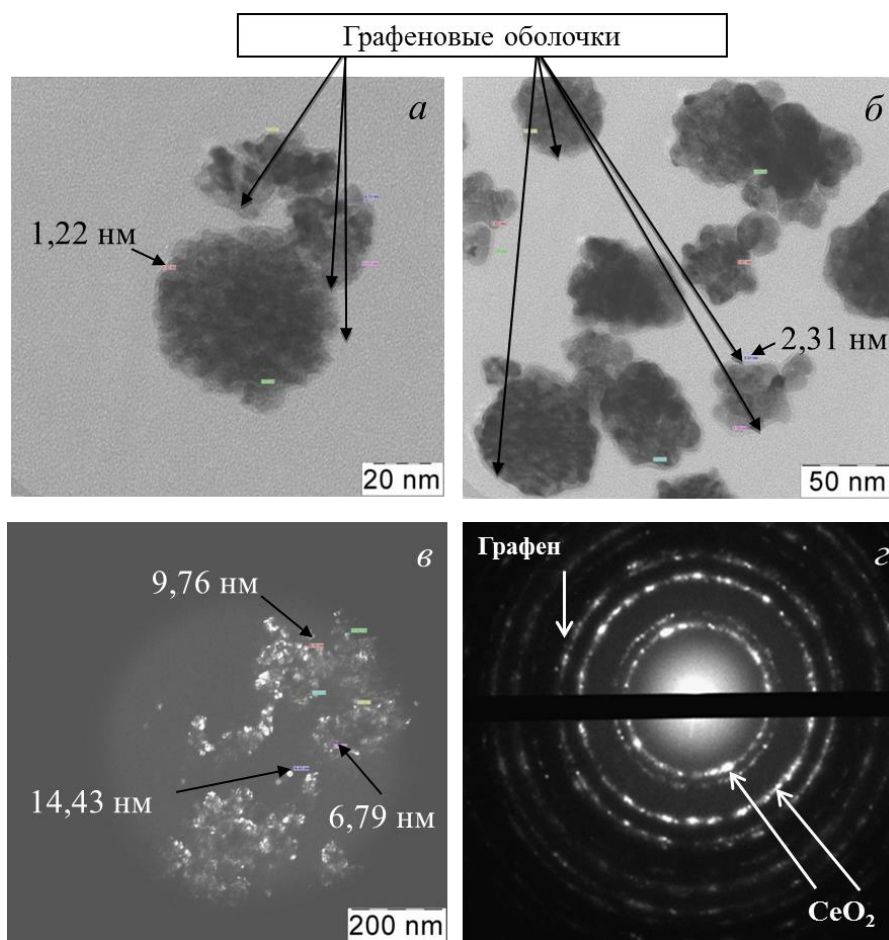


Рис. 52. Данные ПЭМ для композитного порошка графен- CeO_2 , полученного при 500°C: светлопольные (а,б) и темнопольное (в) изображения и SAED (г)

На Рис. 53 показаны результаты детального исследования морфологии порошка графен- CeO_2 методом ПЭМВР. Как видно, композитный порошок состоял из наноструктурированных агломератов, образованных кристаллитами двух типов: правильной кубической формы с размерами 10-20 нм (Рис. 53а) и

округлых с размерами 8-10 нм (Рис. 53б-г), причем последние преобладали. Красные овалы на Рис. 53а,б,г указывают на характерный муар на поверхности наночастиц, который характеризует графеновые слои в порошке. На изображениях положение практически полностью проницаемых одно-трех-слойных листов графена можно определить по специфическому расположению и ориентации нанокристаллов CeO_2 (выделено белым овалом); границы некоторых листов на Рис. 53 обозначены штриховыми линиями для наглядности. На Рис. 53в хорошо видно, что несколько округлых кристаллитов размером 4-6 нм сгруппированы на гексагональном полупрозрачном графеновом листе со стороной 12-15 нм (выделены желтым овалом). На Рис. 53а можно разглядеть полупрозрачный графеновый лист на поверхности кристаллита CeO_2 (выделен зеленым овалом). Такая морфология CeO_2 не наблюдалась у чистого порошка оксида церия (Рис. 46), полученного из того же золя, что и рассматриваемый композитный порошок.

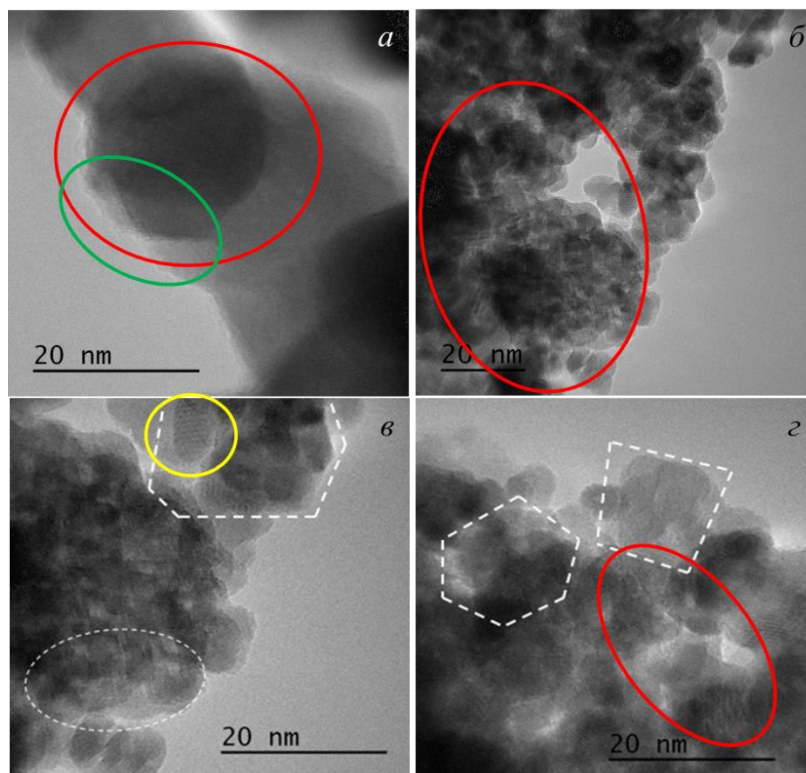


Рис. 53. Данные ПЭМВР для композитного порошка графен- CeO_2 : красные овалы отмечают характерный муар на поверхности наночастиц, зеленый овал показывает полупрозрачный графеновый лист (а), желтый овал выделяет округлые кристаллиты CeO_2 (в) (JEM 2010)

Исследование локальных эффектов, обусловленных присутствием графена, было проведено с использованием EDS для области, показанной на Рис. 53а, и его результаты представлены на Рис. 54а. Атомарное отношение O/Ce на рассматриваемом участке составляет 0,47, что противоречит молекулярной формуле CeO_2 . Содержание углерода на рассматриваемом участке составляет 0,62 масс.%, что в 1,5 раза превышает значение, полученное при интегральном элементном анализе (0,4 масс.%). Локальное содержание углерода на других участках композитного образца, согласно данным EDS анализа (Рис. 54б и 54в), составляет $0,51 \pm 0,02$ и $0,42 \pm 0,02$ масс.% соответственно. Все это указывает на присутствие нестехиометрического оксида церия в составе композитного порошка. По-видимому, часть ионов Ce^{4+} переходит в состояние Ce^{3+} , скорее всего, в процессе разложения органо-неорганического комплекса геля. Однако можно предположить, что это явление может быть связано с кристаллизацией оксида церия на листах графена, приводящей к увеличенному числу кислородных вакансий в кристаллической решетке оксида, главным образом в его поверхностных монослоях, входящих в состав интерфейса $\text{CeO}_{2-\delta}$ -графен.

Это предположение подтверждается графической зависимостью атомарного отношения O/Ce от содержания углерода на различных локальных участках (Рис. 54г), построенной по данным EDS анализа (Таблица 6). Зависимость носит нелинейный характер и описывается полиномом второй степени. При этом наиболее крутой наклон кривой соответствует начальному участку, что подтверждает эффект присутствия графена в системе. Согласно полученной зависимости, графен непосредственно влияет на структуру формирующихся на нем кристаллитов CeO_2 , а именно способствует образованию кислородных вакансий, количество которых пропорционально количеству графена, присутствующего в зоне контакта.

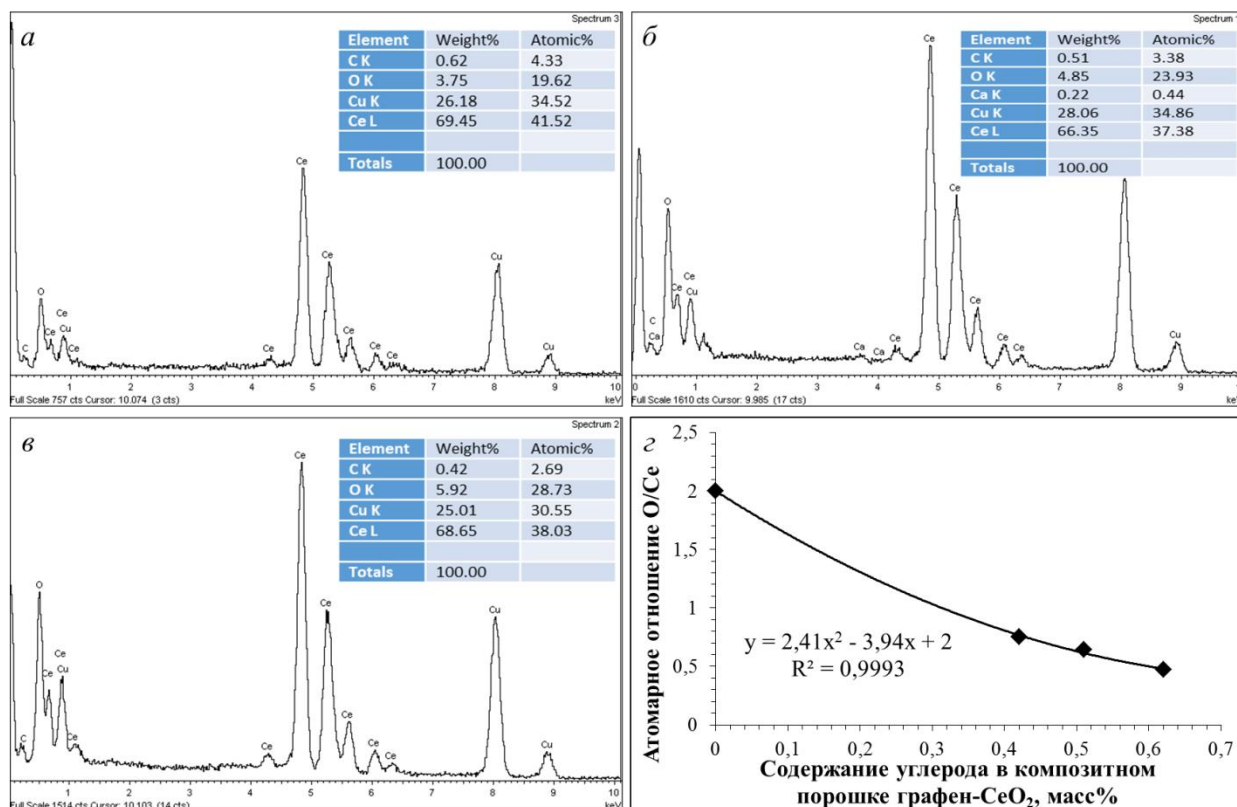


Рис. 54. Результаты EDS анализа пробы композитного образца, показанного на Рис. 53 (а-в), и зависимость атомарного отношения O/Ce от содержания углерода на различных локальных участках, по данным EDS анализа (г)

Таблица 6. Атомарное отношение O/Ce в системах графен-CeO₂ с различным содержанием графена (по данным EDS анализа)

Локальное содержание углерода, масс.%	0	0,42	0,51	0,62
Атомарное отношение O/Ce	2	0,75	0,64	0,47

На Рис. 55 представлены результаты рентгеновской дифракции на порошках нано-CeO₂ и графен-CeO₂, полученных с использованием ДМОА. В обоих случаях дифрактограмма порошков соответствовала ГЦК решетке типа флюорита (карта ICDD [PDF #34-0394]). Средний размер кристаллитов (ОКР) CeO₂ в составе композитного порошка составлял 9,0 нм, тогда как для порошка нано-CeO₂ – 12,2 нм (Таблица 7).

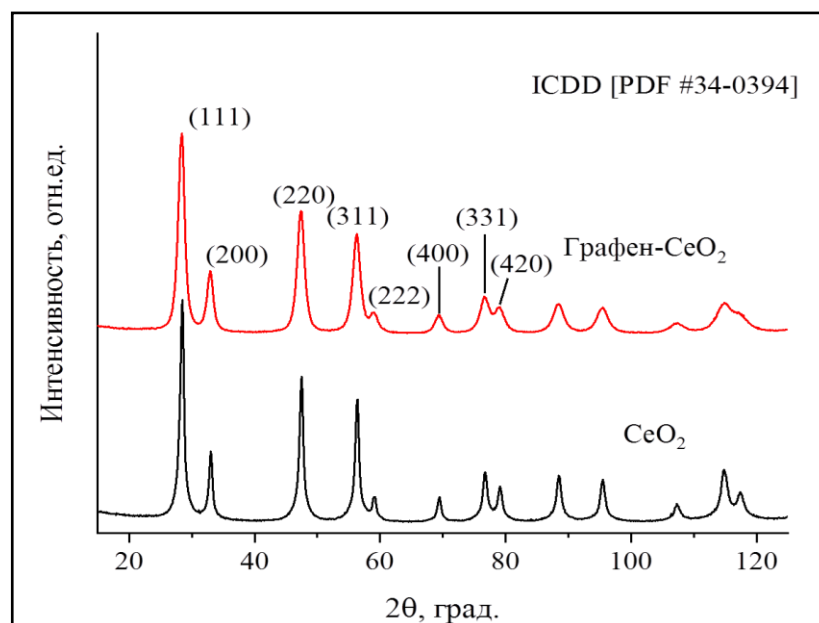


Рис. 55. Результаты рентгеновской дифракции для порошков nano-CeO₂ и графен-CeO₂, полученных с использованием стабилизатора ДМОА

Таблица 7 Данные рентгеновской дифракции для порошков nano-CeO₂ и графен-CeO₂, синтезированных с использованием ДМОА

Порошок	Кристаллографическая модификация	Параметр кристаллической решетки (a), Å	$\bar{d}_{\text{ОКР}}$, нм	Доля микродеформаций, %
CeO ₂	Кубическая (cF12)	5,4067	12,2	0,016±0,007
Графен-CeO ₂	Кубическая (cF12)	5,4057	9,0	0,467±0,003

Согласно данным Таблицы 7, различия наблюдались также в доле микродеформаций кристаллической решетки; в гибриде она была в 30 раз выше, чем в чистом порошке nano-CeO₂: 0,467% и 0,016% соответственно.

На Рис. 56 показан КРС спектр для порошка графен-CeO₂, синтезированного с использованием ДМОА, где доминирует полоса с максимумом в области 464 см⁻¹. Это тройная вырожденная мода F_{2g} [229], которая связана с колебаниями четырех атомов кислорода вокруг катиона церия Ce⁴⁺ [230]. Полоса 464 см⁻¹ чувствительна к изменению размера частиц CeO₂: с уменьшением размера кристаллитов эта линия расширяется и ее симметрия понижается [231]. Также в спектре присутствуют более слабые полосы с

максимумами в областях 260, 596, 1174 и 831 см^{-1} , которые не наблюдаются в спектре монокристаллического CeO_2 . Полосы с максимумами в областях 260, 596 и 1174 см^{-1} возникают благодаря сочетанию колебательных мод A_{1g} , E_g и F_{2g} из-за дефектов решетки CeO_2 .

Асимметричная полоса с максимумом в области 831 см^{-1} относится к неплоским мостиковым пероксокомплексам кислорода, адсорбированного из воздуха, с двухэлектронными дефектами [232]. Слабая полоса с максимумом в области 260 см^{-1} относится к поперечному оптическому (ТО) фонону (Рис. 56а), который запрещен в спектрах идеального кристалла CeO_2 , но становится активным при возникновении дефектов в кристаллической решетке, вызванных появлением катионов Ce^{3+} [233]. Более широкая слабая полоса в области 570-610 см^{-1} (на рисунке в спектре эта полоса обозначена как 596 см^{-1}) состоит из двух полос: D1 и D2 (Рис. 56б); полоса с максимумом в области 542 см^{-1} , относящаяся к кислородным вакансиям [234, 235], и полоса с максимумом в области 602 см^{-1} связаны с появлением катиона Ce^{3+} в структуре CeO_2 . Ранее было установлено, что локальные нарушения в кристаллической решетке влияют на зависящие от размера спектральные характеристики нанокристаллов CeO_2 [236]. В области 1170 см^{-1} наблюдается широкая полоса, которая связана с фононным повторением продольного оптического фонона (2LO). Интенсивность полос D1 и 2LO с максимумами при 596 и 1200 см^{-1} увеличивается с уменьшением длины волны лазерного излучения.

Таким образом, при возбуждении лазером с длиной волны 785 нм интенсивность полосы, расположенной в области 570-610 см^{-1} , составляет менее 1% от интенсивности полосы с максимумом в области 464 см^{-1} . При длине волны лазерного излучения 532 нм интенсивность составляет уже около 5% от интенсивности полосы с максимумом в области 464 см^{-1} . При длине волны 405 нм интенсивность полосы приближается к 20% от интенсивности полосы с максимумом в области 464 см^{-1} . Такое поведение спектров связано с электронной структурой кислородных вакансий в CeO_2 : в резонансных условиях область дефекта D2 сворачивается с резонансно усиленной модой 1LO, и, следовательно,

из двух дефектных полос может быть разрешена только вакансия, связанная с D1 [237].

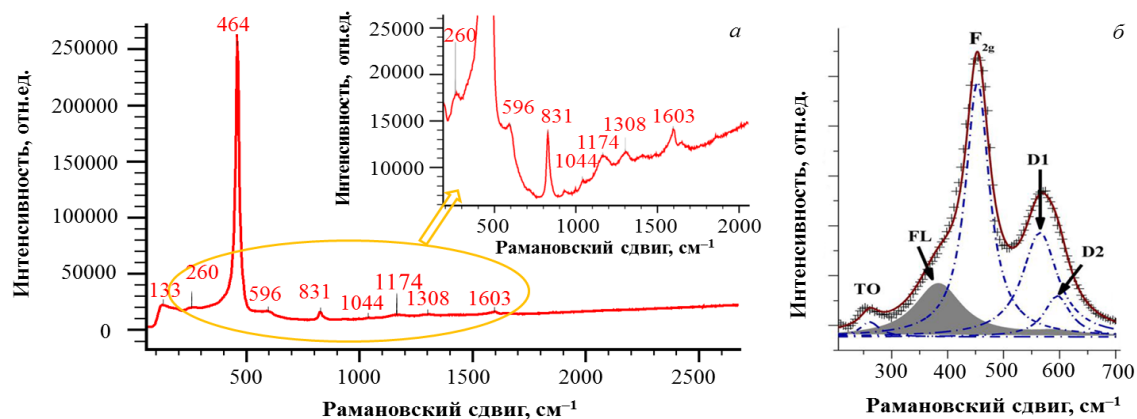


Рис. 56. КРС спектр наноструктурированного порошка графен- CeO_2 . Длина волны возбуждения лазера 532 нм. Общий вид (а) и разложение полосы в области 570-610 cm^{-1} на три составляющие (б). Укрупненный выделенный овалом фрагмент (во вставке)

На увеличенном фрагменте, выделенном овалом (Рис. 56а, вставка), видно, что в спектре отсутствуют полосы, обусловленные графеном или его взаимодействием с CeO_2 , которые обычно наблюдаются в диапазоне 1200-1600 cm^{-1} – D и G (графитовые или графеновые полосы), по-видимому, из-за низкого содержания графена (0,5 масс.%). Отсутствие химического взаимодействия между графеном и кристаллитами оксида металла позволяет предположить, что композитный порошок является ван-дер-ваальсовой системой.

Наноструктурированные порошки, синтезированные из Се-содержащего золя и суспензии графена, стабилизированных ДДА

Композитный порошок графен- CeO_2 с содержанием графена 1,2 масс.% синтезировали из Се-содержащего золя и суспензии графена, стабилизированных ДДА. По данным ПЭМ (Рис. 57а-в), он состоял из тонких агломератов, образованных кристаллитами с преобладающими размерами 4-10 нм, которые практически создавали «кружево». При этом нанокристаллы в большинстве своем не были упакованы плотно, как в случае чистого нано- CeO_2 (Рис. 47), но

составляют единое целое, будучи разделенными 1-2 нм-выми промежутками (Рис. 57а). Именно эти полупрозрачные прослойки из графена в композитном порошке способствуют формированию ассоциатов нанокристаллов CeO_2 , препятствуя, в то же время, их укрупнению. Наблюдающийся разброс по размерам кристаллитов CeO_2 в чистом порошке (Рис. 47) значительно больше, чем в композитном порошке, тогда как в последнем 40 нм – это размер, характерный для агломератов (Рис. 57б).

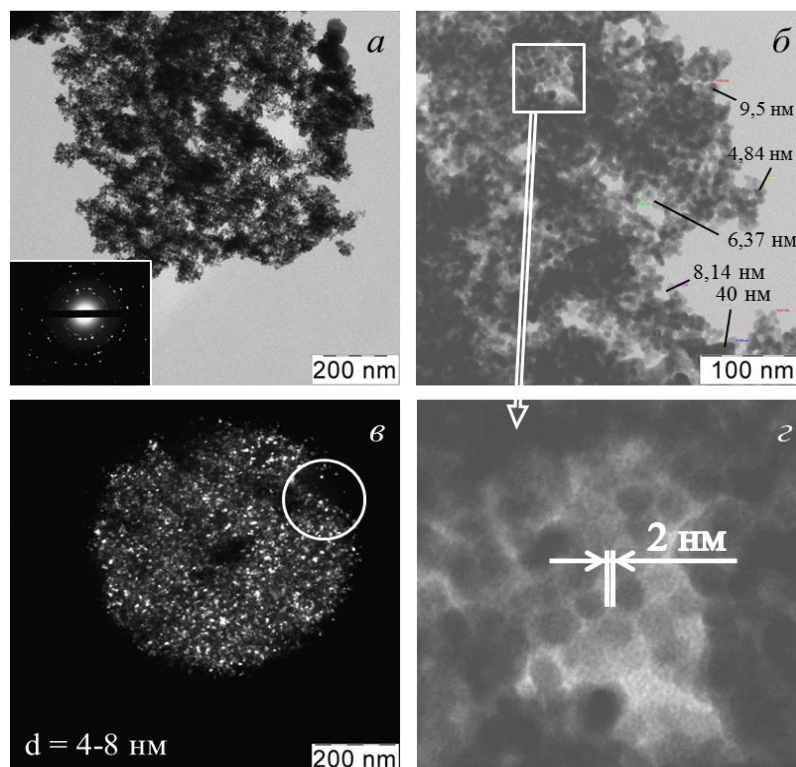


Рис. 57. Данные ПЭМ для композитного порошка графен- CeO_2 : светлопольные (а, б) и темнопольное (в) изображения, укрупненная выделенная квадратом на Рис. б область (г) и данные SAED (вставка)

Данные SAED, показанные во вставке на Рис. 57, также доказывают присутствие в системе как ультрадисперсного CeO_2 в виде множества разноориентированных кристаллитов, так и 1-2-слойных листов графена. На Рис. 57в видно, как на периферии агломерата полупрозрачный лист обволакивает группу кристаллитов (выделено окружностью), что еще раз доказывает «укрепляющую», или структурирующую роль листов графена в формировании частиц гибридной системы.

Детальное исследование морфологии композитного порошка с помощью ПЭМВР показало, что кристаллиты CeO_2 упорядоченно формируются на листах графена (Рис. 58а-в). На Рис. 58а хорошо видно, как «круглые» кристаллиты с диаметром менее 10 нм упорядоченно зафиксированы на краю листа (белая штриховая линия). В левой верхней части Рис. 58б овалом выделен хорошо различимый муар поверх кристаллитов CeO_2 . На переднем плане Рис. 58б также хорошо видна кристаллическая решетка CeO_2 , «выросшего» на листе графена, а под листом просматриваются три кристаллита меньшего размера, сформировавшиеся, по-видимому, между нижележащими слоями. На Рис. 58в показан край листа графена толщиной 1-1,5 нм, которая соответствует 3-5 слоям графена; на этом рисунке также хорошо виден муар однослойного листа графена. Рис. 58г наглядно демонстрирует кристаллическую решетку CeO_2 у «круглого» кристаллита CeO_2 , сформированного поверх листа графена.

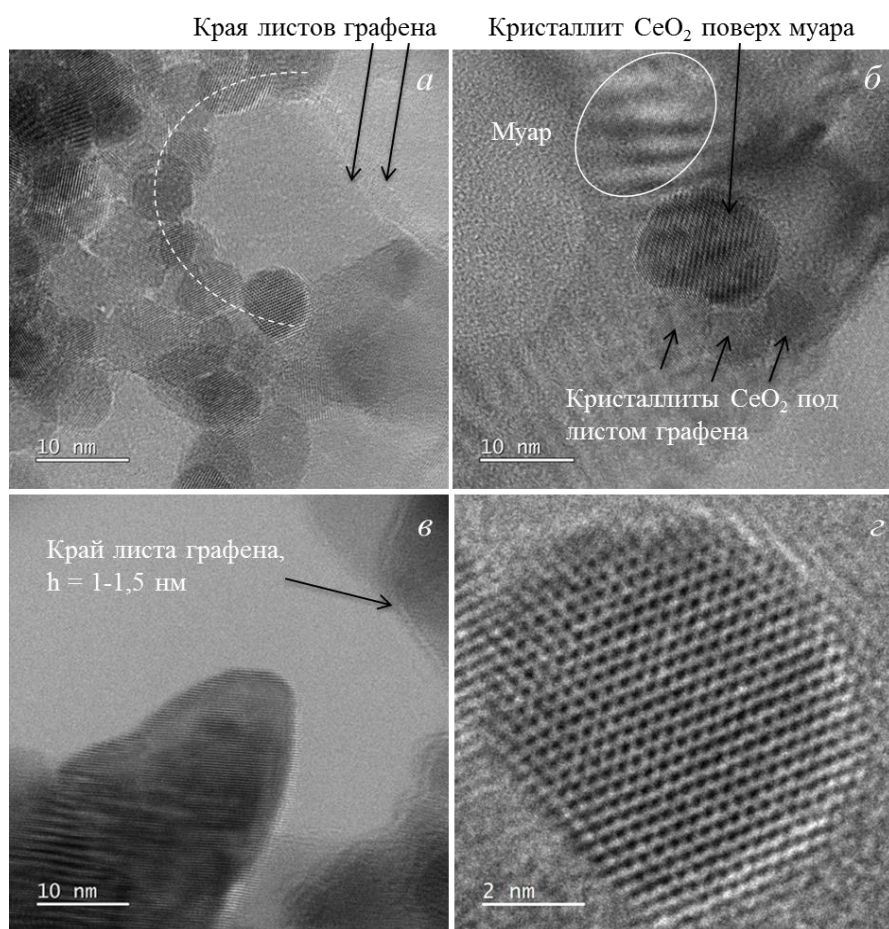


Рис. 58. Данные ПЭМВР для порошка графен- CeO_2 (JEM-2200FS)

Интересно рассмотреть группу из нескольких кристаллитов CeO_2 в центре Рис. 59а под графеновым листом (выделено красным овалом), наличие последнего доказывает муар (край листа отмечен стрелкой). По всей видимости, эта группа представляет собой агломерат с размерами около 12-13 нм с общей границей по контуру, которая на рисунке выглядит как более светлая линия. На этом изображении также хорошо видно, что большинство кристаллитов CeO_2 дискретно закреплено на графеновых листах, об этом свидетельствуют светлые контуры, наблюдаемые практически у каждого кристаллита. Оценивая прозрачность графеновых листов, можно сказать, что их толщина практически сопоставима с параметрами кристаллической решетки CeO_2 и составляет 1-3 слоя. На Рис. 59б показан увеличенный фрагмент Рис. 59а, на котором наглядно показано расположение кристаллитов CeO_2 и графеновых листов в агломерате, имеющем многослойную архитектуру. В работе [87] отмечено, что такое чередование наноконпонентов в материале способствует формированию повышенной электронной проводимости и ускорению реакций переноса заряда в Li-ионных аккумуляторах.

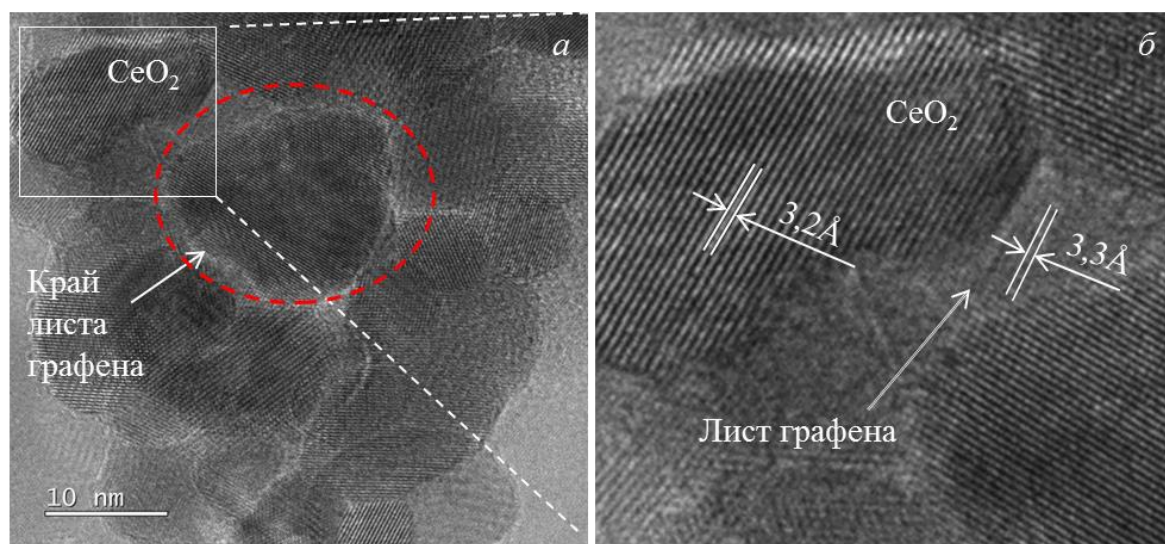


Рис. 59. Данные ПЭМВР для порошка графен- CeO_2 (а) и увеличенный фрагмент, выделенный на Рис. а квадратом (б). Красным овалом показан агломерат из нескольких кристаллитов CeO_2 , закрепленный на нижней части листа графена (JEM-2200FS)

По данным адсорбции-десорбции N_2 , удельная поверхность композитного порошка графен- SeO_2 составляла $30 \text{ м}^2/\text{г}$. Распределение пор по размерам свидетельствует о практически полностью мезопористой (мономодальной) системе со средним размером пор $9,8 \text{ нм}$ (Рис. 60). При этом микропоры обеспечивают 3% объема и 14% поверхности пористого порошка в целом. Вид петли гистерезиса соответствует V типу (Рис. 60, вставка).

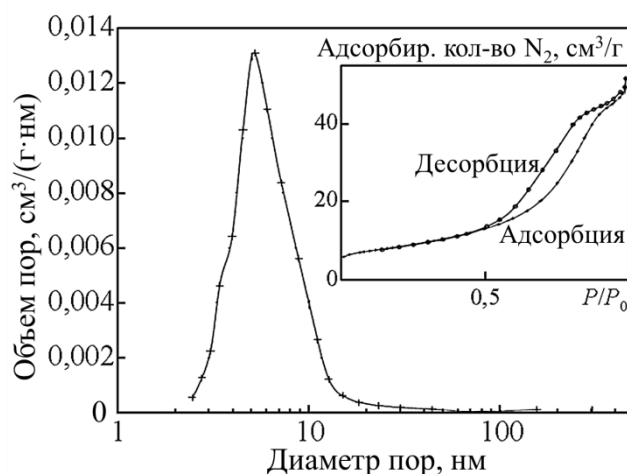


Рис. 60. Кривая распределения пор по размерам порошка графен- SeO_2 и изотермы адсорбции-десорбции N_2 (вставка)

Сравнительный анализ результатов адсорбции-десорбции N_2 для композитного порошка, полученного путем кристаллизации SeO_2 из Se -золя на листах графена, стабилизированных ДДА, (Рис. 60), и чистого порошка нано- SeO_2 (Рис. 49б) показывает, что при формировании гибридной структуры происходит сокращение удельной поверхности в 2,3 раза, несмотря на наличие более мелких кристаллитов. Это можно объяснить тем, что кристаллизация SeO_2 на листах графена приводит к формированию настолько малых кристаллитов оксида, что они оказываются «погружены» в графеновый лист, который блокирует доступ относительно «крупных» молекул N_2 , размер которых составляет $0,32 \text{ нм}$, к поверхности SeO_2 . Для сравнения: расстояния между слоями в листах графена $0,34 \text{ нм}$, диаметр углеродных циклов в графене не превышает $0,15 \text{ нм}$. Таким образом, адсорбцией-десорбцией азота (-196°C) возможно оценить только доступную для его молекул поверхность. Мезопористость композитного порошка

сохраняется, однако область распределения по размерам пор расширяется более чем в два раза по сравнению с нано- CeO_2 .

На Рис. 61 представлены результаты рентгеновской дифракции на порошках нано- CeO_2 и графен- CeO_2 , полученных из коллоидов, содержащих ДДА. В обоих случаях оксид церия присутствовал в модификации флюорита (карта ICDD [PDF #34-0394]). По данным рентгеновской дифракции, средний размер кристаллитов (ОКР) CeO_2 в составе композитного порошка составляет 12,9 нм, что практически совпадает с размером кристаллитов для нано- CeO_2 (Таблица 8).

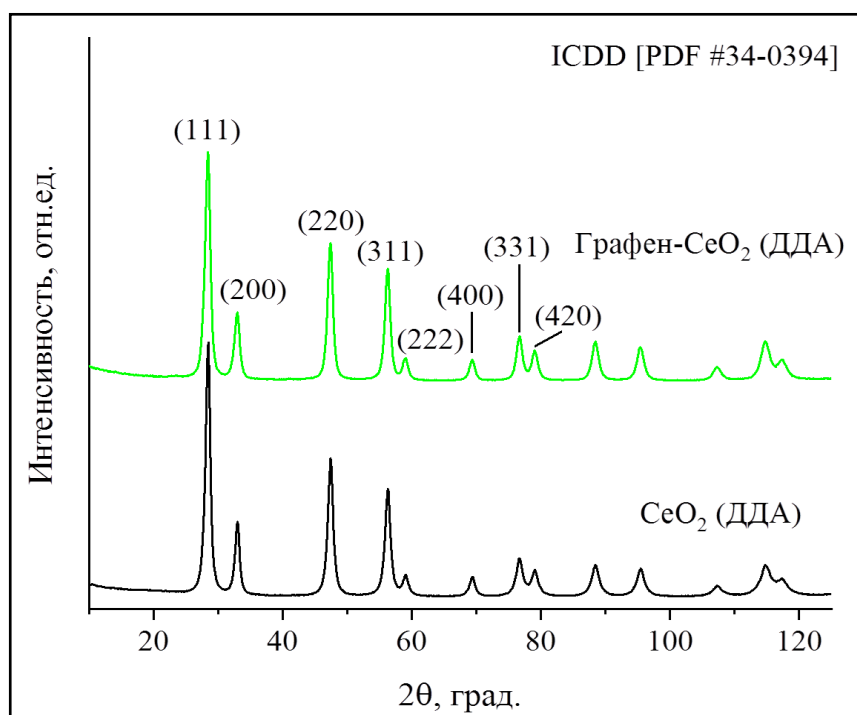


Рис. 61. Дифрактограммы порошков нано- CeO_2 и графен- CeO_2 , полученных с использованием ДДА для стабилизации исходных коллоидов

Таблица 8. Данные рентгеновской дифракции для порошков нано- CeO_2 и графен- CeO_2 , синтезированных с использованием ДДА для стабилизации золей

Порошок	Кристаллографическая модификация	Параметр кристаллической решетки (a), Å	$\bar{d}_{\text{ОКР}}$, нм	Доля микродеформаций, %
Нано- CeO_2	Кубическая (cF12)	5,4087	13,1	0,303±0,002
Графен- CeO_2	Кубическая (cF12)	5,4092	12,9	0,159±0,003

3.3.2 Нанесение листов графена на nano-CeO₂ путем соединения двух суспензий^{1,2}

На Рис. 62 показана схема синтеза гибридных наноструктур графен-CeO₂ из двух суспензий: графена и nano-CeO₂. Синтез проводили в пять этапов: получение нанокристаллического CeO₂ из Ce-содержащего золя, стабилизированного ДДА; получение суспензии графена в смеси изопропанол-вода (1:1, об.); соединение декантированной суспензии графена и водно-спиртовой суспензии nano-CeO₂; упаривание смешанного коллоида до образования пасты; термообработка пасты в печи на воздухе при 400°C в течение 1 ч.

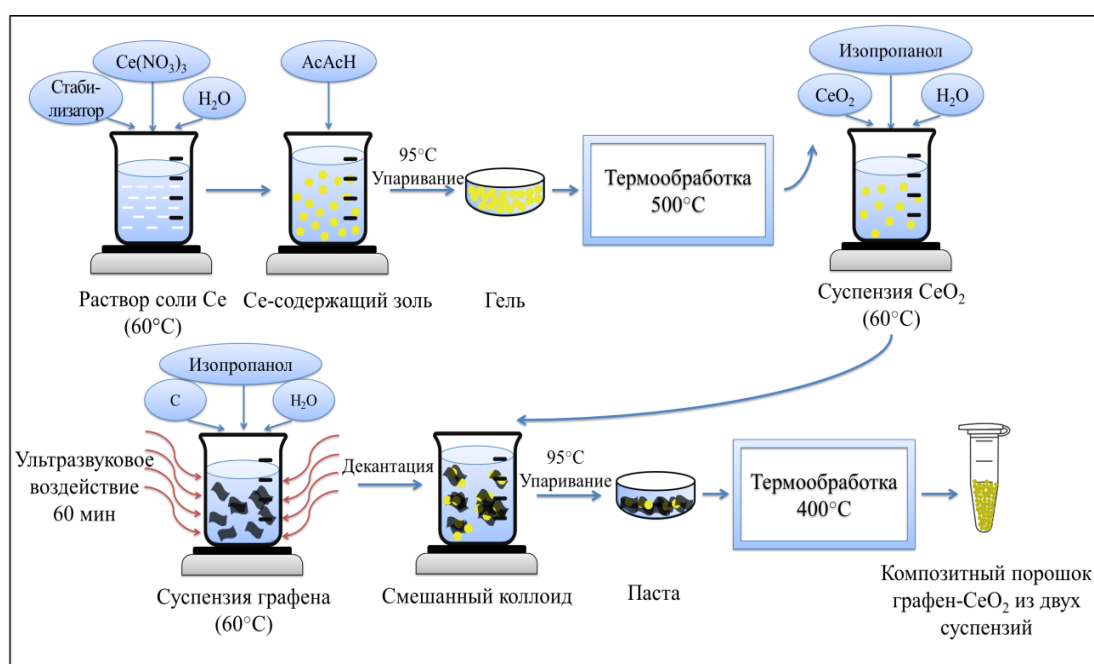


Рис. 62. Схема синтеза композитного порошка графен-CeO₂ из двух суспензий: nano-CeO₂ и графена в смеси изопропанол-вода

По данным ПЭМ, порошок графен-CeO₂, полученный из двух суспензий, состоял из агломератов с размерами не более 100 (20-60) нм, имевших графеновые оболочки толщиной 3-5 нм (Рис. 63а-в). Кристаллиты CeO₂ внутри

¹ Пономарев И.В., Трусова Е.А., Лысенков А.С., Румянцев Б.А. Особенности термического поведения нанокристаллического CeO₂ в присутствии бескислородного графена // **Перспективные материалы**, 2026, 6, С. 26-38, K1 (BAK). DOI: 10.30791/1028-978X-2026-6-26-38. (RSCI)

² Ivan Ponomarev, Elena Trusova. Synthesis of a Graphene-containing Composite by Deposition of Oxygen-free Graphene on Nanocrystallite CeO₂ // **Proceedings of the 16th Sino-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies**. November 6-9, 2023, Haikou, China. P. 37-41.

агломератов имели размеры 3-11 нм и были разноориентированы. На Рис. 63б хорошо видно, что внутри агломератов кристаллиты CeO_2 также «обернуты» графеновыми листами, и не прилегают плотно друг к другу. Темнопольное изображение на Рис. 63в иллюстрирует широкое распределение по размерам агломератов и показывает данные SAED (вставка), которые свидетельствуют о разнонаправленной ориентации кристаллитов в агломератах и наличии в них большой фракции аморфных или слабо окристаллизованных частиц. На Рис. 63г представлено изображение периферийной части одного из агломератов, где в основном фигурируют графеновые листы. Данные SAED (Рис. 63г, вставка) соответствуют многослойному графену, причем соотношение интенсивностей характеристичных рефлексов (выделено красным овалом) свидетельствует о том, что листы графена имели переменную слойность: многослойные области соседствовали с одно-двух-слойными.

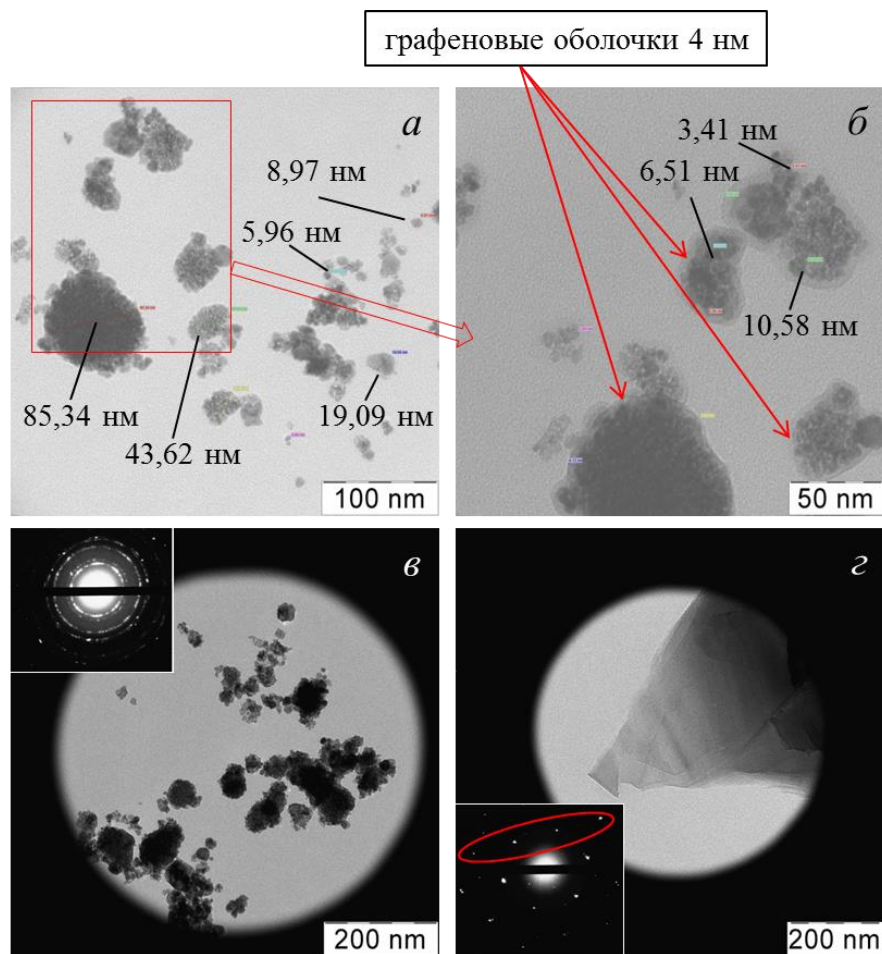


Рис. 63. Данные ПЭМ для композитного порошка графен- CeO_2 , полученного из двух суспензий, и SAED (вставки)

Более детальное исследование с использованием ПЭМВР показывает, что кристаллиты CeO_2 были зафиксированы как на поверхности листов графена гибридного агломерата, так и между слоями (Рис. 64). Полупрозрачность слоев графена позволяет наблюдать нанокристаллы CeO_2 , расположенные между ними. Сравнение со структурами, полученным с использованием Се-содержащего золя (Рис. 52, 53 и 57-59), показывает, что в данном случае распределение кристаллитов CeO_2 на поверхности графена происходит менее равномерно и упорядочено, а также в наноагломератах CeO_2 наблюдается более плотная упаковка.

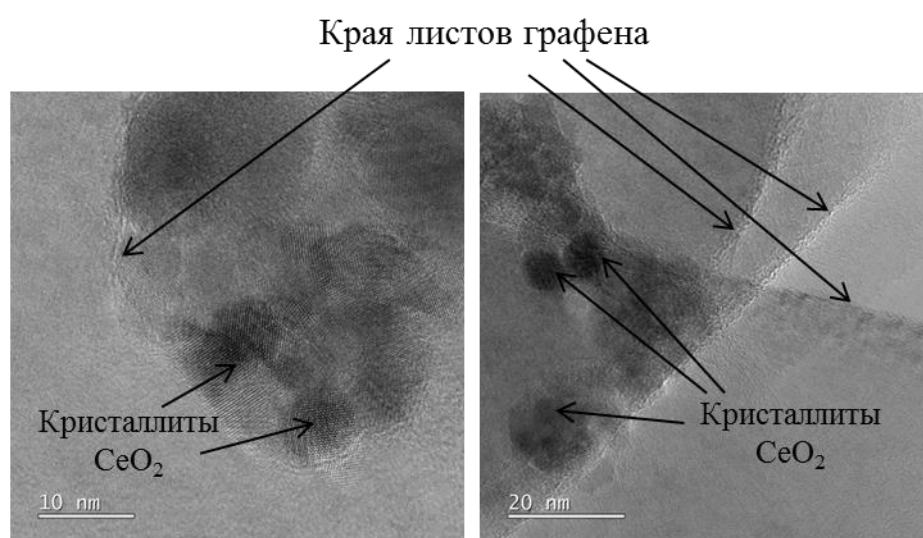


Рис. 64. Данные ПЭМВР для гибрида графен- CeO_2 , полученного из двух суспензий: графена и нано- CeO_2 (JEM-2200FS)

На Рис. 65 представлены данные адсорбции-десорбции N_2 для порошка графен- CeO_2 , полученного путем нанесения графена на нано- CeO_2 . Порошок можно отнести к микро-мезопористым со средним диаметром пор 4,7 нм, форма петли гистерезиса для которого соответствует мезопористой системе (Рис. 65, вставка). В полученном композитном порошке микропоры обеспечивали менее 3% объема порового пространства и менее 13% поверхности. Удельная поверхность композитного порошка составляла 45 $\text{м}^2/\text{г}$.

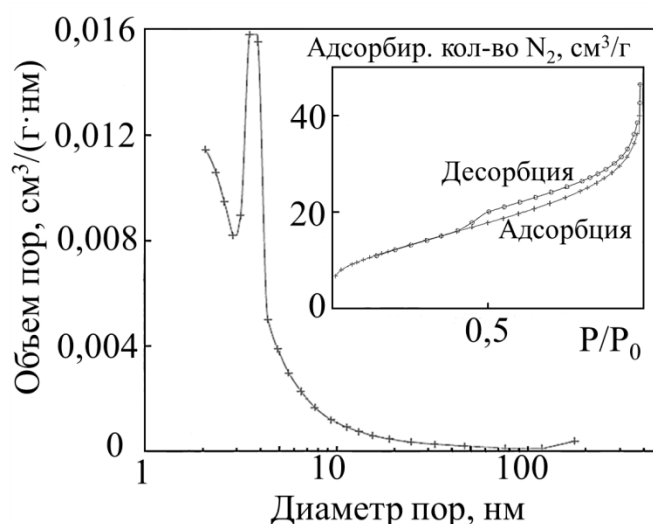


Рис. 65. Кривая распределения пор по размерам для наноструктурированного композитного порошка графен- CeO_2 , полученного из двух суспензий, и изотермы адсорбции-десорбции N_2 (вставка)

Сравнение результатов, полученных для нано- CeO_2 и композитного порошка графен- CeO_2 из двух суспензий, показывает, что при нанесении графена на кристаллиты CeO_2 характер пористости последнего практически не меняется, и распределение пор по размерам сохраняется, при этом форма петли гистерезиса изотерм адсорбции-десорбции N_2 практически не меняется (вставки на Рис. 49б и Рис. 65). В обоих случаях – это мезопористые системы с близкими размерами пор (4,5 и 4,7 нм) и не превышающей 3% (по объему) долей микропор. Однако в композитном порошке наблюдаемая удельная поверхность имеет на треть меньшую величину, что можно объяснить частичной блокировкой пор листами графена, непроницаемыми для «крупных» молекул азота.

На Рис. 66 представлена дифрактограмма композитного порошка графен- CeO_2 с содержанием графена 0,61 масс.%, кристаллическая структура которого соответствовала ГЦК решетке типа флюорита (карта ICDD [PDF #34-0394]). Средний размер кристаллитов (ОКР) CeO_2 в составе композита, по данным РФА, составляет 12,7 нм.

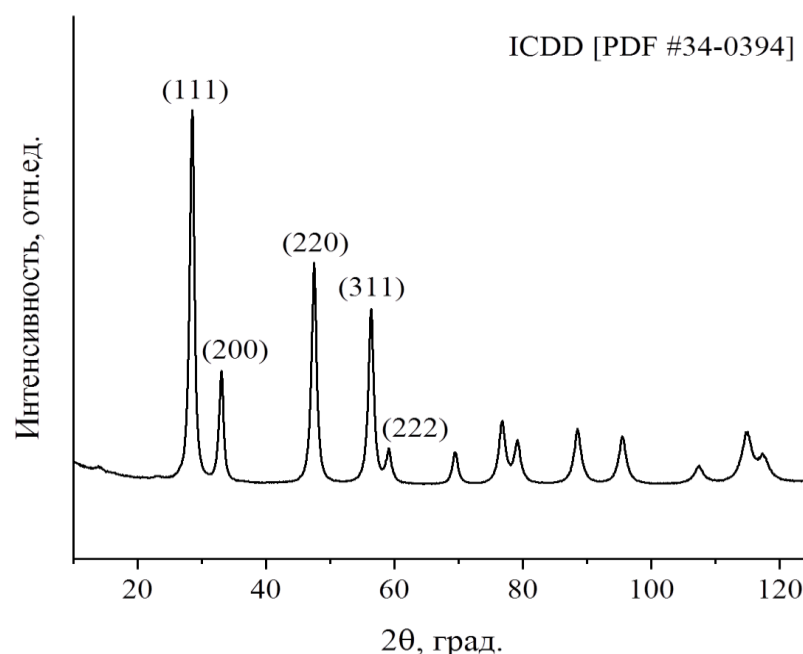


Рис. 66. Дифрактограмма порошка графен- CeO_2 , полученного из двух суспензий: нано- CeO_2 и графена

3.3.3 Возможные механизмы формирования наноструктурированных гибридных систем на основе графена и CeO_2 ^{1,2,3,4}

Исследование композитных порошков графен- CeO_2 с использованием комплекса инструментальных методов позволяет сделать предположения о механизме их формирования. Возможный механизм формирования гибрида из Се-содержащего золя и суспензии графена, стабилизированных ДДА, представлен на Рис. 67. Слева показана фиксация наночастиц Се-содержащего золя на листах графена. Места фиксации частиц золя разделены практически равными участками графена, как было показано методом ПЭМ (Рис. 57). Регулярность распределения

¹ Пономарев И.В., Трусова Е.А., Афзал А.М. Синтез наноструктурированного композита графен- CeO_2 с использованием додециламина // **Физика и химия обработки материалов**, 2022, 5, С. 53-62, К1 (БАК). DOI: 10.30791/0015-3214-2022-5-53-62. (RSCI)

² Trusova E.A., Ponomarev I.V., Shelekhov E.V. Effect of graphene sheets on the physicochemical properties of nanocrystallite ceria // **R. Soc. Open Sci.**, 2025, 12, 3, 241771, 16p., Q1, К1 (БАК). DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.241771>. (Scopus, WoS, РИНЦ, Белый список К1)

³ Артемова А.Д., Пономарев И.В., Трусова Е.А., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Роль листов графена в формировании гибридной структуры на основе нано- CeO_2 // **Успехи в химии и химической технологии**, 2023, 37, 9(271), С. 6-10. (РИНЦ)

⁴ Ivan Ponomarev, Elena Trusova. Synthesis of a Graphene-containing Composite by Deposition of Oxygen-free Graphene on Nanocrystallite CeO_2 // **Proceedings of the 16th Sino-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies**. November 6-9, 2023, Haikou, China. P. 37-41.

частиц золя по листу графена, по-видимому, обусловлена его зонной структурой [238]. По-видимому, $2p_z$ -орбитали графена взаимодействуют с положительно заряженными внешними слоями частиц золя. При термообработке на поверхности графена происходит золь→гель переход, дальнейшее повышение температуры приводит к формированию на месте гелевых «островков» центров кристаллизации CeO_2 . Разложение органо-неорганического комплекса, как правило, завершается при температуре 340-360°C. При дальнейшем нагревании и в ходе изотермической выдержки при 500°C в течение 1 ч формируются дискретные кристаллиты CeO_2 , которые практически регулярно распределены по графеновому листу с обеих сторон в местах фиксации частиц золя (Рис. 67, справа), что также подтверждается данными ПЭМВР, например, на Рис. 58.

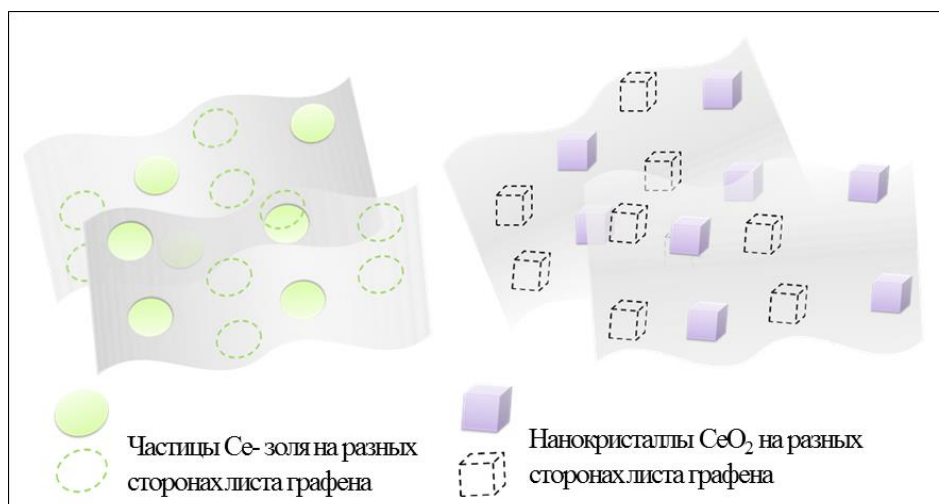


Рис. 67. Схемы формирования системы «графеновая суспензия – Се-содержащий золь» (слева) и гибрида, образовавшегося в результате кристаллизации CeO_2 на графеновых листах (справа)

На Рис. 68 представлена схема механизма формирования гибридной системы из Се-содержащего золя и суспензии графена. Механизм образования и стабилизации графеновых листов в суспензии представлен на Рис. 42 и описан в разделе 3.1. При соединении суспензии графена и Се-содержащего золя частицы последнего изолированно распределяются в пространстве между листами графена и на их поверхности, где в дальнейшем происходит золь→гель переход (Рис. 67 и 68). Графеновые листы удерживаются в образовавшемся смешанном геле

посредством взаимодействия удлинённых связей N-H при четвертичном атоме азота ДДА и sp^2 -электронов графена. В результате термообработки геля на заключительной стадии органо-неорганический комплекс разрушается, и процесс кристаллизации оксида происходит непосредственно на поверхности графена. Аналогично формируются гибриды из золя и суспензии, стабилизированных ДМОА.

При соединении двух суспензий: nano- CeO_2 и бескислородного графена, при интенсивном перемешивании листы графена, поддерживаемые молекулами стабилизатора (изопропанола), прикрепляются к кристаллитам CeO_2 или их агрегатам за счет кулоновского взаимодействия (Рис. 69). При последующей термообработке жидкая фаза (изопропанол, вода) удаляется, и формируются композитные агрегаты с практически равномерным распределением графеновых листов и кристаллитов CeO_2 в объеме материала, что было продемонстрировано выше данными ПЭМ (Рис. 63).

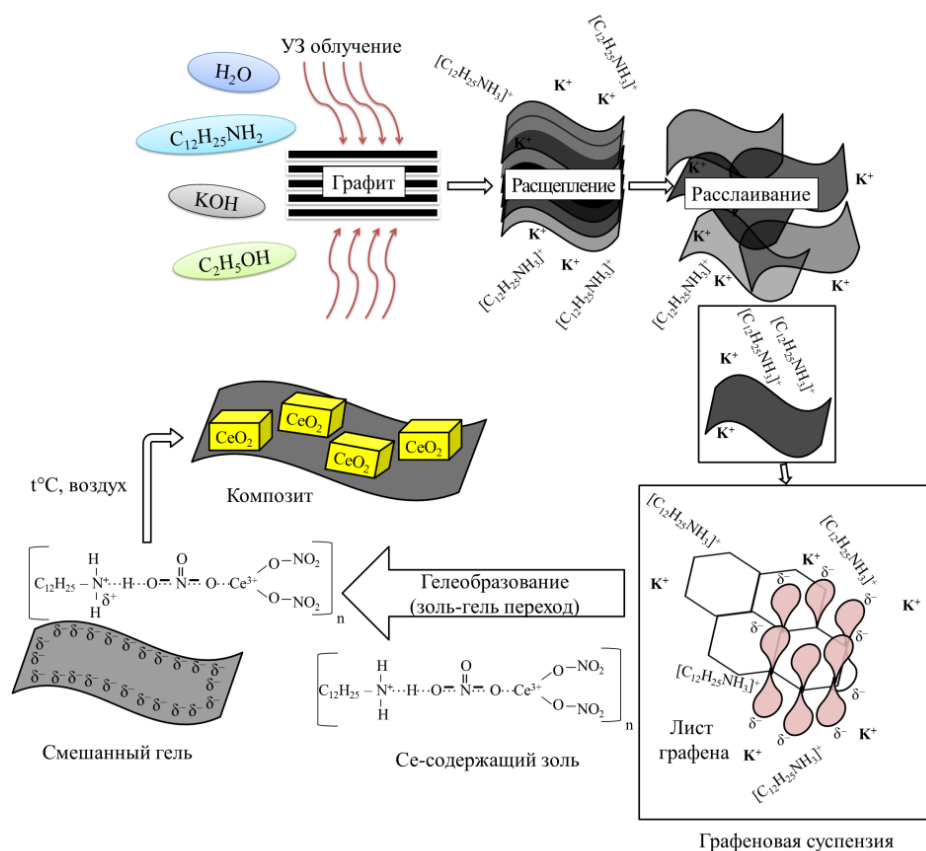


Рис. 68. Схема возможного механизма формирования гибрида графен- CeO_2 из Ce-содержащего золя и суспензии графена, стабилизированных ДДА

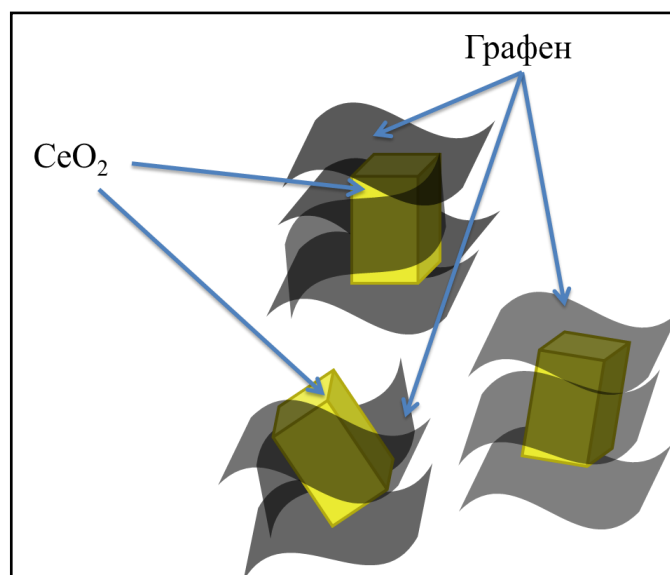


Рис. 69. Схема формирования гибрида из двух суспензий: nano-CeO₂ и графена

3.4 Особенности термического поведения нанокристаллического CeO₂ в гибридных системах с графеном^{1,2}

Для исследования термического поведения порошков графен-CeO₂ в зависимости от способа введения графена в nano-CeO₂: кристаллизация CeO₂ из Ce-содержащего золя на листах графена, стабилизированных ДМОА, или нанесение графена на окристаллизованный CeO₂ путем смешивания двух суспензий – проведено дилатометрическое исследование. Его результаты представлены на Рис. 70. Анализ кривой усадки чистого nano-CeO₂ на Рис. 70а свидетельствует о том, что это двухстадийный процесс: его начало приходится на 848°C, и при дальнейшем повышении температуры в области 1182°C наблюдается перелом кривой и, возможно, изменение механизма. По-видимому, это происходит в результате разупорядочивания поверхностных монослоев на гранях и ребрах кристаллитов CeO₂ в результате повышения температуры, подобно тому

¹ Trusova E.A., **Ponomarev I.V.**, Shelekhov E.V. Effect of graphene sheets on the physicochemical properties of nanocrystallite ceria // **R. Soc. Open Sci.**, 2025, 12, 3, 241771, 16p., Q1, K1 (BAK). DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.241771>. (Scopus, WoS, РИНЦ, Белый список К1)

² **Пономарев И.В.**, Трусова Е.А., Лысенков А.С., Румянцев Б.А. Особенности термического поведения нанокристаллического CeO₂ в присутствии бескислородного графена // **Перспективные материалы**, 2026, 6, С. 26-38, K1 (BAK). DOI: 10.30791/1028-978X-2026-6-26-38. (RSCI)

процессу, механизм которого был описан ранее [239]. Это состояние порошковой системы можно считать предшествующим спеканию.

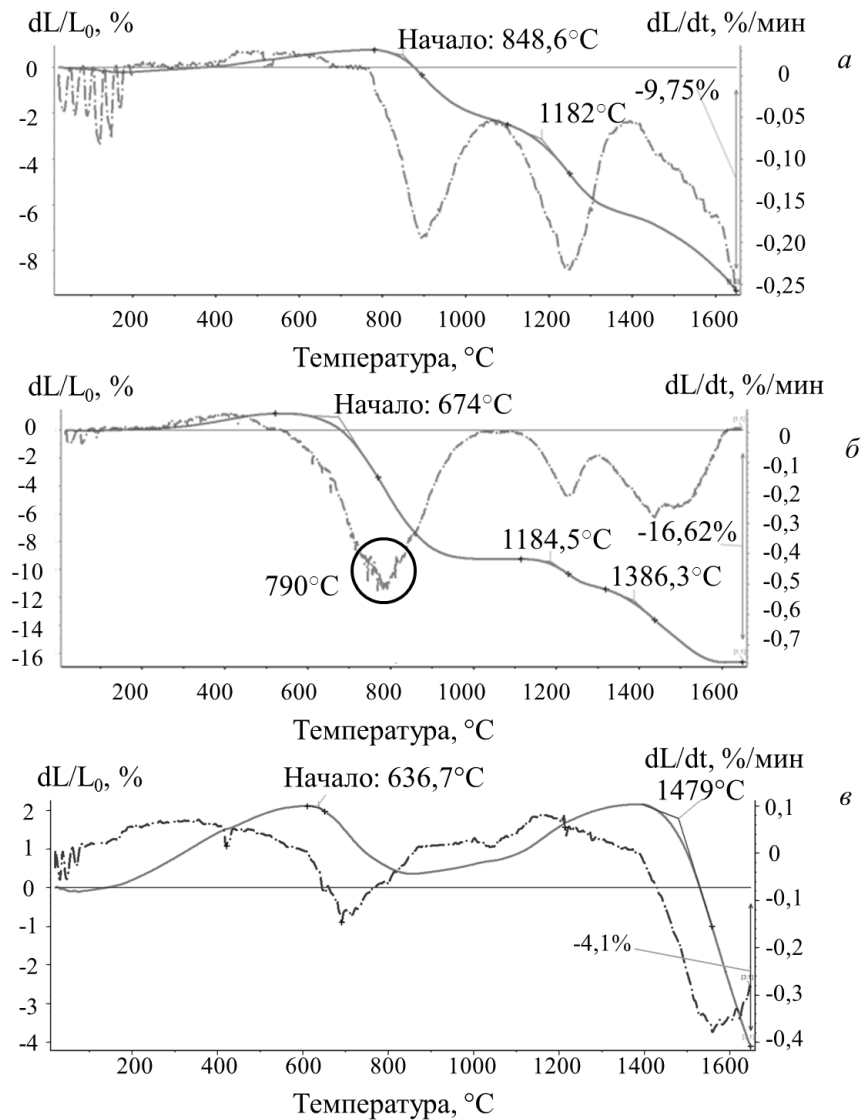


Рис. 70. Кривые усадки (сплошная) и скорости усадки (штрихпунктирная) для порошков нано- FeO_2 (*a*) и композитных порошков графен- FeO_2 , полученных из Се-золя и суспензии графена (*б*) и двух суспензий: графена и FeO_2 (*в*)

Максимальная усадка по завершении всего цикла приходилась на 1650°C и составляла 9,8% от начального линейного размера образца (Таблица 9). Анализ кривых усадки и скорости усадки для композитного порошка из Се-золя и суспензии графена (Рис. 70*б*), в котором доля графена составляет 0,5 масс.%, показывает, что уплотнение начинается в области 674°C, это на 175°C ниже по сравнению с соответствующей точкой для чистого нано- FeO_2 . Максимальная

скорость усадки наблюдается при 790°C. При дальнейшем повышении температуры кривая усадки выходит на плато, после чего наблюдается двухступенчатый участок, как и для порошка нано- CeO_2 , с перегибами в области 1185°C и 1386°C. В интервале температур 1600-1650°C кривая выходит на плато, и, в результате, максимальное значение усадки порошка во всем цикле составляет 16,62%, что в 1,7 раза больше, чем для нано- CeO_2 (Таблица 9). По-видимому, понижение температуры начала спекания композитного порошка по сравнению с нано- CeO_2 , вызванное уменьшением размера кристаллитов, «выросших» на листе графена, и повышением их дефектности, приводит к лучшему уплотнению порошка на начальном этапе. В области 790°C величина скорости усадки почти достигает 0,5 %/мин (Рис. 70б), что по абсолютной величине в ~2,5 раза больше того же показателя для нано- CeO_2 , равного около 0,2%/мин, в области 848-849°C (Рис. 70а).

Таблица 9. Результаты dilatометрического исследования порошков нано- CeO_2 и графен- CeO_2

Порошок	Термическое расширение на начальной стадии, %	Температура начала спекания, °C	Полная усадка, %	Максимальная скорость усадки, %/мин
Нано- CeO_2	0,5	848,6	9,75	0,25
Графен- CeO_2 (из Се-золя с ДМОА)	1,0	674,0	16,62	0,50
Графен- CeO_2 (из двух суспензий)	2,0	636,7	4,10	0,38

На Рис. 70в представлены результаты dilatометрического исследования композитного порошка, полученного смешиванием двух суспензий: бескислородного графена и нано- CeO_2 , в котором доля графена составляет 0,4 масс.%. В этом случае форма кривой усадки существенно отличается от рассмотренных выше (Рис. 70а и б): на начальном этапе наблюдается термическое расширение образца, достигающее почти 2%. К исходным линейным размерам

образец возвращается в области температур 636-637°C, когда начинается уплотнение слоя. Эта величина, также как и в случае предыдущего композитного порошка, более чем на 200°C ниже, чем для nano-CeO₂ (Рис. 70a). Подобно nano-CeO₂ уплотнение этого порошка протекает в две ярко выраженные стадии, первая начинается в области 100°C и характеризуется расширением образца с увеличением линейных размеров не менее чем на 2%. Вторая стадия начинается в области 1479°C, и на ней процесс уплотнения заметно развивается, при этом графики скорости и усадки носят практически линейный характер. На заключительном этапе процесс уплотнения заметно развивается, при этом графики скорости и усадки носят линейный характер. По завершении цикла усадка порошкового образца составляла 4,1%, что в 2 и 4 раза меньше, чем для nano-CeO₂ и аналога, полученного из Ce-содержащего золя, соответственно (Таблица 9). По-видимому, в последнем случае листы графена, равномерно распределенные в композитном порошке между кристаллитами CeO₂, препятствуют их уплотнению до тех пор, пока не потеряют свою упругость.

В [240] сообщалось о том, что в графене при температуре выше 600°C может происходить образование отдельных точечных дефектов, количество которых становится значительным при температурах выше 1000°C, причем многослойный графен более термически устойчив. Эти данные согласуются с нашими результатами: первый этап уплотнения после 636°C наблюдается при появлении отдельных точечных дефектов, это могут быть «Stone-Wale» (угловые искажения) или одиночные вакансии, которые появляются первыми при температурах выше 600°C. Второй этап уплотнения наблюдается после повторного термического расширения, когда при температуре выше 1000°C появляются двойные и мультиплетные дефекты вакансий. В этих условиях листы графена, по-видимому, частично утрачивают жесткость.

Таким образом, доказана определяющая роль способа введения графена в композитный порошок в формировании термического поведения nano-CeO₂, проявляющаяся в изменении кинетики уплотнения порошкового образца. Показано, что введение менее 1 масс.% бескислородного графена в нанопорошок

CeO_2 приводит к понижению температуры начала его спекания более чем на 210°C . Наибольшая усадка ($\sim 17\%$) наблюдается для образца, полученного из Се-содержащего золя, тогда как для образца, полученного из нанокристаллического CeO_2 , она не достигала 10% .

3.5 Модификация оксидами марганца наночастиц CeO_2 и графен- CeO_2 путем использования Мп-содержащих зольей^{1,2}

Бинарные системы $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$

На Рис. 71 представлена принципиальная схема синтеза бинарных наноструктурированных порошков $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$, включающая взаимодействие двух коллоидов: Мп-содержащего золя и суспензии нанокристаллического CeO_2 . Синтез проводили в пять этапов: приготовление исходного раствора соли марганца и золеобразование путем добавления в раствор соли стабилизатора золя МЭА; приготовление водной суспензии нано- CeO_2 , полученного из Се-содержащего золя, стабилизированного ДДА; соединение суспензии нано- CeO_2 и Мп-золя; упаривание смешанного коллоида до образования геля; термообработка геля в печи на воздухе при 500°C в течение 1 ч.

Было получено две серии образцов. Для синтеза первой использовали подкисленный азотной кислотой (рН 3-4) раствор соли марганца, мольное отношение Се:Мп = 4:1, термообработку первой серии проводили в течение 1 ч при 500°C (Рис. 30, график 1). Вторую серию получали без использования подкисления (рН 7-8), мольное отношение Се:Мп = 10:1, ее термообработку проводили в течение 1 ч при 500°C , используя при нагреве промежуточную изотерму в области 220°C (Рис. 30, график 2).

¹ Trusova E.A., Kirichenko A.N., Zagaynov I.V., **Ponomarev I.V.**, Afzal A.M. Effect of Oxygen-Free Graphene Sheets on the Rate of Surface Exchange Processes in the Composites Based on Transition Metal Oxides // **Energy Technology**, 2025, 2402155, 13p. Q2, K1 (BAK). DOI: 10.1002/ente.202402155. (Scopus, WoS, Белый список K2, РИНЦ)

² Климова М.А., **Пономарев И.В.**, Трусова Е.А., Вартанян М.А. Роль графена в формировании каталитической активности Мп-Се-оксидного композита в окислении СО // **Успехи в химии и химической технологии**, 2023, 37, 5(267), С. 53-56. (РИНЦ)

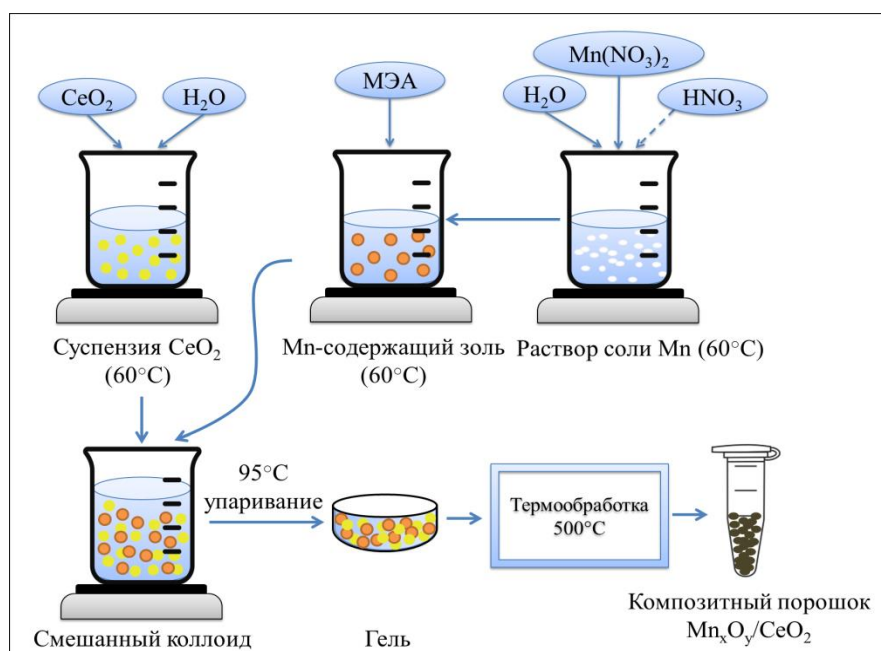


Рис. 71. Схема синтеза бинарных композитных порошков $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$

По данным рентгеновской дифракции, представленным на Рис. 72 и в Таблице 10, в образце порошков первой серии, полученной в кислой среде, Mn-содержащая фаза была представлена двумя оксидами: Mn_2O_3 и шпинелью Mn_3O_4 ($\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$) в массовом соотношении 1:2 и со средними размерами кристаллитов 12,5 и 18,0 нм соответственно. Во второй серии Mn-содержащая фаза была представлена только шпинелью Mn_3O_4 со средним размером кристаллитов 30 нм. В обоих случаях размеры кристаллитов CeO_2 , на который наносили оксиды марганца, не превышали 14 нм.

По данным ПЭМВР, представленным на Рис. 73, бинарные системы первой серии состояли из агломератов с размерами до 100 нм. В структуре порошка наблюдаются наночастицы разных типов (Рис. 73а-в): отчетливо видны кристаллиты CeO_2 (зеленый овал) и Mn_xO_y (красный овал). По данным SAED, рефлексы соответствуют CeO_2 и двум различным оксидам марганца (Рис. 73г).

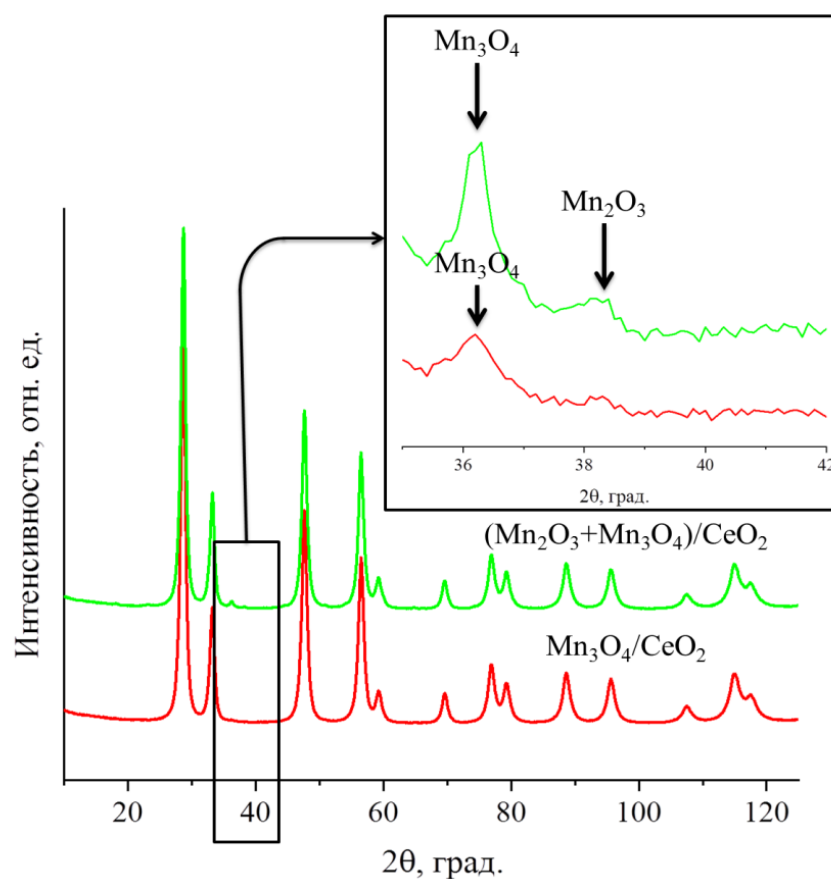


Рис. 72. Данные рентгеновской дифракции для бинарных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$. Результаты для образца из серии, полученной с подкислением раствора соли марганца (зеленая линия) и без подкисления (красная линия)

Таблица 10. Данные рентгеновской дифракции для двух бинарных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$

Порошок	Фазовый состав	Содержание, масс.%	$\bar{d}_{\text{ОКР}}$, нм	Доля Mn_3O_4 в Mn_xO_y , мол.%
$(\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4)/\text{CeO}_2$	CeO_2 Куб. (cF12)	90,8	13,4	27
	Mn_2O_3 Куб. (cI80)	6,0	12,5	
	Mn_3O_4 Тетраг. (tI28)	3,2	18,0	
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$	CeO_2 Куб. (cF12)	98,5	11,4	100
	Mn_3O_4 Тетраг. (tI28)	1,5	30	

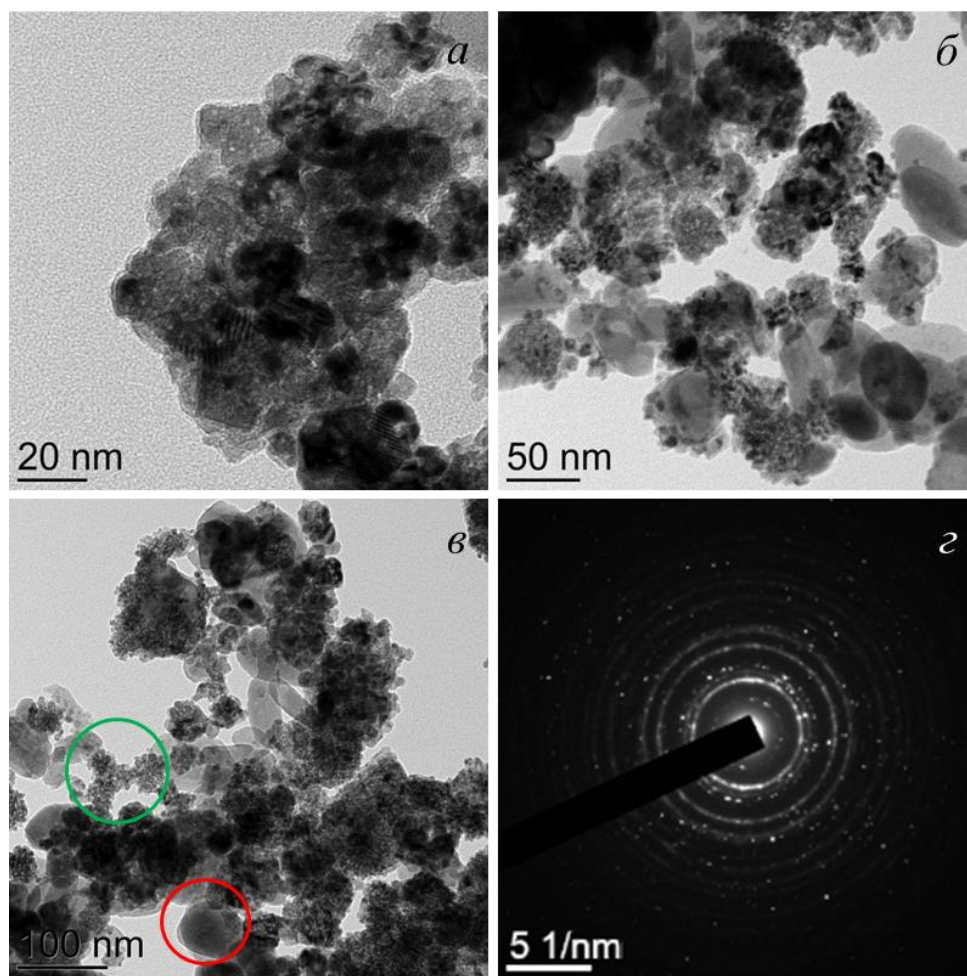


Рис. 73. Данные ПЭМВР для бинарной системы первой серии (pH 3-4) $(\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4)/\text{CeO}_2$ (а-в) и SAED (г) (JEM-2100)

По данным адсорбции-десорбции N_2 , величина удельной поверхности бинарной системы первой серии (pH 3-4) $(\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4)/\text{CeO}_2$ составляла $40 \text{ м}^2/\text{г}$. Распределение пор по размеру свидетельствует о практически полностью мезопористой (мономодальной) системе со средним размером пор 5,7 нм (Рис. 74). Вид петли гистерезиса соответствовал IV типу (Рис. 74, вставка).

Данные ПЭМВР для бинарных систем второй серии (pH 7-8) приведены на Рис. 75. Они подтверждают, что в структуре порошка наблюдаются кристаллические решетки двух видов (Рис. 75а), которые, по данным SAED, соответствуют Mn_3O_4 и CeO_2 (Рис. 75б). На укрупненном фрагменте, приведенном на Рис. 75в, выделенные кристаллиты (области 1 и 2) проанализированы с использованием EDS анализа и идентифицированы как Mn-содержащие частицы (Рис. 75г). На выделенном фрагменте на Рис. 75д аналогичным образом

проанализированы скопления более мелких кристаллитов (области 3 и 4), и, по данным EDS анализа, это Ce-содержащие частицы (Рис. 75e).

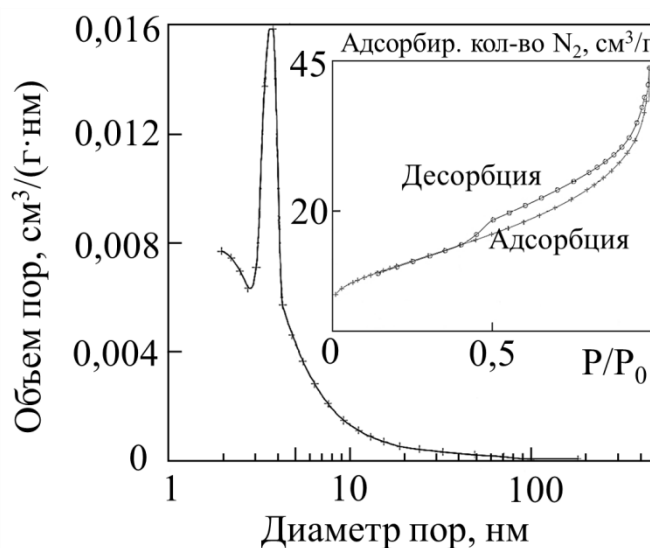


Рис. 74. Кривая распределения пор по размерам для бинарной системы $(\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4)/\text{CeO}_2$ и изотермы адсорбции-десорбции N_2 (вставка)

По-видимому, во время образования бинарной системы нанокристаллы CeO_2 размером 11-13 нм закреплялись на поверхности более крупных частиц Mn-содержащего золя. Как известно, форма нанокристаллов с размерами, близкими к 10 нм, значительно искажается; в результате на поверхности кристаллитов CeO_2 присутствует большое количество терминального кислорода с удлинёнными связями, которые являются центрами взаимодействия с частицами Mn-содержащего золя.

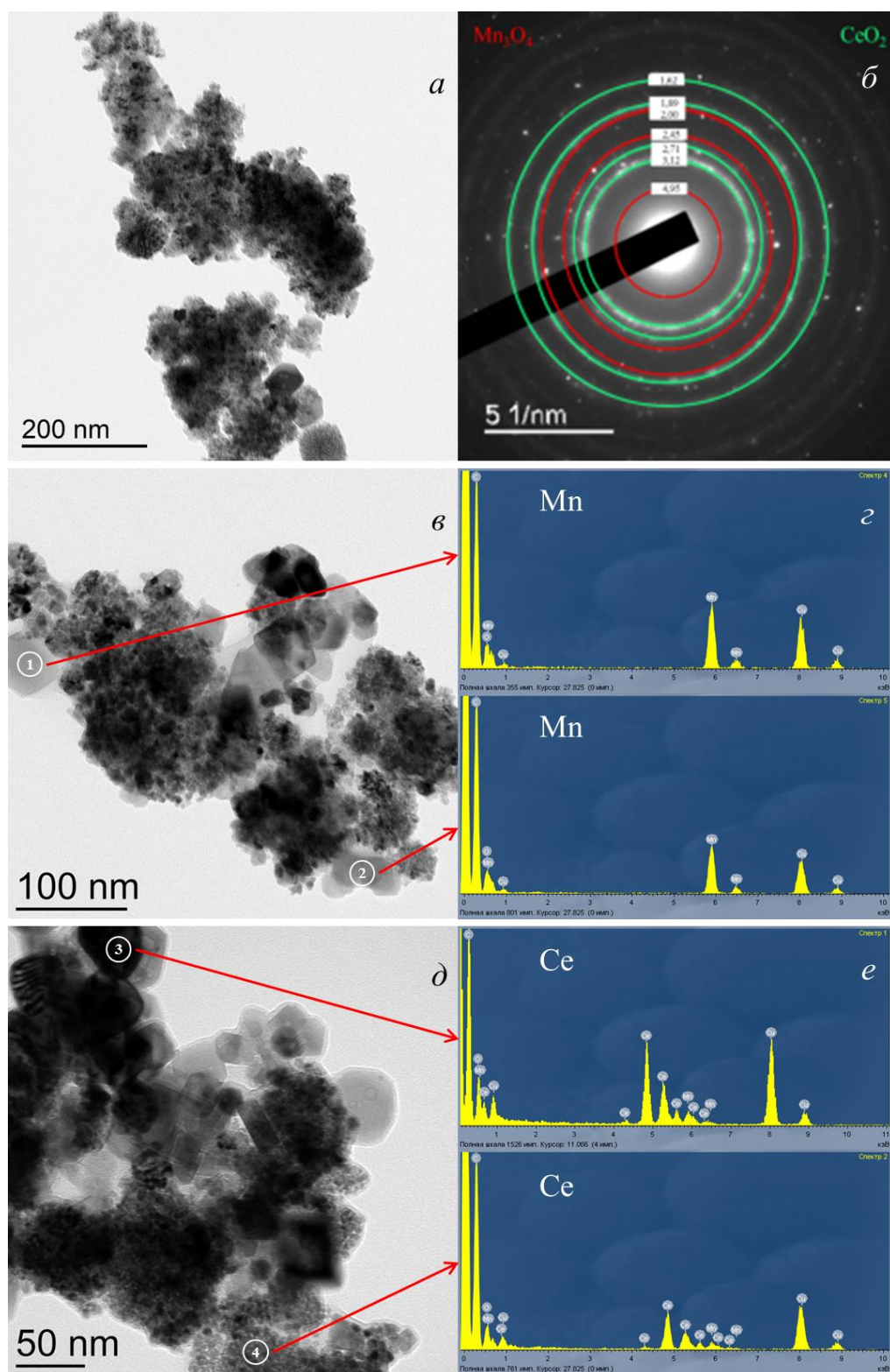


Рис. 75. Данные ПЭМВР для образца композитного порошка второй серии (рН 7-8): общий вид образца (а), данные SAED с идентификацией фаз (б), увеличенный фрагмент (в) и данные EDS анализа по идентификации Mn-содержащих частиц (г), увеличенный фрагмент (д) и данные EDS анализа по идентификации Ce-содержащих частиц (е) (JEM-2100)

Тройные системы $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$

На Рис. 76 представлена схема получения тройных композитных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$, состоящая из нескольких этапов: синтез наноструктурированного гибридного порошка графен- CeO_2 с различным содержанием графена из двух суспензий, графена и нано- CeO_2 ; приготовление подкисленного HNO_3 (pH 3-4) раствора соли марганца; золеобразование путем добавления в раствор соли стабилизатора золя МЭА; соединение водной суспензии порошка графен- CeO_2 и Mn-золя; упаривание смешанного коллоида до образования геля; термообработка композитного геля в печи на воздухе при 500°C в течение 1 ч.

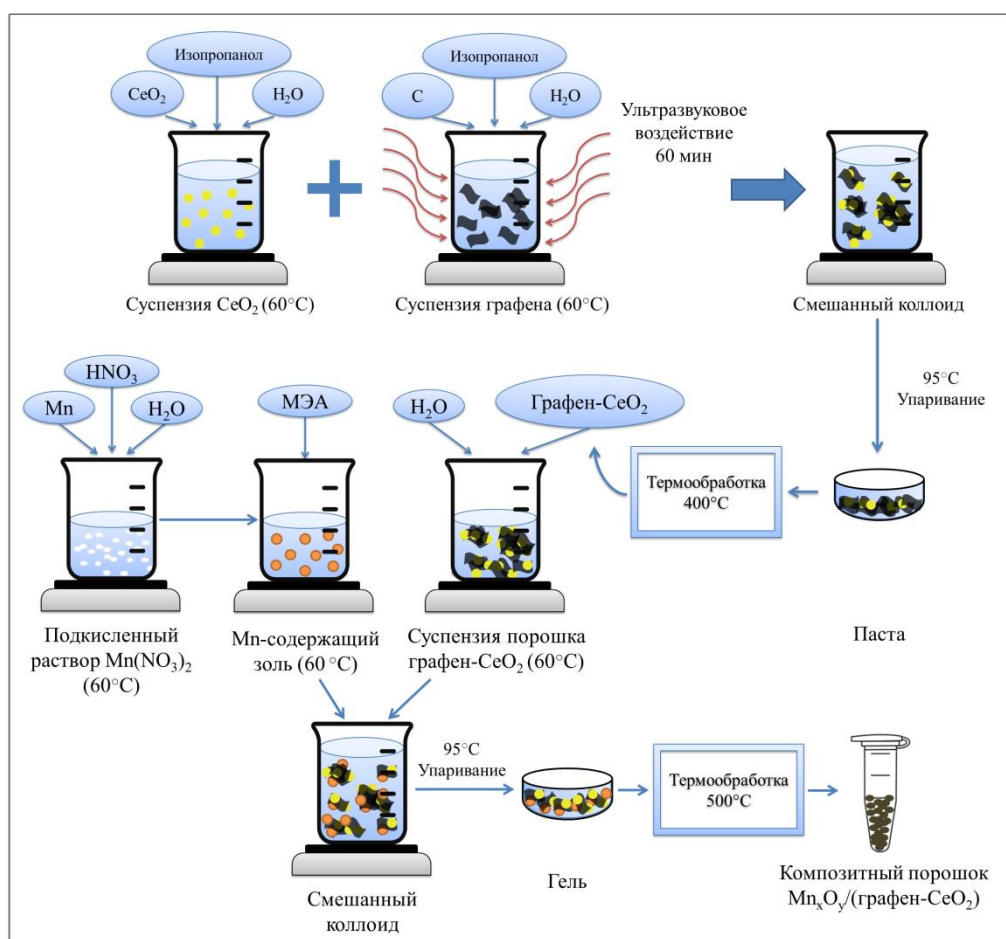


Рис. 76. Схема синтеза тройных композитных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$

Результаты исследования синтезированного порошка $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$ (содержание углерода – 0,61 масс.%) методом ПЭМВР, представленные на Рис. 77, показали, что нанокристаллы оксидов марганца и церия находятся в

непосредственном контакте не только с бескислородным графеном, но и друг с другом (Рис. 77б). Это выгодно отличает полученную структуру от ранее синтезированных порошков на основе оксидов Mn и Ce и ОГ/БОГ, где не был достигнут контакт между всеми частицами, например Рис. 26 [183]. На картине SAED (Рис. 77, вставка) отчетливо видны рефлексy, соответствующие графену (выделены овалом).

На Рис. 78 (справа) показаны результаты EDS анализа областей образца Mn_xO_y /(графен- CeO_2), выделенных на Рис. 78 (слева). EDS анализ области 1 позволяет идентифицировать кристаллиты оксида марганца поверх кристаллитов оксида церия. Результат анализа области 2 соответствует кристаллитам оксида церия, расположенным поверх кристаллитов оксида марганца. Область 3 содержит кристаллиты как оксидов церия, так и марганца.

В тройном гибриде, полученном осаждением золя марганца на композитный порошок графен- CeO_2 (содержание углерода – 0,61 масс.%), Mn-содержащая фаза, по данным рентгеновской дифракции (Рис. 79), была представлена шпинелью Mn_3O_4 с объемно-центрированной кристаллической решеткой (тетрагональная сингония) со средним размером кристаллитов 12,1 нм. Сравнительный анализ полученных результатов для порошков бинарных систем первой серии (pH 3-4) и порошков тройных систем позволяет сделать следующие выводы: марганец в бинарной системе присутствует в двух зарядовых состояниях, $2+$ и $3+$, при их атомном соотношении 1:3, т.е. около 75% марганца переходит в состояние с более высокой степенью окисления. В случае тройной системы атомное отношение Mn^{2+}/Mn^{3+} равно 1/2, т.е. в присутствии графена понижается вероятность повышения степени окисления марганца в композите.

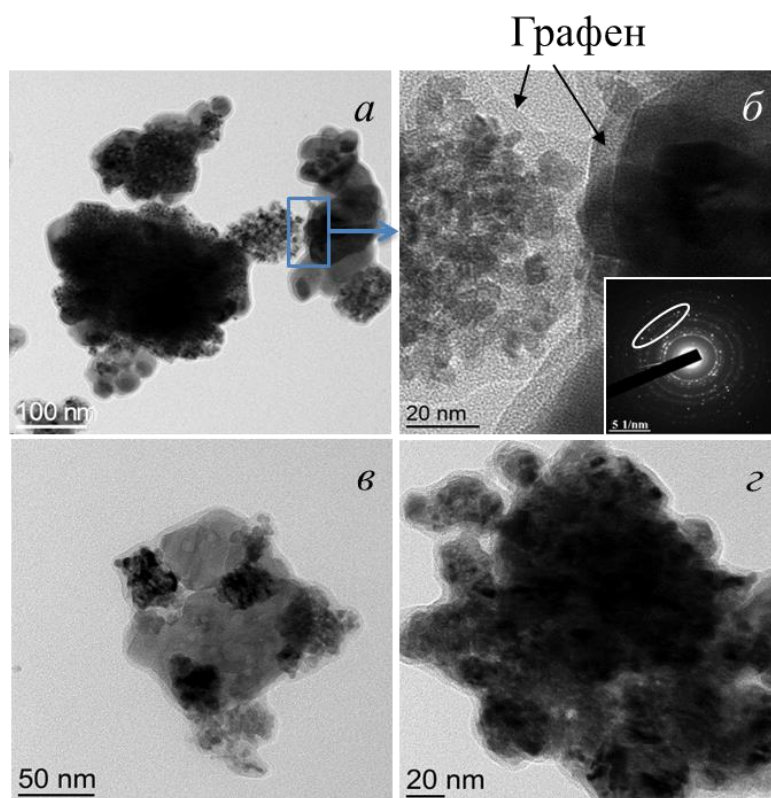


Рис. 77. Данные ПЭМВР для тройного наноструктурированного композитного порошка $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$; SAED во вставке (JEM-2100)

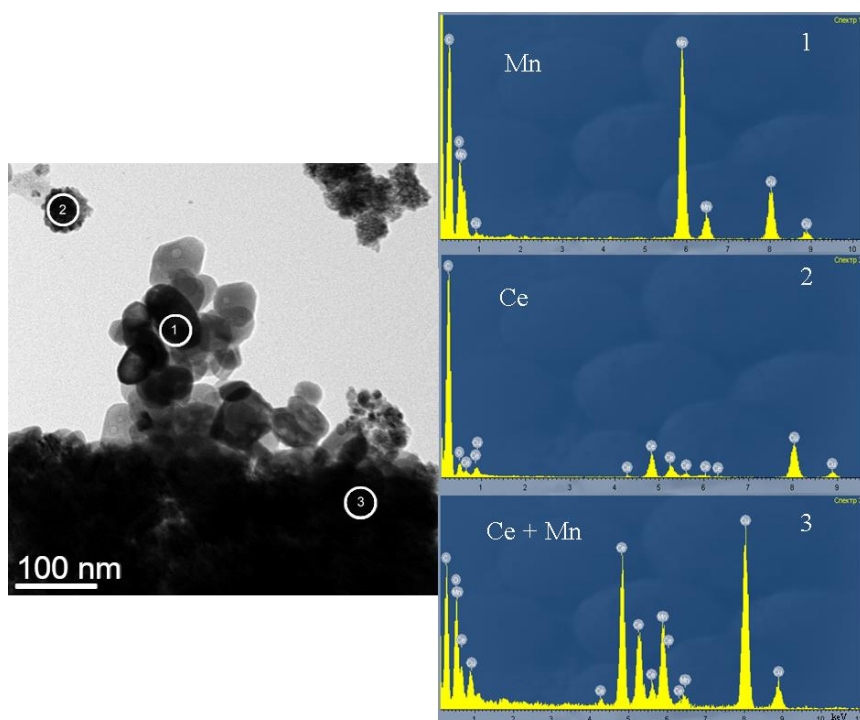


Рис. 78. Данные ПЭМВР для тройного наноструктурированного порошка $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$: общий вид образца (слева) и данные EDS анализа для областей образца, выделенных цифрами (справа) (JEM-2100)

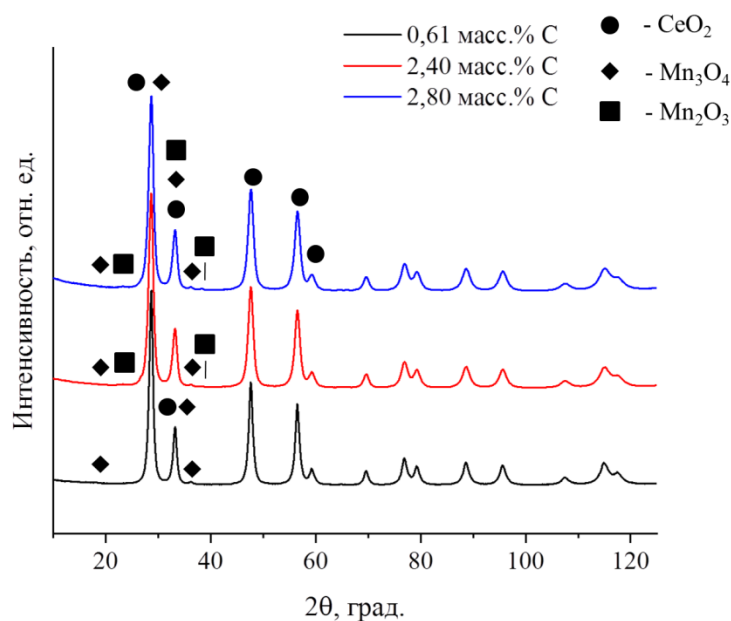


Рис. 79. Данные рентгеновской дифракции для тройных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен-CeO}_2)$ с различным содержанием углерода

При кристаллизации оксидов марганца на наноструктурированных композитных порошках графен- CeO_2 установлено, что доля присутствующего графена влияет на фазовый состав Mn_xO_y (Рис. 80). Анализ Таблицы 11 показывает, что при содержании графена в исходном композитном порошке 0,61 масс.% оксид марганца кристаллизуется только в виде шпинели Mn_3O_4 . При повышении содержания графена на поверхности CeO_2 до 2,4 и 2,8 масс.% ее доля в тройном композите понижалась до 41 и 33 мол.% соответственно. По-видимому, листы графена способствовали более интенсивному окислению ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} , ускоряя транспорт электронов между CeO_2 и частицами Mn-содержащего золя.

Согласно данным адсорбции-десорбции N_2 величина удельной поверхности тройного композита $\text{Mn}_3\text{O}_4/(\text{графен-CeO}_2)$ (содержание углерода – 0,61 масс.%) составляла $33 \text{ м}^2/\text{г}$. Распределение пор по размеру свидетельствует о практически полностью мезопористой системе со средним размером пор 6,3 нм (Рис. 81). Вид петли гистерезиса соответствовал IV типу (Рис. 81, вставка).

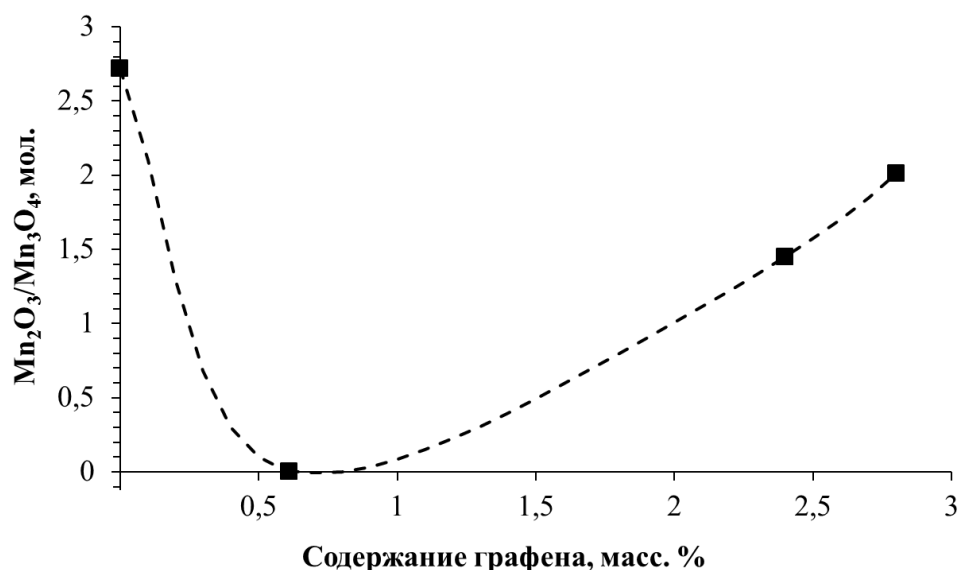


Рис. 80. Зависимость мольного отношения $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ от содержания в тройной системе графена по данным рентгеновской дифракции

Таблица 11. Данные рентгеновской дифракции для синтезированных тройных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$ с различным содержанием графена

Содержание углерода в исходном гибриде графен- CeO_2 , масс. %	Фазовый состав	Содержание масс. %	$\bar{d}_{\text{ОКР}}$, нм	Доля Mn_3O_4 в Mn_xO_y мол. %
0,61	CeO_2 Куб. (cF12)	94,0	13,1	100
	Mn_3O_4 Тетрагон. (tI28)	6,0	12,1	
2,40	CeO_2 Куб.(cF12)	94,0	11,2	41
	Mn_2O_3 Куб. (cI80)	3,0	30	
	Mn_3O_4 Тетрагон. (tI28)	3,0	30	
2,80	CeO_2 Куб. (cF12)	92,6	10,7	33
	Mn_2O_3 Куб. (cI80)	4,3	30	
	Mn_3O_4 Тетрагон. (tI28)	3,1	30	

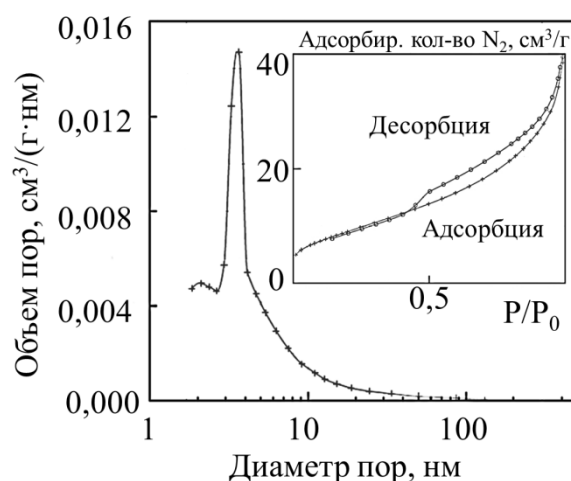


Рис. 81. Кривая распределения пор по размерам для порошка тройного гибрида $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$ и изотермы адсорбции-десорбции N_2 (вставка)

3.6 Влияние графена на скорость обменных процессов в системах на основе CeO_2 ¹

В продолжение исследований характера взаимодействий в тройных системах с участием листов бескислородного графена было проведено сравнение каталитической активности в окислении CO кислородом воздуха синтезированных порошков нано- CeO_2 , графен- CeO_2 , $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ и $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$. Выбор модельной реакции обусловлен тем, что она позволяет сравнить скорости обменных электронных процессов на поверхности композитных систем с графеном и без него.

На Рис. 82 показаны кривые конверсии CO в диапазоне температур 30–580°C и величины кажущейся энергии активации реакции окисления CO (таблица во вставке) на синтезированных порошках. Как можно видеть, кажущаяся энергия активации для композитного порошка графен- CeO_2 , полученного из суспензии графена и Ce -содержащего золя, стабилизированного ДДА, отличается от энергии активации для чистого нано- CeO_2 , полученного из того же Ce -золя. При температурах ниже 350°C активность модифицированного графеном CeO_2 в

¹ Trusova E.A., Kirichenko A.N., Zagaynov I.V., **Ponomarev I.V.**, Afzal A.M. Effect of Oxygen-Free Graphene Sheets on the Rate of Surface Exchange Processes in the Composites Based on Transition Metal Oxides // **Energy Technology**, 2025, 2402155, 13p. Q2, K1 (BAK). DOI: 10.1002/ente.202402155. (Scopus, WoS, Белый список K2, РИНЦ)

несколько раз ниже, чем у чистого оксида; в диапазоне температур 350-430°C разница в активности уменьшается с повышением температуры. При температурах выше 430°C зависимости меняются на противоположные, кривая конверсии СО становится более крутой. В результате, на графенсодержащем порошке полная конверсия СО наблюдается при температуре 513°C, что на 67°C ниже температуры полной конверсии СО на чистом nano-CeO₂ (Таблица 12).

Композитный порошок графен-CeO₂, полученный в результате взаимодействия двух суспензий, nano-CeO₂ и графена, также отличается по активности от обоих описанных выше. При температурах ниже 270°C конверсия СО на нем в несколько раз ниже, чем на чистом nano-CeO₂, и в этой области она практически не отличается от конверсии СО для композитного порошка, синтезированного из Се-содержащего золя. Однако при дальнейшем повышении температуры кривая проходит почти параллельно кривой для порошка, полученного из Се-золя, достигая 100%-ой конверсии при температуре 485°C, т.е. на 95°C ниже, чем для чистого nano-CeO₂ (Таблица 12). По-видимому, графен на поверхности наночастиц CeO₂ увеличивает подвижность терминальных атомов кислорода, и это происходит особенно интенсивно при температурах выше 300°C.

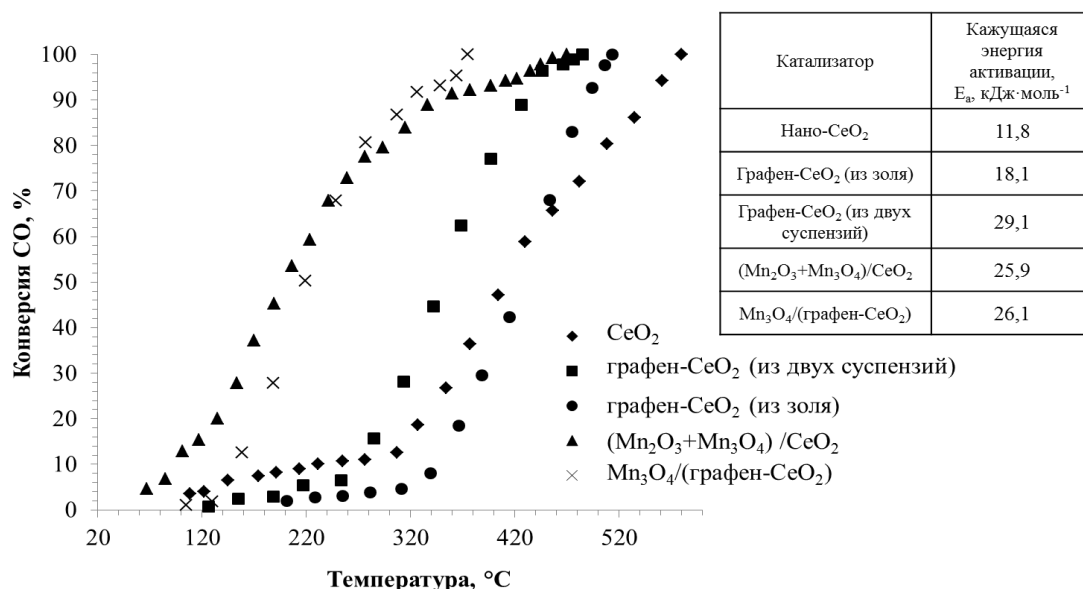


Рис. 82. Кривые конверсии СО в окислении кислородом воздуха на разработанных композитных порошках и величины кажущейся энергии активации реакции на них (вставка)

Таблица 12. Температуры 50-, 75-, 90- и 100%-конверсии СО в окислении на разработанных наноструктурированных композитных порошках

Композитный порошок	Конверсия СО, %			
	50	75	90	100
	Температура, °С			
Нано- CeO_2	410	491	548	580
Графен- CeO_2 (из Се-золя с ДДА) С – 0,9 масс.%	426	463	488	513
Графен- CeO_2 (из двух суспензий) С – 1,0 масс.%	350	393	429	485
$(\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4)/\text{CeO}_2$	199	267	345	470
$\text{Mn}_3\text{O}_4/(\text{графен-}\text{CeO}_2)$ С – 0,61 масс.%	218	264	320	375

Эффект присутствия листов графена также проявляется при модифицировании композитов графен- CeO_2 оксидами марганца Mn_xO_y . Конверсия СО на бинарной системе состава $(\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4)/\text{CeO}_2$ при 120°С достигает 15% (Рис. 82), тогда как в случае графенсодержащего аналога $\text{Mn}_3\text{O}_4/(\text{графен-}\text{CeO}_2)$ при этой температуре конверсия, заметная в условиях эксперимента, не превышает 2%. Однако резкий перегиб кривой конверсии СО для порошка $\text{Mn}_3\text{O}_4/(\text{графен-}\text{CeO}_2)$ происходит в диапазоне температур 125-130°С, и при дальнейшем повышении температуры кривая становится более крутой и проходит почти параллельно кривой для бинарной системы, но со сдвигом на 130°С в сторону более низких температур. В результате, полная конверсия СО на графенсодержащем катализаторе на основе оксидов церия и марганца наблюдалась при температуре 375°С, что на 95°С ниже, чем на аналоге без графена (Таблица 12). Таким образом, анализ Рис. 82 показывает, что графен в составе композитных порошков приводит к повышению активности катализатора на 10-90% по сравнению с аналогами, не содержащими графен; этот эффект особенно ярко проявляется при температурах выше 360°С.

Каталитические свойства композитных систем на основе бескислородного графена и CeO_2 были сопоставлены со свойствами чистого оксида. Выше, на Рис. 56, и ранее в [241] показано, что полученные порошки являются ван-дер-

ваальсовыми системами, т.е. в них отсутствует химическое взаимодействие между графеном и CeO_2 , и это позволяет сохранить уникальные электронные свойства графена. Следует отметить, что активность Се-оксидных катализаторов в окислении СО возрастает, если их поверхность модифицирована листами графена (~1 масс.%). Причиной этого явления может быть взаимодействие терминального кислорода CeO_2 с sp^2 -электронной системой графена, и интенсивность этого взаимодействия возрастает при нагревании. Согласно методу валентных схем, связи в поверхностном монослое нанокристаллического CeO_2 могут быть представлены как участвующие в следующем обратимом процессе: $[\text{OSe}]^{2+}\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{O}^{2-}[\text{CeO}]^{2+}$ [242]. Повышение температуры вызывает удлинение терминальных связей $\text{Ce}=\text{O}$, в то время как взаимодействие с sp^2 -электронной системой графена, выражающееся во взаимном отталкивании, способствует их ослаблению. Облегчение разрыва связи $\text{Ce}=\text{O}$ ускоряет появление дефектов в виде Ce^{3+} и, соответственно, их последующее заживление. Таким образом, присутствие графена приводит к интенсификации поверхностных окислительно-восстановительных процессов за счет ускорения обменных взаимодействий.

В Таблицу 13 сведены данные по адсорбции-десорбции N_2 для синтезированных порошков. По-видимому, введение графена в наноструктурированные порошки оксидов металлов (в том числе бинарных систем) приводит к заметному уменьшению удельной поверхности, несмотря на увеличение дисперсности CeO_2 и наличие кристаллитов оксидов марганца аналогичных размеров. Наблюдаемое явление можно объяснить блокировкой пористой поверхности оксидов металлов листами графена, непроницаемыми для «крупных» молекул N_2 .

Тестирование композитных систем в окислении СО показало, что, несмотря на наблюдаемое уменьшение удельной поверхности, активность систем с графеном выше, чем у безграфеновых аналогов. По-видимому, листы графена модифицируют реакционные центры и повышают подвижность терминальных атомов кислорода оксида металла, что приводит к ускорению образования кислородных вакансий и их заживления. Анализ Таблицы 13 подтверждает более

раннее предположение о том, что кристаллизация оксидов металлов на поверхности графена происходит под контролем последнего. В результате кристаллиты CeO_2 как бы погружаются в графеновый лист, что уменьшает доступ к ним молекул N_2 при анализе поверхности методом адсорбции-десорбции.

Химические особенности структуры композитных порошков $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ и $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$, полученных для каталитических испытаний, были изучены с помощью КРС спектроскопии (Рис. 83). Порошки $(\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Mn}_3\text{O}_4)/\text{CeO}_2$ и $\text{Mn}_3\text{O}_4/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$, синтезированные в одинаковых условиях с той разницей, что первый из них был получен путем кристаллизации Mn_xO_y из Mn-золя на нано- CeO_2 , а второй – на модифицированном графеном нано- CeO_2 .

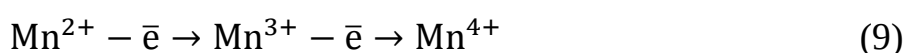
Таблица 13. Удельная поверхность и размеры кристаллитов разработанных композитных порошков (по данным рентгеновской дифракции и адсорбции-десорбции N_2)

Порошок	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\bar{d}_{\text{ОКР}}, \text{ нм}$
CeO_2	68	13,1
Графен- CeO_2 (из двух суспензий)	45	13,1
Графен- CeO_2 (из Ce-золя с ДДА)	30	12,9
$(\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Mn}_3\text{O}_4)/\text{CeO}_2$	40	$\text{Mn}_2\text{O}_3 - 12,5; \text{Mn}_3\text{O}_4 - 18,0; \text{CeO}_2 - 13,4$
$\text{Mn}_3\text{O}_4/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$	33	$\text{Mn}_3\text{O}_4 - 12,1; \text{CeO}_2 - 13,1$

КРС спектры были получены с использованием лазера с длиной волны 405 нм. Во всех представленных КРС спектрах в полосе при 464 см^{-1} преобладает трижды вырожденная мода F_{2g} [229], связанная с колебаниями четырех атомов кислорода вокруг катиона церия Ce^{4+} [230]. Полоса при 464 см^{-1} чувствительна к изменению размера частиц CeO_2 : с уменьшением размера кристаллитов наблюдается уширение этой линии и снижение ее симметрии [231]. Также в спектрах присутствуют более слабые полосы при 260, 596, 640, 830 и 1174 см^{-1} , которые не наблюдаются в спектре монокристаллического CeO_2 . Слабая полоса

при 260 см^{-1} относится к поперечному оптическому (ТО) фонону (Рис. 83), который запрещен в спектрах идеального кристалла CeO_2 , но становится активным при возникновении дефектов в кристаллической решетке, вызванных появлением катионов Ce^{3+} [233]. Полоса при $596\text{--}620\text{ см}^{-1}$ связана с появлением катиона Ce^{3+} в структуре CeO_2 . Эта полоса состоит из двух компонентов: полосы D1 при 596 см^{-1} , относящейся к кислородным вакансиям, и полосы D2 при 610 см^{-1} , связанной с появлением катионов Ce^{3+} в структуре CeO_2 [234, 235].

В КРС-спектрах образцов, содержащих оксиды марганца, появляется полоса при 640 см^{-1} , связанная с колебаниями симметрии A_g в $\alpha\text{-MnO}_2$ (колеблющаяся мода октаэдров MnO_6) [243, 244]. Интенсивность этой полосы в спектре тройной системы значительно отличается от интенсивности в спектре бинарной, не содержащей графена. В то же время, согласно данным рентгеновской дифракции, фаза с общей формулой MnO_2 отсутствует в обоих композитах. Следовательно, полоса в области 640 см^{-1} может относиться только к двумерной структуре, которая, по-видимому, является границей раздела между оксидами церия и марганца и становится более выраженной при введении в систему графена. Роль последнего заключается в интенсификации формирования дефектов типа Ce^{3+} , которые, в свою очередь, способствуют образованию ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в результате сопряженных реакций (9) и (10):



Как показано выше, дефекты на поверхности нано- CeO_2 в виде Ce^{3+} в сочетании с промотирующим эффектом графена (C_{sp}^2) ускоряют окисление CO, вероятно, увеличивая вклад механизма Марса–ван Кревелена за счет активации кислорода в точках контакта всех трех компонентов системы: графена и оксидов церия и марганца [245].

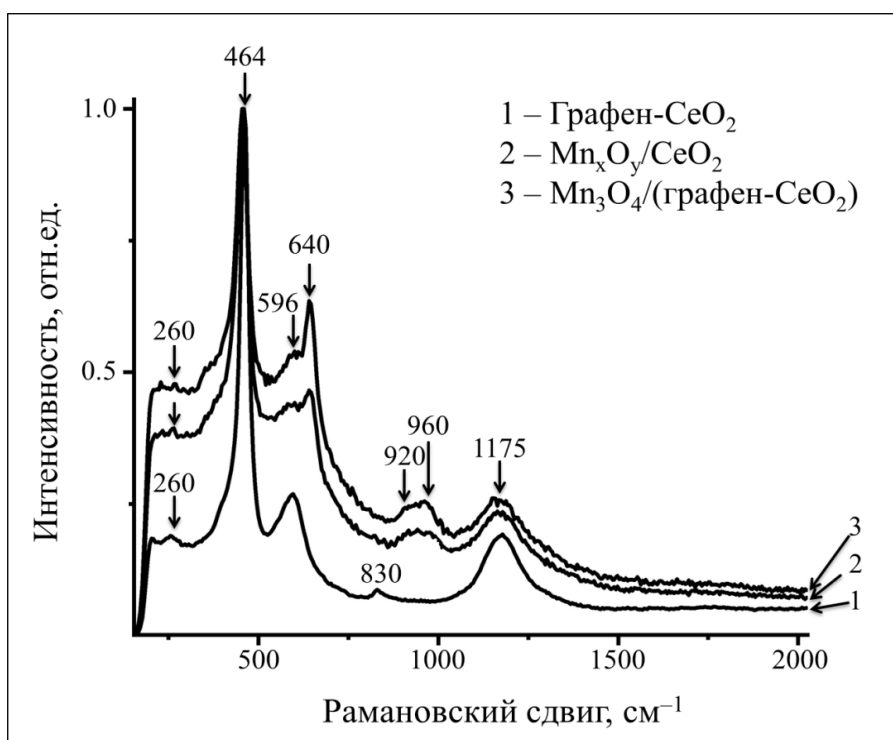


Рис. 83. КРС спектры разработанных гибридных систем

Согласно механизму Марса–ван Кревелена, молекула СО из газовой фазы адсорбируется на поверхности катализатора путем взаимодействия с терминальным атомом кислорода (Рис. 84). В результате этого взаимодействия образуется молекула СО₂, которая покидает поверхность катализатора, оставляя на ней кислородную вакансию (□). Возникший дефект кристаллической решетки оксида металла залечивается в результате диссоциативной адсорбции молекулы кислорода из газовой фазы, и цикл замыкается. Наблюдаемую повышенную каталитическую активность тройных систем можно объяснить присутствием листов бескислородного графена, которые находятся в непосредственном взаимодействии с обоими оксидами металлов, что подтверждено данными ПЭМВР (Рис. 77 и 78). Это проявляется в удлинении и, значит, в ослаблении терминальных связей Me=O. Присутствующая в гибридной структуре sp²-электронная система бескислородного графена также облегчает электронные переходы между ионами Mn^{2/3/4+} и Ce^{3/4+} (схемы 9 и 10).

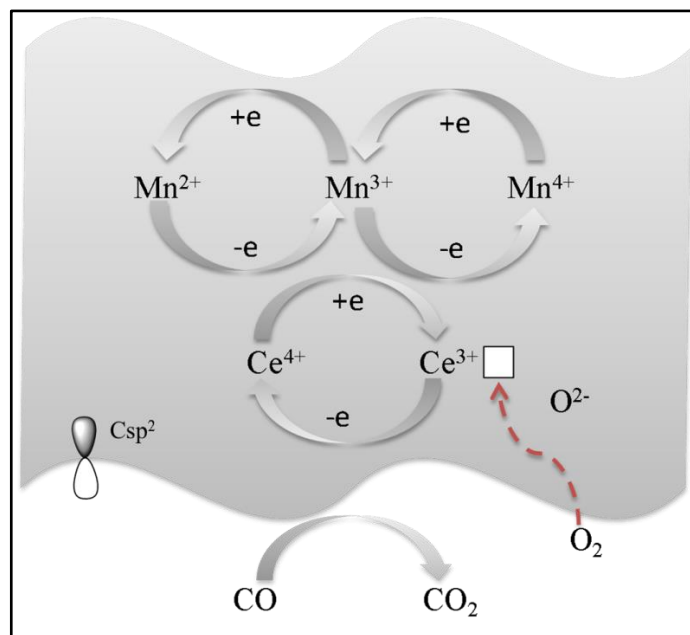


Рис. 84. Роль листов бескислородного графена в реализации механизма Марса–ван Кревелена при окислении CO на оксидных катализаторах

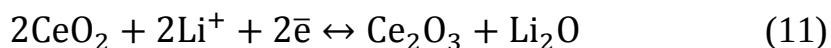
3.7 Электрохимические свойства синтезированных систем

Результаты каталитических испытаний показали, что синтезированные системы, в частности двойные системы графен-CeO₂, полученные из двух суспензий, и тройные системы Mn_xO_y/(графен-CeO₂), демонстрируют высокую скорость поверхностных обменных процессов с участием электронов, которая играет особую роль для электродных материалов. Для исследования электрохимических свойств синтезированных композитных систем изготовлен материал, использованный при изготовлении отрицательного электрода Li-ионного аккумулятора. Исследование проводили методами циклической вольтамперометрии в интервале величины потенциалов 10-3000 мВ в течение 3 циклов и скорости сканирования 0,1 мВ/с и гальваностатических испытаний при плотности тока 10-150 мА/г и интервале потенциалов 10-3000 мВ в течение 9-100 рабочих циклов заряда-разряда.

3.7.1 Системы на основе CeO₂, модифицированного графеном

На Рис. 85 представлены данные циклической вольтамперометрии для полученных электродов на основе синтезированных CeO₂-содержащих порошков.

В первом цикле в катодной области для электрода на основе нано- CeO_2 (Рис. 85a) наблюдается три пика при напряжении 1347, 694 и 13 мВ. Пик в области 1347 мВ, вероятно, соответствует началу формирования SEI и обусловлен разложением органических растворителей электролита (ЭК, ДМК, ЭМК) [87, 88]. Пик при напряжении 694 мВ обусловлен восстановлением CeO_2 в ходе формирования SEI и литированием, внедрением ионов Li^+ в структуру CeO_2 [21, 196, 198, 246]. В работах [197, 198] с помощью методов SAED *in-situ* и синхротронной рентгеновской дифракции установлено, что в электрохимической системе с участием ионов Li^+ происходят два процесса: восстановление CeO_2 до Ce_2O_3 и внедрение Li^+ в структуру CeO_2 , которые можно описать уравнениями (11) и (12) соответственно.



Пик в катодной области при напряжении 13 мВ некоторые исследователи связывают с интеркаляцией ионов лития в наноуглеродные компоненты (графен, УНТ) гибридных структур [87, 246]. Однако в работе [247] показано, что и при отсутствии в композитном материале наноуглеродного составляющего в области 0,01-0,10 В наблюдается пик. Можно сделать предположение, что этот пик обусловлен изменением состояния лития в результате восстановления $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^0$. Как известно, при контакте с карбонатными растворителями электролита происходит образование литиевых дендритов на поверхности электрода, что в результате, снижает его емкость [246]. В описываемом нами случае с электродом на основе нанокристаллического CeO_2 возникновение пика при напряжении 13 мВ можно объяснить формированием Li-дендритов на поверхности электрода, поскольку при изготовлении ячейки в качестве растворителей электролита были использованы органические карбонаты – ЭК, ДМК и ЭМК. В первом цикле в анодной области (Рис. 85a) наблюдается пик при напряжении 1400 мВ, обусловленный окислением Ce_2O_3 до CeO_2 и экстракцией ионов Li^+ из структуры Li_xCeO_2 в электролит; появление пика в этой области отражает реализацию процесса делитирования [21, 88, 94].

Данные циклической вольтамперометрии для электрода на основе композитного порошка графен- CeO_2 , синтезированного из Се-золя (0,71 масс.% углерода) представлены на Рис. 85б. В первом цикле в катодной области наблюдалось два ярко выраженных пика при 780 и 13 мВ и слабый пик в области 1500-2000 мВ, который вызван разложением электролита и означает начало формирования SEI. Широкий пик в области значения напряжения 780 мВ, интенсивность которого, как видно, ослабевает в последующих циклах, обусловлен восстановлением CeO_2 и внедрением Li^+ в оксид (реакции 11 и 12) и формированием SEI в ходе электрохимического процесса. Наличие пика в области 13 мВ в этом случае можно объяснить интеркаляцией ионов Li^+ в межслойное пространство графена в составе гибрида по схеме (13) [248].



В анодной области всех циклов при значениях напряжения 1300-1600 мВ наблюдаются пики, которые принято связывать с окислением Ce_2O_3 и экстракцией ионов Li^+ из структуры Li_xCeO_2 в электролит (Рис. 85б) [21, 88, 94]. В первом цикле наблюдаются два слабо разрешенных максимума при значениях напряжения 1350 и 1570 мВ, которые в двух последующих циклах ослабевают и вырождаются в размытую волну со слабым максимумом при 1400 мВ. Сравнение силы тока в опытах с нано- CeO_2 и гибридом графен- CeO_2 из Се-золя показывает, что во втором случае, т.е. в присутствии графена в материале, реакция проходит в несколько раз быстрее, и наблюдаемая сила тока примерно в 4 раза превосходит силу тока в опытах с чистым CeO_2 (Рис. 85а).

Циклические вольтамперограммы электрода на основе композитного порошка графен- CeO_2 (0,73 масс.% углерода), полученного из двух суспензий, представлены на Рис. 85в. В катодной области первого цикла разложение электролита и начало формирования SEI происходят при напряжении 1200 мВ, что на 11% ниже, чем на чистом нано- CeO_2 (Рис. 85а). Наличие пика при напряжении 550 мВ, который связан с восстановлением CeO_2 в ходе формирования SEI и внедрением ионов Li^+ в структуру CeO_2 , указывает на

реализацию этих процессов при напряжении, существенно более низком (на 21%), чем на чистом CeO_2 (Рис. 85а).

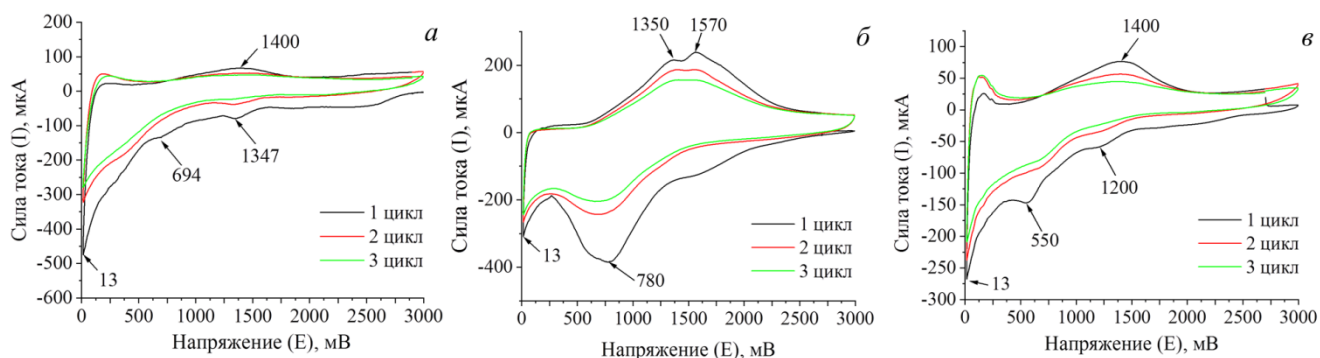


Рис. 85. Циклические вольтамперограммы для электродов на основе нано- CeO_2 (а) и гибридов графен- CeO_2 из золя (0,71 масс. % углерода) (б) или из двух суспензий (0,73 масс. % углерода) (в)

Установленные изменения в электрохимическом поведении материала можно объяснить только присутствием листов графена в гибридной структуре, так как остальные условия получения исходных порошков были одинаковыми. В ходе двух последующих циклов происходило вырождение пика 550 мВ в размытую волну с максимумом в области ~ 700 мВ, которое можно объяснить структурными изменениями, вызванными реализацией реакций (11) и (12). Происхождение пика при 13 мВ, по-видимому, не зависит от материала электрода и обусловлено использованием во всех случаях органических карбонатов и LiPF_6 . В анодной области пик при напряжении 1400 мВ, как и в двух предыдущих случаях, соответствует экстракции ионов лития из Li_xCeO_2 в электролит и окислению Ce_2O_3 до CeO_2 .

Сравнение силы тока для трех описанных образцов показывает ее зависимость от состава и структуры исходного порошка. Сила разрядного тока для образца, полученного из двух суспензий (Рис. 85в), примерно в полтора раза больше, чем для чистого нано- CeO_2 (Рис. 85а), но примерно в три раза меньше, чем для образца, полученного из Се-золя (Рис. 85б). Таким образом, явно наблюдается влияние структурных изменений в материале, вызванных присутствием листов бескислородного графена, и способа введения их в

композитный порошок на электрохимические свойства изготовленного из него электрода.

На Рис. 86 представлены зарядно-разрядные кривые для электродов на основе CeO_2 -содержащих порошков, полученные по результатам гальваностатических испытаний в интервале напряжений 10-3000 мВ при плотности тока 10 мА/г. Для всех электродов в первом цикле зарядная емкость > 170 мА·ч/г, а также наблюдается резкое падение разрядной емкости, обратимость емкости (кулоновская эффективность) в первом цикле составляет от 47 до 56%. Потеря практически половины носителей заряда вызвана разложением электролита, формированием пленки SEI на поверхности электрода и образованием Li_2O , что приводит к потере лития и блокировке электрохимически активных центров [88]. В последующих циклах заряда-разряда кулоновская эффективность для всех электродов превышает 90%. При этом с каждым циклом удельная емкость электродов плавно снижается. Перегибы на зарядно-разрядных кривых соответствуют областям значений напряжения, при которых наблюдаются пики на циклических вольтамперограммах (Рис. 85).

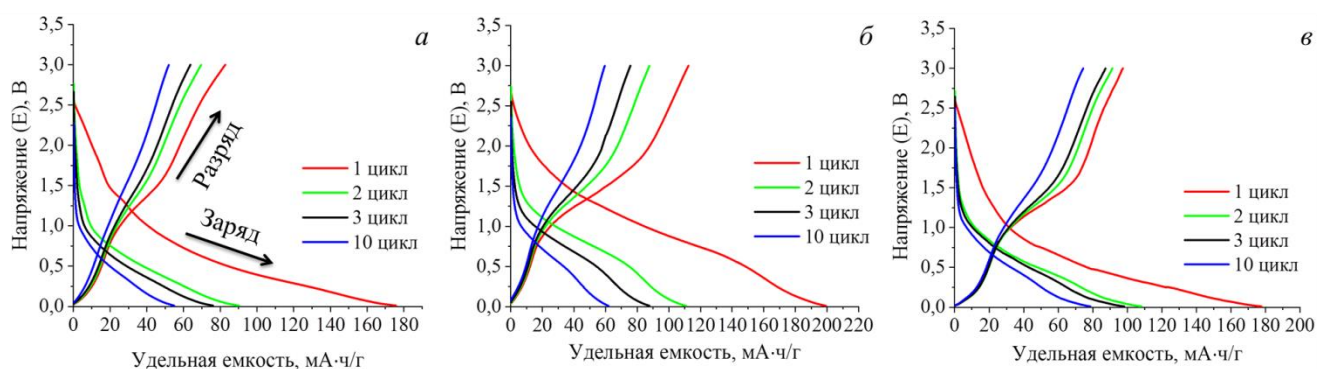


Рис. 86. Зарядно-разрядные кривые для электродов на основе нано- CeO_2 (а) и гибридов графен- CeO_2 из золя (0,71 масс. % углерода) (б) или из двух суспензий (0,73 масс. % углерода) (в)

На Рис. 87а представлены кривые циклической стабильности для электродов на основе CeO_2 -содержащих порошков в ходе первых 15 циклов. Все электроды демонстрируют плавное снижение удельной емкости, причем во всех случаях к 11-12 циклам убыль емкости практически становится нулевой. Кривые

удельной емкости для электродов на основе чистого CeO_2 и гибрида, синтезированного из Се-золя, близки практически во всем рассмотренном диапазоне. При этом гибрид, полученный из двух суспензий, демонстрировал в области стабилизации удельную емкость на 20-25% более высокую, чем аналог, синтезированный из Се-золя.

Результаты гальваностатических испытаний обобщены в Таблице 14, и их анализ показывает, что графен положительно влияет на скорость обменных процессов с участием электронов, и чем плотнее контакт графен- CeO_2 , тем это влияние сильнее. Так, при зарядке в первом цикле электрод на основе порошка, полученного из золя, проявляет удельную зарядную емкость на 13% более высокую, чем электроды на основе чистого нано- CeO_2 или композита, полученного из нанокристаллического CeO_2 . Удельная зарядная емкость электрода на основе композита, полученного из нанокристаллического CeO_2 , в первом цикле практически не отличается от этого показателя для аналога из чистого нано- CeO_2 . Эффект присутствия графена в нем проявляется, начиная со второго цикла, когда значения удельной зарядной емкости обоих композитов практически сравниваются и превышают этот показатель для электрода на основе чистого нано- CeO_2 на 22%. Интересно, что к 15-му циклу удельная зарядная емкость электрода на основе композита, полученного из нанокристаллического CeO_2 , понижается медленнее, чем электрода на основе аналога из Се-золя, и характеризуется величиной, почти на 30% превосходящей его удельную зарядную емкость. По-видимому, нам удалось установить зависимость стабильности работы композитного электрода от дисперсности CeO_2 , роль которой меняется на разных этапах зарядки.

Электрод на основе композита, синтезированного из Се-золя, демонстрирует похожее поведение и в режиме разряда. В первом цикле его удельная разрядная емкость на 35 и 14% выше, чем у электродов на основе нано- CeO_2 и композита, полученного из нано- CeO_2 , соответственно. Во втором цикле для композитных электродов значения практически сравниваются и по-прежнему превышают соответствующую величину для электрода из чистого CeO_2 . Однако к

15-му циклу ситуация изменяется на противоположную, и значение удельной разрядной емкости для электрода на основе композита, полученного из нанокристаллического CeO_2 , на 27% превосходит соответствующую величину для другого композитного электрода. Это может означать, что для разных этапов процесса разрядки для обеспечения эффективной работы источника тока требуются наночастицы CeO_2 различных размеров и различное окружение их листами графена.

Такой эффект для электрода на основе композитного порошка из двух суспензий обусловлен, вероятно, тем, что кристаллиты CeO_2 и их агломераты создают дополнительное пространство между листами и слоями графена, которые обволакивают кристаллиты. В то время как при кристаллизации CeO_2 из Се-золя на листах графена образуются настолько малые кристаллиты оксида, что они как бы погружены в листы, и доступу к ним носителей заряда препятствует sp^2 -электронная система графена. Полученные результаты согласуются с результатами тестирования синтезированных систем в окислении СО кислородом воздуха, показавшими, что гибрид графен- CeO_2 из двух суспензий обладает повышенной скоростью поверхностных обменных процессов по сравнению с аналогом, полученным из Се-золя.

Рис. 87б демонстрирует влияние плотности тока на циклическую стабильность электродов на основе CeO_2 -содержащих порошков. Анализ результатов показывает, что при увеличении плотности тока в 5, 10 и 15 раз происходит незначительное снижение удельной емкости для всех электродов вследствие повышения сопротивления материала. Также видно, что при циклировании электрохимических ячеек при исходной плотности тока 10 мА/г после воздействия токов высокой плотности, значение удельной разрядной емкости электродов на основе нано- CeO_2 и гибридов графен- CeO_2 , полученных из Се-золя и из двух суспензий, достигает исходных значений емкости, причем для электрода на основе гибрида из золя происходит возрастание емкости, что в целом говорит о стабильности полученных электродных материалов.

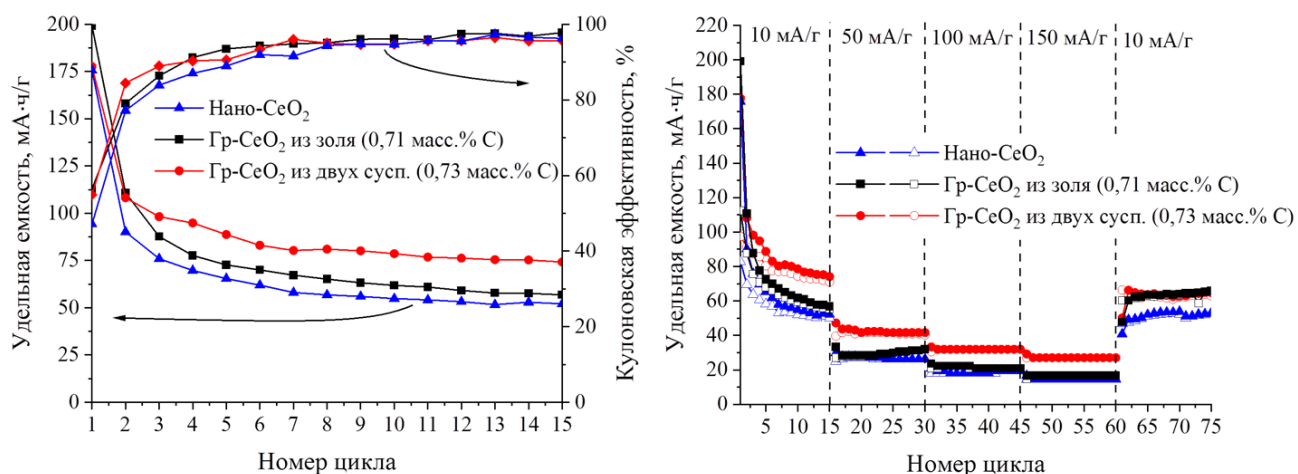


Рис. 87. Циклическая стабильность при плотности тока 10 мА/г (а) и ее зависимость от величины плотности тока (б) для электродов на основе CeO_2 -содержащих порошков (Гр – графен; закрашенный маркер – зарядная емкость; незакрашенный маркер – разрядная емкость)

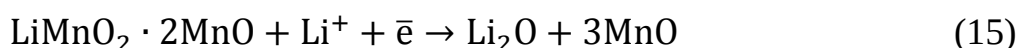
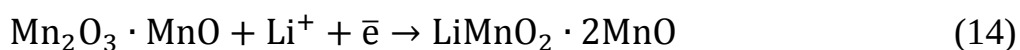
Таблица 14. Значения удельной зарядной ($C_{\text{зар}}$) и разрядной ($C_{\text{раз}}$) емкости и кулоновская эффективность электродов на основе CeO_2 -содержащих порошков при плотности тока 10 мА/г

Порошок	Номер цикла								
	1	2	15	1	2	15	1	2	15
	$C_{\text{зар}}$, мА·ч/г			$C_{\text{раз}}$, мА·ч/г			CE, %		
Нано- CeO_2	176	90	52	83	70	50	47	78	96
Графен- CeO_2 из Се-золя с ДДА (0,71 масс.% С)	199	110	57	112	88	56	56	80	98
Графен- CeO_2 из двух сусп. (0,73 масс.% С)	177	108	74	98	91	71	55	84	96

3.7.2 Системы на основе CeO_2 , модифицированного графеном и/или оксидами марганца

На Рис. 88а представлена циклическая вольтамперограмма электрода на основе бинарного композитного порошка $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$. В катодной области первого цикла наблюдается пять пиков 1290, 624, 189, 13 мВ и широкий пик в области 1830-1880 мВ. Разложение растворителей электролита (ЭК, ДМК, ЭМК) и начало образования SEI на поверхности электрода приводит к появлению пика в

области 1830-1880 мВ, который исчезает после первого цикла [209]. Несмотря на незначительное содержание Mn-содержащей фазы в системе (Ce/Mn = 4/1, мол.), она активно участвует в электрохимическом процессе, о чем свидетельствуют ярко выраженные пики, относящиеся ко взаимодействию оксидов марганца с ионами Li^+ . Пик, появляющийся при напряжении 1290 мВ, может быть отнесен к реакции между Mn_3O_4 и ионами Li^+ по схемам (14) и (15) [205, 207, 249].



В области 624 мВ происходит окончательное формирование пленки SEI на поверхности электрода, одновременно с этим протекает восстановление CeO_2 и внедрение в него ионов Li^+ по схемам (11) и (12) [21, 196, 246]. В последующих циклах этот пик смещается в область напряжений 780-810 мВ, вероятно, вследствие структурных изменений, возникающих в первом цикле литирования. Пик при 189 мВ обусловлен восстановлением Mn^{2+} , образовавшегося в ходе реакций (14) и (15), до Mn^0 [206, 207, 249]. В последующих циклах пик смещается в область 371 мВ также вследствие структурных изменений, происходящих в ходе первого цикла электрохимического окисления-восстановления [208]. Пик при напряжении 13 мВ, как упоминалось выше, может быть вызван восстановлением Li^+ до Li^0 с образованием Li-дендритов в результате контакта с органическими карбонатными растворителями электролита – ЭК, ДМК и ЭМК. В анодной области циклической вольтамперограммы (Рис. 88а) широкий пик в области 1300-1400 мВ связан с экстракцией Li^+ из структуры Li_xCeO_2 в электролит и восстановлением Ce_2O_3 до CeO_2 , как это происходило в случае электродов на основе CeO_2 -содержащих порошков. Этот пик также соответствует обратной реакции окисления Mn^0 до Mn^{2+} (MnO) [206, 207, 249].

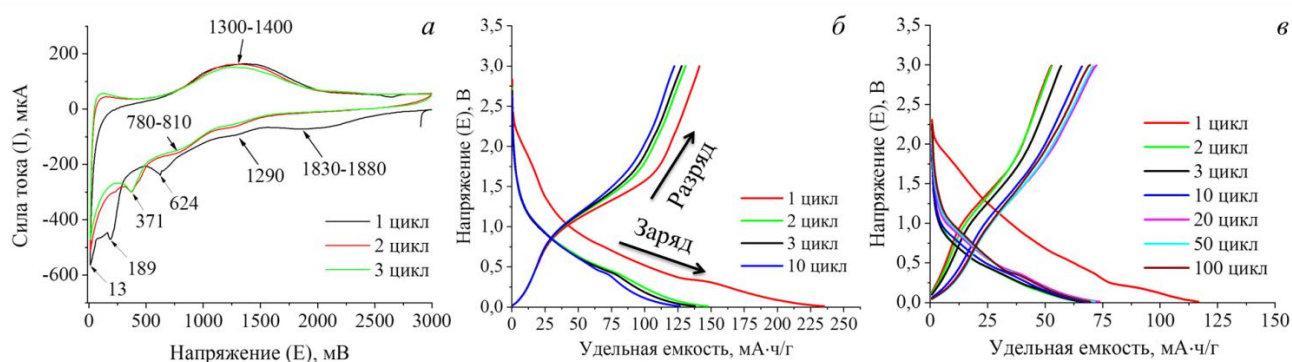
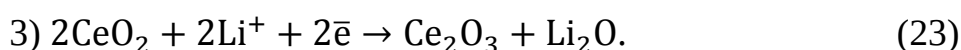
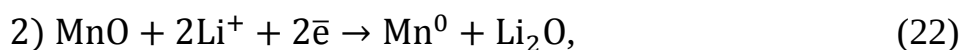
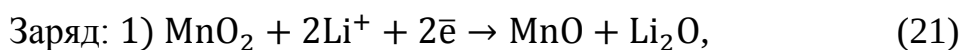
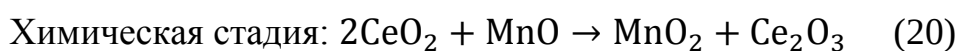
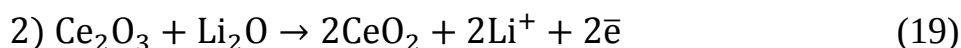
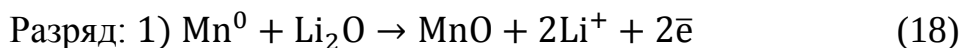
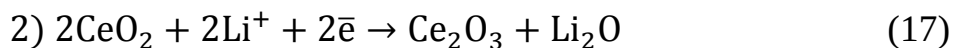
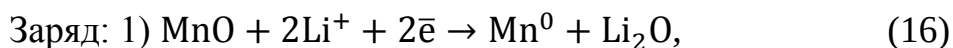


Рис. 88. Циклические вольтамперограммы (а) и зарядно-разрядные кривые при плотности тока 10 мА/г (б) и 50 мА/г (в) для электродов на основе бинарного композитного порошка $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$

Таким образом, исходная Mn-содержащая фаза, представленная шпинелью Mn_3O_4 с объемно-центрированной кристаллической решеткой, не восстанавливается. Однако наблюдаемый во втором и третьем циклах широкий слабоинтенсивный пик в области напряжений 1100-1300 мВ, свидетельствует о том, что реакции, описываемые схемами (14) и (15), продолжают протекать. Исходя из физико-химической природы компонентов композитной системы, можно сделать предположение, что наличие в ней активного CeO_2 , выступающего в качестве резервуара электронов, будет способствовать окислению образовавшегося Mn^{2+} до Mn^{3+} или Mn^{4+} и тем самым увеличивать кажущуюся емкость за счет вовлечения большего количества ионов Li^+ в процесс. Тогда процесс можно представить в виде следующих реакций, протекающих на поверхности композитного электрода:



Перекрытие циклических вольтамперограмм для второго и третьего циклов свидетельствует об обратимости процессов на электроде.

На Рис. 88б и в представлены зарядно-разрядные кривые, полученные по результатам гальваностатических испытаний при плотности тока 10 и 50 мА/г для электрода на основе системы $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$. В обоих случаях в первом цикле происходит резкое падение разрядной емкости по сравнению с зарядной, кулоновская эффективность первого цикла составляет 60% (при 10 мА/г) и 45% (при 50 мА/г). Как и в случае с электродами на основе CeO_2 -содержащих порошков, потеря практически половины носителей заряда на первом цикле связана с формированием SEI и протеканием реакций, приводящих к потере ионов Li^+ . Перегибы на зарядно-разрядных кривых соответствуют напряжениям, при которых возникают пики на циклических вольтамперограммах.

Интересно было исследовать электрохимические свойства гибрида графен- MnO_2 , полученного нанесением листов бескислородного графена из суспензии на коммерческий порошок MnO_2 (Приложение 2), и сравнить их со свойствами тройных систем. Содержание углерода в полученном композитном порошке составляло 0,73 масс.%, по данным элементного анализа. На Рис. 89а представлена циклическая вольтамперограмма изготовленного на его основе электрода. В катодной области в первом цикле наблюдается три пика 2500, 1100 и 80 мВ. Первый, при 2500 мВ, вызван, по-видимому, разложением органических растворителей электролита и началом формирования SEI. Второй слабоинтенсивный пик при 1100 мВ соответствует завершению образования SEI на поверхности электрода и восстановлению Mn^{4+} (MnO_2) до Mn^{2+} [210, 250]. Основным катодным пиком при 80 мВ обусловлен восстановлением Mn^{2+} до Mn^0 . В последующих циклах он смещается в область 200-300 мВ, что, по-видимому, обусловлено структурными изменениями в MnO_2 в ходе окисления-восстановления. Возникновение двух максимумов, при 200 и 290 мВ, вероятно, вызвано двухступенчатым восстановлением Mn^{4+} до Mn^0 . В анодной области наблюдаются пик при 1260 мВ и слабоинтенсивная волна при 2300 мВ, которые обусловлены окислением Mn^0 до Mn^{2+} и Mn^{2+} до Mn^{4+} соответственно [250].

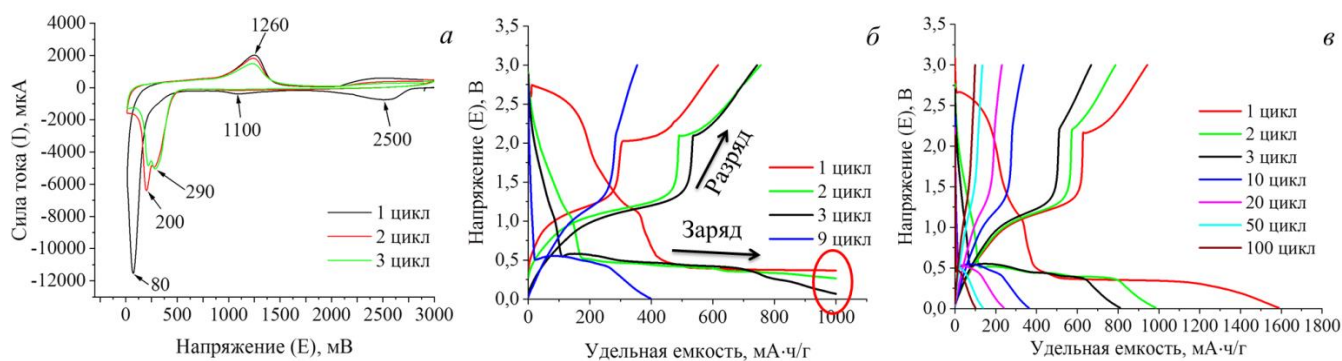


Рис. 89. Циклические вольтамперограммы (а) и зарядно-разрядные кривые при плотности тока 10 мА/г (б) и 50 мА/г (в) для электродов на основе композитного порошка графен-MnO₂

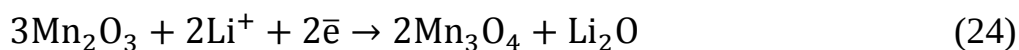
Результаты гальваностатических испытаний электродов в виде зарядно-разрядных кривых, представленные на Рис. 89б,в, соответствуют данным циклической вольтамперометрии. Как можно видеть на зарядных кривых для первого- третьего циклов, полученных при плотности тока 10 мА/г (Рис. 89б), все три кривые прерываются при значении емкости 1000 мА·ч/г. По-видимому, длительность процесса, равная 100 ч, недостаточна для полного заряда электрода; поэтому оценить полную зарядную емкость на этих циклах не представлялось возможным.

Полную зарядную емкость и стабильность электрода в рабочих циклах заряда-разряда можно оценить по кривым, полученным при плотности тока 50 мА/г (Рис. 89в). Зарядная емкость первого цикла равна 1586 мА·ч/г, разрядная емкость составляла 943 мА·ч/г, кулоновская эффективность – 60%. После 100-го цикла разрядная емкость составляла 99 мА·ч/г, что говорит о протекании необратимых процессов на электроде, снижающих его емкость на порядок. Присутствие листов бескислородного графена (0,73 масс.%) в композите способствовало ускорению электронного обмена и обратимого перехода $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^0$. Как было показано выше, электрод на основе системы $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ демонстрирует более стабильную работу (100 циклов). По-видимому, CeO_2 , выступающий в качестве резервуара электронов, является стабилизирующим

компонентом электродного материала и обеспечивает цикличность электрохимических реакций между оксидами Ce, Mn и ионами лития.

На Рис. 90а и б представлены циклические вольтамперограммы для электродов на основе тройной системы Mn_xO_y /(графен- CeO_2) с содержанием углерода в исходном порошке графен- CeO_2 , равном 2,4 (система I) и 2,8 (система II) масс.% соответственно. Mn-содержащая фаза в композитных порошках представлена двумя оксидами Mn_2O_3 и Mn_3O_4 (Таблица 11). В обоих случаях, в катодной области первого цикла наблюдается широкий пик в области 1750-1900 мВ, связанный с началом формирования SEI и вызванный разложением органических компонентов электролита.

Для электрода на основе тройной системы I в катодной области наблюдается пять пиков: 1320, 900, 650, 170 и 14 мВ (Рис. 90а), а для электрода на основе системы II – четыре: 1174, 585, 140 и 12 мВ (Рис. 90б). В случае системы I пики при 1320 и 900 мВ вызваны частичным восстановлением Mn_2O_3 до Mn_3O_4 ($Mn_2O_3 \cdot MnO$) по схеме (24) и последующим образованием MnO по представленным выше схемам (14) и (15) [161, 205, 207, 209, 249].



В случае системы II этим процессам отвечает пик при 1174 мВ. Вероятно, уменьшение величины напряжения, при котором протекает восстановление марганца, вызвано повышением содержания графена, ускоряющего перенос электронов. В обоих случаях пики при 650 и 585 мВ обусловлены формированием SEI, восстановлением Ce^{4+} до Ce^{3+} и интеркаляцией ионов лития в CeO_2 по схемам (11) и (12). Основные пики при 170 (I) и 140 (II) мВ, которые в последующих циклах смещаются в область 355 и 370 мВ соответственно, связаны с восстановлением Mn^{2+} до Mn^0 по схеме (16). Пики при 14 (I) и 12 (II) мВ в этом случае отражают процесс интеркаляции ионов Li^+ в межслойное пространство графена. В анодной области наблюдались пики при 1240 (I) и 1200 (II) мВ (Рис. 90а и б), соответствующие экстракции Li^+ из структуры Li_xCeO_2 в электролит, окислению Ce_2O_3 до CeO_2 и Mn^0 до Mn_xO_y по схемам (18) и (19). Циклические вольтамперограммы второго и третьего циклов для обоих электродов практически

совпадают, что говорит об электрохимической обратимости процессов, протекающих на них. При этом форма кривых совпадает с формой кривых для электрода на основе $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ (Рис. 88а).

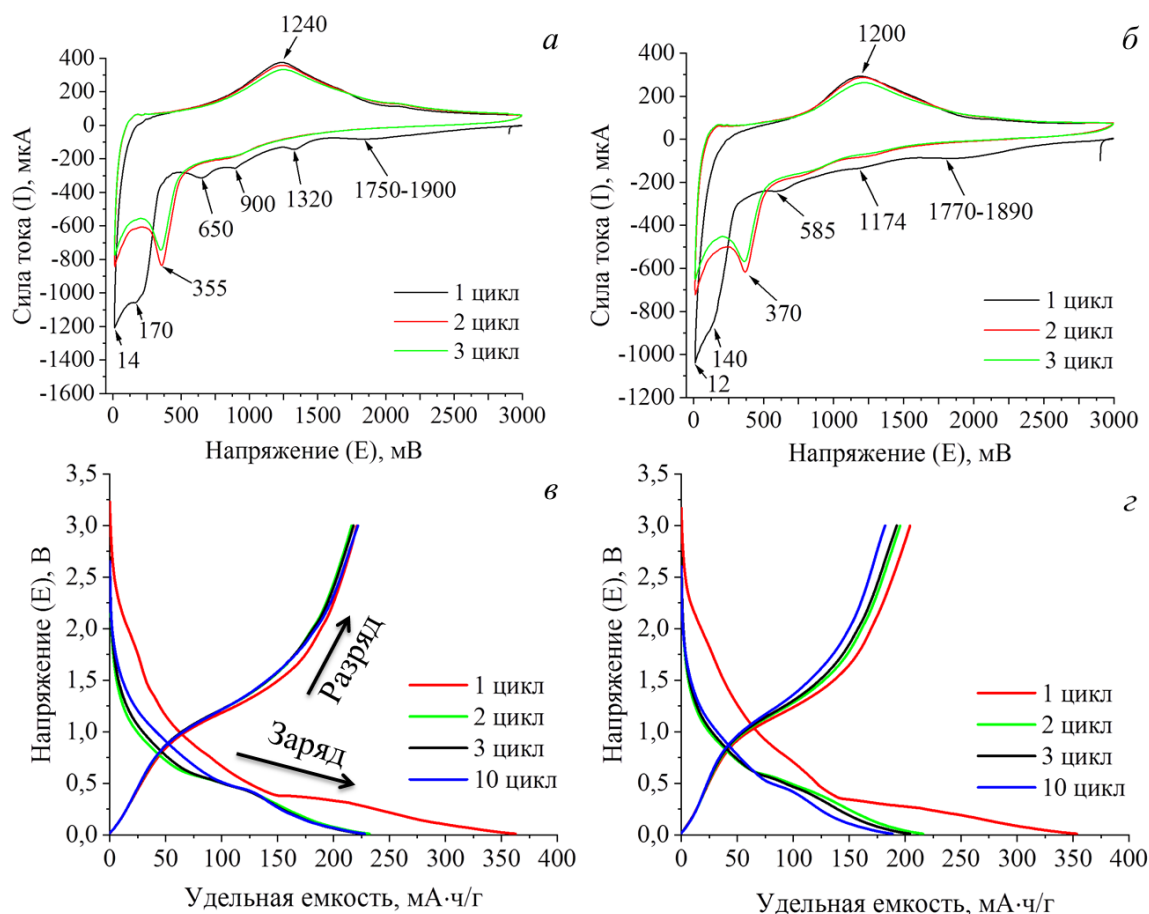


Рис. 90. Циклические вольтамперограммы для электродов на основе тройных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$ I (а) и II (б) и соответствующие им зарядно-разрядные кривые (в, г) при плотности тока 10 $\text{mA}/\text{г}$

Влияние графена проявляется в увеличении емкости электрода на основе тройной системы по сравнению с бинарной системой $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$. На Рис. 90в и г представлены зарядно-разрядные кривые, полученные по результатам гальваностатических испытаний электродов на основе гибридных систем I и II, соответственно, при плотности тока 10 $\text{mA}/\text{г}$. Видно, что удельная зарядная емкость первого цикла практически одинакова для обоих электродов и составляет 363 и 353 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ соответственно; это практически в 1,5 раза больше, чем для

бинарной системы без графена. Удельная разрядная емкость 221 и 204 мА·ч/г, кулоновская эффективность первого цикла – 61 и 58% (для I и II соответственно), что сопоставимо с результатом, полученным для аналогичной системы без графена (60%). Как и в предыдущих случаях, потеря емкости в первом цикле обусловлена образованием SEI и выведением ионов Li^+ из реакции в результате необратимых превращений. Перегибы на зарядно-разрядных кривых соответствуют пику, наблюдаемым на циклических вольтамперограммах.

Сравнение циклической стабильности систем, содержащих оксиды марганца, при плотности тока в диапазоне 10-150 мА/г приведено на Рис. 91. Рис. 91а показывает, что при исходной плотности тока 10 мА/г емкость электрода на основе гибрида графен- MnO_2 резко снижается в ходе первых девяти циклов. В интервале значений плотности тока 50-100 мА/г снижение удельной емкости замедляется, и при плотности тока 150 мА/г она практически стабилизируется на значении 65-70 мА·ч/г. Когда после 40 циклов плотность тока возвращается к значению 10 мА/г, удельная емкость также возвращается к значению, зафиксированному в конце 9-го цикла, но ее снижение продолжается. Это свидетельствует о нестабильной работе материала.

Электроды на основе бинарного композита $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ и тройных систем $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$ уже во втором цикле демонстрируют падение емкости, однако в последующих циклах она стабилизируется, и снижение становится более плавным (Рис. 91б). Стоит отметить, что наиболее стабильным показал себя электрод на основе тройной системы I, его емкость остается на уровне 220 мА·ч/г в течение первых 15 циклов, тогда как аналог с бóльшим содержанием графена (система II) и бинарный композит $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ демонстрируют плавное снижение емкости. Для всех образцов увеличение плотности тока в 5, 10 и 15 раз приводило к снижению емкости вследствие возрастания сопротивления материала. Повторное циклирование исследованных электродов при начальной плотности тока, 10 мА/г, показало, что значение исходной емкости восстанавливается после воздействия на электроды токов высокой плотности (Рис. 91б), что говорит о стабильности полученного материала.

Сравнение результатов для гибрида графен-MnO₂ и трех образцов с CeO₂ показывает, что первый проявляет самую высокую емкость, однако она необратимо утрачивается в первых 10-ти циклах. В то же время, введение CeO₂ в систему приводит к ее стабилизации.

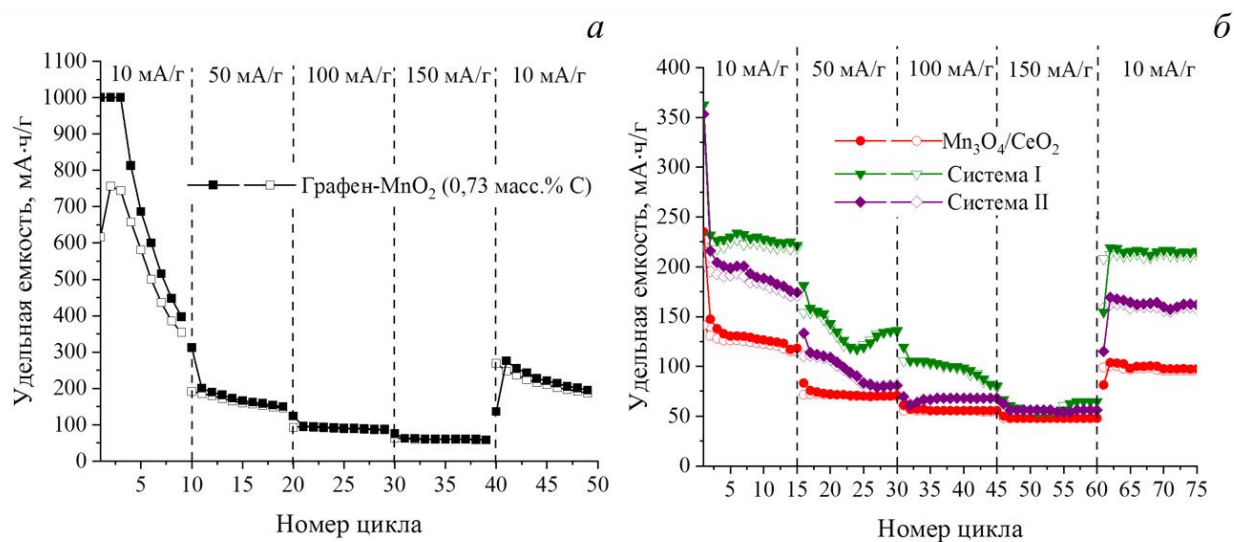


Рис. 91. Циклическая стабильность электродов на основе графен-MnO₂ (а) и CeO₂, модифицированного графеном и/или оксидами марганца (б) при различной плотности тока. (Закрашенные маркеры – зарядная емкость, незакрашенные маркеры – разрядная емкость)

Сравнение циклической стабильности электродов на основе разработанных наноструктурированных металл-оксидных систем при плотности тока 10 мА/г приведено на Рис. 92 и в Таблице 15. Анализ полученных результатов показал, что наибольшую удельную емкость демонстрирует электрод на основе композита графен-MnO₂. Однако она быстро снижается с каждым рабочим циклом из-за протекания необратимых реакций, вызывающих структурные изменения в MnO₂. Графен способствует ускорению электронного обмена в системе, но не выступает в качестве донора электронов, участвующих в обратимых реакциях MnO₂ с ионами Li⁺. Это делает невозможным использование такого электрода в перезаряжаемых аккумуляторах.

Наличие оксида церия в системе способствует стабилизации процессов с участием оксидов марганца, так как он выступает в качестве резервуара

электронов и обеспечивает протекание циклических реакций окисления-восстановления. Это обеспечивает стабильную емкость и высокую кулоновскую эффективность (больше 90%) тройных систем, как показывают результаты сравнения циклической стабильности на Рис. 92. Наилучшие результаты показали электроды, где в непосредственном взаимодействии находились оксиды церия и марганца и sp^2 -электронная система бескислородного графена. В этом случае возникает синергетический эффект, проявляющийся в поддержании оксидом церия электрохимических циклических реакций Mn_xO_y с ионами Li^+ и в ускорении графеном процессов электронного обмена в этих реакциях. Полученные результаты также согласуются с представленными выше результатами тестирования синтезированных систем в окислении СО кислородом воздуха, которое показало, что тройная система $Mn_xO_y/(графен-CeO_2)$ демонстрирует наибольшую скорость поверхностных обменных процессов по сравнению с аналогами без включения марганца или графена (Рис. 82).

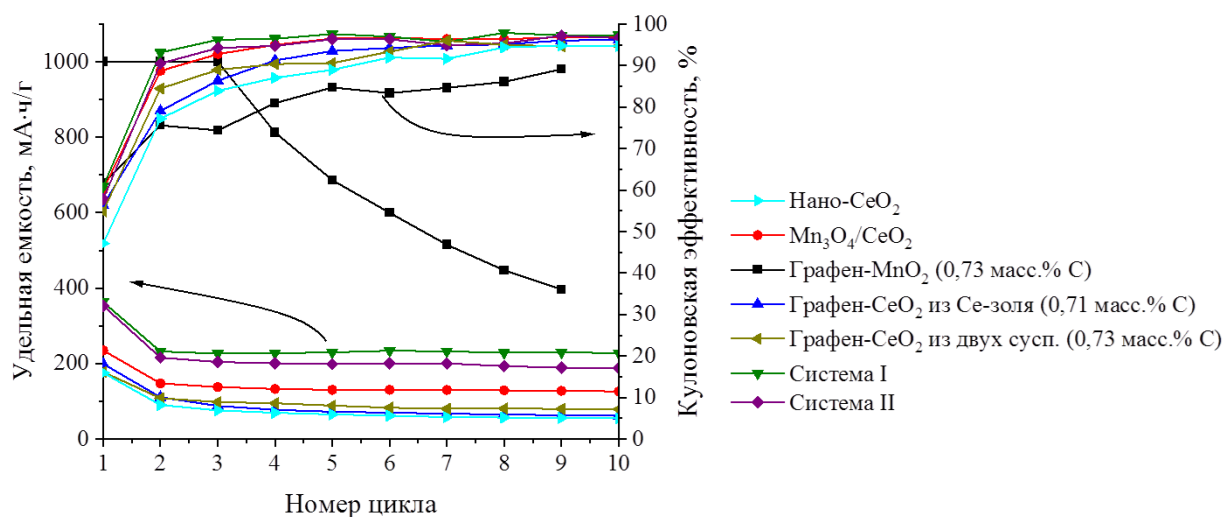


Рис. 92. Сравнение циклической стабильности электродов на основе CeO_2 - и Mn_xO_y -содержащих порошков при плотности тока 10 мА/г

Таблица 15. Значения удельной зарядной ($C_{зар}$) и разрядной ($C_{раз}$) емкости и кулоновская эффективность электродов на основе разработанных порошков при плотности тока 10 мА/г

Порошок	Номер цикла								
	1	2	15	1	2	15	1	2	15
	$C_{зар}$, мА·ч/г			$C_{раз}$, мА·ч/г			CE, %		
Нано- CeO_2	176	90	52	83	70	50	47	78	96
Гр- CeO_2 из Се-золя с ДДА 0,71 масс.% С	199	110	57	112	88	56	56	80	98
Гр- CeO_2 из двух сусп. 0,73 масс.% С	177	108	74	98	91	71	55	84	96
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$	235	147	118	141	131	115	60	89	97
Гр- MnO_2 0,73 масс.% С	1000	1000	397*	616	756	354*	62	76	89*
$\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{Гр}-\text{CeO}_2)$ 2,4 масс.% С (Система I)	363	232	221	221	216	218	61	93	99
$\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{Гр}-\text{CeO}_2)$ 2,8 масс.% С (Система II)	353	216	174	204	195	171	58	90	98

*Значение емкости в конце 9-го цикла

Испытания циклической стабильности в течение 100 циклов проводили при плотности тока 50 мА/г. Полученные результаты представлены на Рис. 93, и данные гальваностатических испытаний обобщены в Таблице 16. При циклировании электрохимических ячеек при большей в 5 раз плотности тока наблюдаются те же закономерности, что и при 10 мА/г. Электрод на основе гибрида графен- MnO_2 , несмотря на то, что демонстрирует высокую удельную зарядную емкость в первом цикле, 1586 мА·ч/г, к концу 100-го цикла работы теряет 94% от этого значения, по-видимому, вследствие необратимых структурных изменений.

Электроды на основе композитов графен- CeO_2 (из Се-золя) и $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ показывают стабильную емкость на протяжении 100 циклов, однако она на протяжении всего циклирования не превышает 100 мА·ч/г (Таблица 16). Электроды на основе тройных гибридов $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$ демонстрировали повышенную и стабильную емкость относительно систем $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ и графен-

CeO₂ (из Се-золя). Интересно отметить, что при длительном циклировании электрод на основе системы II, хотя и демонстрировал меньшую емкость в первых циклах, по сравнению с системой I, на протяжении 100 циклов оказался стабильнее; его разрядная емкость после 100-го цикла составляла 116 мА·ч/г, тогда как аналога – 83 мА·ч/г, при кулоновской эффективности 99% (Рис. 93, вставка и Таблица 16).

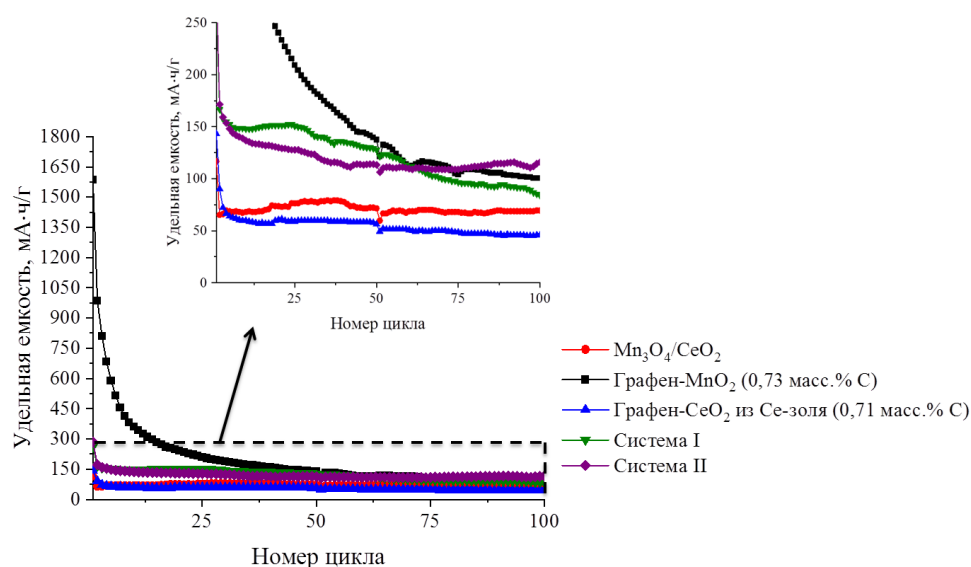


Рис. 93. Циклическая стабильность синтезированных систем при плотности тока 50 мА/г в течение 100 циклов и увеличенный выделенный фрагмент во вставке

Таблица 16. Значения удельной зарядной ($C_{зар}$) и разрядной ($C_{раз}$) емкости и кулоновская эффективность электродов на основе разработанных порошков при плотности тока 50 мА/г

Порошок	Номер цикла								
	1	2	100	1	2	100	1	2	100
	$C_{зар}$, мА·ч/г			$C_{раз}$, мА·ч/г			CE, %		
Mn ₃ O ₄ /CeO ₂	116	65	69	53	53	69	46	81	100
Гр-MnO ₂ 0,73 масс.% С	1586	985	101	943	787	99	59	80	98
Гр-CeO ₂ из Се-золя с ДДА 0,71 масс.% С	143	90	46	83	70	46	58	78	100
Mn _x O _y /(Гр-CeO ₂) 2,4 масс.% С (Система I)	262	167	84	144	150	83	55	90	99
Mn _x O _y /(Гр-CeO ₂) 2,8 масс.% С (Система II)	285	171	116	161	153	116	56	89	100

3.7.3 Разработанные композитные порошки – перспективная основа для отечественного материала электродов Li-ионных аккумуляторов

Анализ первых результатов электрохимического исследования разработанных наноструктурированных систем на основе CeO_2 на предмет использования их в качестве основы электродного материала для Li-ионных аккумуляторов показал, что модифицирование нанокристаллического CeO_2 листами бескислородного графена и оксидами марганца позволяет получить показатели, сопоставимые с показателями для аналогичных систем, известных из международных публикаций. Полученные на основе разработанных порошков электроды демонстрируют стабильную емкость $>100 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ в течение 100 рабочих циклов и кулоновскую эффективность больше 90%. Высокая циклическая стабильность обеспечивается за счет синергетического эффекта, возникающего при контакте оксидов церия и марганца с sp^2 -электронной системой бескислородного графена. Благодаря синергизму удастся нивелировать отрицательный эффект от необратимых реакций и обеспечить быстрый электронный обмен в системе. Все это позволяет рассматривать композитные порошки $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$ в качестве перспективных исходных для создания электродных материалов для Li-ионных аккумуляторов для слаботочных приборов (Рис. 94 и Приложение 3).



Рис. 94. Демонстрация работы электрохимической ячейки с электродом на основе тройной системы $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$

ВЫВОДЫ

1. Разработаны синтезы наноструктурированных гибридных порошков графен- CeO_2 двумя способами: кристаллизацией оксида церия из Ce-содержащего золя на графеновых листах и нанесением графеновых листов на нанокристаллы CeO_2 путем смешивания соответствующих суспензий.

2. Установлены особенности фазового состава и морфологии гибридных порошков графен- CeO_2 , полученных разными способами, а также влияние на них дисперсионной среды суспензий графена: ДМОА и ДДА. Установлено, что при кристаллизации оксида церия на листах графена, стабилизированных ДМОА, наблюдается многократное увеличение доли деформаций в кристаллической решетке флюорита.

3. Установлено, что введение 0,5 масс.% графена в нанокристаллический CeO_2 приводит к снижению температуры начала спекания CeO_2 на 170-212°C и увеличению усадки практически в 2 раза; это, в свою очередь, способствует лучшему спеканию композитного порошка по сравнению с чистым CeO_2 .

4. Разработаны приемы синтеза бинарных $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ и тройных $\text{Mn}_x\text{O}_y/(\text{графен}-\text{CeO}_2)$ наноструктурированных систем золь-гель методом, обеспечивающим равномерное распределение на наноуровне компонентов, включая графен, в объеме материалов.

5. Установлено, что каталитическая активность графенсодержащих гибридов на основе CeO_2 и Mn_xO_y в окислении СО в высокотемпературной области (выше 260°C), превышает кратно активность чистого нано- CeO_2 ; полное окисление СО достигается при температурах на 100-200°C ниже, чем на чистом нано- CeO_2 . Наблюдаемое повышение каталитических характеристик можно объяснить возникновением синергетического эффекта взаимодействия компонентов гибридных систем.

6. Показано, что присутствие протяженной sp^2 -электронной системы бескислородного графена в гибридных структурах приводит к повышению скорости поверхностных обменных процессов с участием электронов кислорода CeO_2 . Это объясняется тем, что введение в систему $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{CeO}_2$ бескислородного

графена приводит к ускорению процессов поверхностного обмена за счет повышения электронной проводимости системы в целом. По-видимому, бескислородный графен способствует ускоренному переносу электронов в цепочке Mn–O–Ce–графен, так как играет роль проводящей платформы.

7. Показано, что присутствие бескислородного графена в нанопорошке оксида металла при условии, что не происходит их химическое взаимодействие, т.е. при сохранении sp^2 -электронной системы графена, приводит к образованию новых каталитических центров с более химически лабильными терминальными атомами кислорода. Катионы $Mn^{2/3/4+}$, $Ce^{3/4+}$ и терминальные атомы кислорода участвуют в формировании активных центров; в свою очередь, графеновые слои могут обеспечивать «туннель» для ускоренного переноса электронов.

8. По результатам каталитического тестирования проведен отбор композитов на основе графена и оксидов Ce и Mn для электрохимических исследований методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования опытных электродов. Установлено, что благодаря синергетическому эффекту взаимодействия sp^2 -электронной системы бескислородного графена и электронных оболочек оксидов церия и марганца в тройных системах $Mn_xO_y/(графен-CeO_2)$ достигаются повышенные удельная емкость >100 мА·ч/г и циклическая стабильность (кулоновская эффективность $>90\%$), сохраняющиеся после 100 циклов. Это позволяет рассматривать синтезированные гибриды в качестве перспективной базы для электродных материалов Li-ионных аккумуляторов для малоразмерных слаботочных приборов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

AcAcH – ацетилацетон;
CMF – углеродное нановолокно, декорированное оксидами церия и марганца;
CNF – углеродное нановолокно;
CVD – химическое газофазное осаждение;
EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;
EELS – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами;
Li-O₂ – литий-воздушный аккумулятор;
MF – углеродное нановолокно, декорированное диоксидом марганца;
Mn_xO_y – оксиды марганца;
NaДДС – додецилсульфат натрия;
SAED – дифракция электронов в выбранной области;
SEI – твердоэлектродный слой;
БДХ – метод Баррета-Джойнера-Халенды;
БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера;
ВОГ – восстановленный окисленный графен, восстановленный оксид графена;
ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит;
ГДТАБ – гексадецилтриметиламмоний бромид;
ГР – графен;
ГЦК – гранецентрированная кубическая;
ДДА – додециламин;
ДМК – диметилкарбонат;
ДМОА – N,N-диметилоктиламин;
КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза;
КРС – комбинационное рассеяние света;
МОКС – металлорганическая каркасная структура;
МЭА – моноэтаноламин;
ОГ – окисленный графен, оксид графена;
ОКР – область когерентного рассеяния
ПАВ – поверхностно-активное вещество;
ПВП – поливинилпирролидон;
ПМ – парафиновое масло;
ПЭГ – полиэтиленгликоль;
ПЭИ – полиэтиленимин;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;
РФА – рентгенофазовый анализ;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
СЭМВР – сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения;
Трилон Р – натриевая соль карбоксиметилированного полиэтиленimina;
УНТ – углеродные нанотрубки;
ХИТ – химический источник тока;
ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид;
ЭК – этиленкарбонат;
ЭМК – этилметилкарбонат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chi X.W., Li M.L., Di J.C., Bai P., Song L.N., Wang X.X., Li F., Liang S., Xu J.J., Yu J.H. A highly stable and flexible zeolite electrolyte solid-state Li-air battery // *Nature*, 2021, 592(7855), P. 551-557. **DOI: 10.1038/s41586-021-03410-9.**
2. Hao Z.M., Liu D.P., Ge H.Y., Zuo X.T., Feng X.L., Shao M.Z., Yu H.H., Yuan G.B., Zhang Y. Preparation of Quaternary FeCoMoCu Metal Oxides for Oxygen Evolution Reaction // *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2022, 38(3), P. 823-828. **DOI: 10.1007/s40242-022-2040-y.**
3. Добровольский Ю.А., Бушкова О.В., Астафьев Е.А., Евщик Е.Ю., Каюмов Р.Р., Корчун А.В., Дрожжин О.А., Антипов А.Е. Литий-ионные аккумуляторы: учебное пособие / М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020, 196 с.
4. Atabaki M.M., Kovacevic R. Graphene composites as anode materials in lithium-ion batteries // *Electron. Mater. Lett.*, 2013, 9, 133-153. **DOI: 10.1007/s13391-012-2134-7.**
5. Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S.K. Review of supercapacitors: Materials and devices // *J. Energy Storage*, 2019, 21, P. 801-825. **DOI: 10.1016/j.est.2019.01.010.**
6. Sharma P., Kumar V. Current Technology of Supercapacitors: A Review // *J. Electron. Mater.*, 2020, 49, P. 3520-3532. **DOI: 10.1007/s11664-020-07992-4.**
7. Bismuth-Ferrite-Based Electrochemical Supercapacitors / Jadhav V.V., Mane R.S., Shinde P.V. SpringerBriefs in Materials. Switzerland, Cham: Springer. 2020. 99 p. **DOI: 10.1007/978-3-030-16718-9.**
8. Miller E.E., Hua Y., Tezel F.H. Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors // *J. Energy Storage*, 2018, 20, P. 30-40. **DOI: 10.1016/j.est.2018.08.009.**
9. Materials for Energy Production, Conversion, and Storage / Johnson J.M., Salim N., Thomas S. USA, Boca Raton: CRC Press. 2024. 348 p. **DOI: 10.1201/9781003318859.**
10. Chen K., Yang D.Y., Huang G., Zhang X.B. Lithium–Air Batteries: Air-Electrochemistry and Anode Stabilization // *Acc. Chem. Res.*, 2021, 54(3), P. 632-641. **DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00772.**

11. Li D., Zhao L., Wang J., Yang C. Tailoring the d-Band Center over Isomorphism Pyrite Catalyst for Optimized Intrinsic Affinity to Intermediates in Lithium–Oxygen Batteries // *Adv. Energy Mater.*, 2023, 13(15), 2204057. **DOI: 10.1002/aenm.202204057.**
12. Ahn C.-H., Kalubarme R.S., Kim Y.-H., Jung K.-N., Shin K.-H., Park C.-J. Graphene/doped ceria nano-blend for catalytic oxygen reduction in non-aqueous lithium-oxygen batteries // *Electrochim. Acta*, 2014, 117, P. 18-25. **DOI: 10.1016/j.electacta.2013.11.092.**
13. Mishra S.R., Adhikari H., Kunwar D.L. Ranaweera C., Sapkota B., Ghimire M., Gupta R., Alam J. Facile hydrothermal synthesis of hollow Fe₃O₄ nanospheres: effect of hydrolyzing agents and electrolytes on electrocapacitive performance of advanced electrodes // *Int. J. Metall. Met. Phys.*, 2017, 2(7), 15 p. **DOI: 10.35840/2631-5076/9207.**
14. Ali G.A.M., Tan L.L., Jose R. Yusoff M.M., Chong K.F. Electrochemical performance studies of MnO₂ nanoflowers recovered from spent battery // *Mater. Res. Bull.*, 2014, 60, P. 5-9. **DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.08.008.**
15. Kang Y., Zhang Y.-H., Shi Q., Shi H., Xue D., Shi F.N. Highly efficient Co₃O₄/CeO₂ heterostructure as anode for lithium-ion batteries // *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, 585, P. 705-715. **DOI: 10.1016/j.jcis.2020.10.050.**
16. Печень Л.С. Оксидные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием. Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.04. М.: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. 2021. 165 с.
17. Ma S.Y., Lu Y.C., Zhu X.D., Li Z.J., Liu Q.C. Efficient Modulation of Electron Pathways by Constructing a MnO₂-x@CeO₂ Interface toward Advanced Lithium–Oxygen Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(19), P. 22104-22113. **DOI: 10.1021/acsami.2c02318.**
18. Yuan L.F., Song K.F., Liu Z.Y., Yu Y.W., Yang B.Q., Qiao H.D., Hu X.L., Fe₂O₃ nanorods decorated with ultrafine CeO₂ as binder-free cathode to improve the

performance of Li-O₂ batteries // *Electrochim. Acta*, 2021, 368, 137645. **DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137645.**

19. Jin X., Feng X., Liu D., Su Y., Zhang Z., Zhang Y. Auto-redox Strategy for the Synthesis of Co₃O₄/CeO₂ Nanocomposites and Their Structural Optimization Towards Catalytic CO Oxidation // *Chem. J. Chin. Univ.*, 2020, 41(4), P. 652-660.

20. Das H.T., Balaji T.E., Dutta S., Das N., Das P., Mondal A., Imran M. Recent trend of CeO₂-based nanocomposites electrode in supercapacitor: A review on energy storage applications // *J. Energy Storage*, 2022, 50, 104643, 22p. **DOI: 10.1016/j.est.2022.104643.**

21. Lamara F., Bounar N., Solsona B., Llopis F.J., Pico M.P., Alonso-Domínguez D., López M.L., Álvarez-Serrano I. Assessing the Electrochemical Performance of Different Nanostructured CeO₂ Samples as Anodes for Lithium-Ion Batteries // *Appl. Sci.*, 2022, 12, 22. 13p. **DOI: 10.3390/app12010022.**

22. Ghouri Z.K., Shaheer Akhtar M., Zahoor A., Barakat N.A.M., Han W., Park M., Pant B., Saud P.S., Lee C.H., Kim H.Y. High-efficiency super capacitors based on hetero-structured α -MnO₂ nanorods // *J. Alloys Compd.*, 2015, 642, P. 210-215. **DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.082.**

23. Ju W., Jin B., Dong C., Wen Z., Jiang Q. Rice-shaped Fe₂O₃@C@Mn₃O₄ with threelayer core-shell structure as a high-performance anode for lithium-ion batteries // *J. Electroanal. Chem.*, 2020, 861, 113942. **DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.113942.**

24. Zhou Y., Cheng X., Tynan B., Sha Z., Huang F., Islam M.S., Zhang J., Rider A.N., Dai L., Chu D., Wang D.-W., Han Z., Wang C.-H. High-performance hierarchical MnO₂/CNT electrode for multifunctional supercapacitors // *Carbon*, 2021, 184, P. 504-513. **DOI: 10.1016/j.carbon.2021.08.051.**

25. Xie M., Wang R., Wang N., Zhang Q., Zhang X., Feng C., Huang L., Xu Y., Jiao Y., Chen J. MnO₂@CeO₂ composite cathode for aqueous zinc-ion batteries: enhanced electrical conductivity and stability through Mn–O–Ce bonds // *J. Mater. Chem. A*, 2023, 11, P. 21927-21936. **DOI: 10.1039/D3TA04837C.**

26. Abdul-Aziz M.R.R., Hassan A., Abdel-Aty A.A.R., Saber M.R., Ghannam R., Anis B., Heidari H., Khalil G. High Performance Supercapacitor Based on Laser Induced

Graphene for Wearable Devices // *IEEE Access*, 2020, 8, P. 200573-200580. **DOI: 10.1109/ACCESS.2020.3035828.**

27. Zhang J., Jiang J., Li H., Zhao X.S. A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes // *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4(10), P. 4009-4015. **DOI: 10.1039/C1EE01354H.**

28. Zhai Z., Zhang L., Du T., Ren B., Xu Y., Wang S., Miao J., Liu Z. A review of carbon materials for supercapacitor // *Mater. Des.*, 2022, 221, 111017. 19p. **DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111017.**

29. Wang F., Wu X., Yuan X., Liu Z., Zhang Y., Fu L., Zhu Y., Zhou Q., Wu Y., Huang W. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs // *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, P. 6816-6854. **DOI: 10.1039/C7CS00205J.**

30. El-Kady M.F., Shao Y., Kaner R.B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond // *Nature Rev. Mater.*, 2016, 1, P. 1-4. **DOI: 10.1038/natrevmats.2016.33.**

31. Cao D., Bai Y., Zhang J.F., Tan G.Q., Wu C. Irreplaceable carbon boosts Li-O₂ batteries: From mechanism research to practical application // *Nano Energy*, 2021, 89, 106464. **DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106464.**

32. Yao F., Pham D.T., Lee Y.H. Carbon-Based Materials for Lithium-Ion Batteries, Electrochemical Capacitors, and Their Hybrid Devices // *ChemSusChem*, 2015, 8, P. 2284-2311. **DOI: 10.1002/cssc.201403490.**

33. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6), P. 1339. **DOI: 10.1021/ja01539a017.**

34. Pei S., Cheng H.M. The reduction of graphene oxide // *Carbon*, 2012, 50(9), P. 3210-3228. **DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.**

35. Mazloun-Ardakani M., Mohammadian-Sarcheshmeh H., Naderi H., Farbod F., Sabaghian F. Fabrication of a high-performance hybrid supercapacitor using a modified graphene aerogel/cerium oxide nanoparticle composite // *J. Energy Storage*, 2019, 26, 100998, 8 p. **DOI: 10.1016/j.est.2019.100998.**

36. Wu G., Yang X., Hou C., Li Y., Zhang Q., Wang H. High volumetric energy density asymmetric fibrous supercapacitors with coaxial structure based on graphene/MnO₂

hybrid fibers // *ChemElectroChem*, 2020, 7(22), P. 4641-4648. **DOI: 10.1002/celec.202001139.**

37. Novik N.N., Konakov V.G., Archakov I. Yu. Zirconia and ceria based ceramics and nanoceramics – a review on electrochemical and mechanical properties // *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2015, 40. P. 188-207.

38. Nemati F., Rezaie M., Tabesh H., Eid K., Xu G., Ganjali M.R., Hosseini M., Karaman C., Erk N., Show P.-L., Zare N., Karimi-Maleh H. Cerium functionalized graphene nano-structures and their applications; A review // *Environ. Res.*, 2022, 208, 12 p. **DOI: 10.1016/j.envres.2022.112685.**

39. Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Tret'yakov Yu.D. Nanocrystalline Ceria: Synthesis, Structure-Sensitive Properties, and Promising Applications // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, 80, 3, P. 604-617. **DOI: 10.1134/S1070363210030412.**

40. Mohd Fadzil N.A., AB Rahim M.H., Pragas Maniam G. Brief review of ceria and modified ceria: synthesis and application // *Mater. Res. Express*, 2018, 5(8), 085019. **DOI: 10.1088/2053-1591/aad2b5.**

41. Hartati Y.H., Topkaya S.N., Gaffar S., Bahti H.H., Cetin A.E. Synthesis and characterization of nanoceria for electrochemical sensing applications // *RSC Advanced*, 2021, 11, P. 16216-16235. **DOI: 10.1039/D1RA00637A.**

42. Pundir S., Priya R., Singh K., Kaur H., Choudhary P. A systematic study on synthesis of CeO₂ nanoparticles by various routes // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2023, 1110, 012030, 11p. **DOI: 10.1088/1755-1315/1110/1/012030.**

43. Kitsou I., Roussi E., Tsetsekou A. Synthesis of aqueous nanodispersed nanocrystalline ceria suspensions by a novel organic/inorganic precipitation method // *Ceram. Int.*, 2017, 43(4), P. 3861-3865. **DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.12.047.**

44. Ketzial J.J., Nesaraj A.S. Synthesis of CeO₂ nanoparticles by chemical precipitation and the effect of a surfactant on the distribution of particle sizes // *J. Ceram. Process. Res.*, 2011, 12(1), P. 74-79.

45. Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Taheri-Nassaj E. Synthesis of high surface area Al₂O₃-CeO₂ composite nanopowder via inverse co-precipitation method // *Ceram. Int.*, 2011, 37, 4, P. 1251-1257. **DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.12.004.**

46. Godinho M.J., Gonçalves R.F., S Santos L.P., Varela J.A., Longo E., Leite E.R. Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-δ} powder // *Mater. Lett.*, 2007, 61, 8-9, P. 1904-1907. **DOI: 10.1016/j.matlet.2006.07.152.**
47. Rudayni H.A., Chaudhary A.A., Abu-Taweel G.M., Shariq M., Imran M. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanoparticles and its application in electrochemical detection of nitrofurantoin antibiotics // *Europhys. Lett.*, 2022, 137, 6, 66005. **DOI: 10.1209/0295-5075/ac6065.**
48. Иванов В.К., Полежаева О.С., Гиль Д.О., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия // *Доклады Академии наук*, 2009, 426, 5, с. 632-634.
49. Godlaveeti S.K., Chintaparty R., Somala A.R., Alothman A.A., Mohammad S., Nagireddy R.R. Hydrothermal Synthesis of the CeO₂ Nanoparticles and Its Calcination Temperature Effect on Dielectric and Supercapacitor Performance // *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2023, 12, 10, 103011. **DOI: 10.1149/2162-8777/acfe97.**
50. Zhang D., Niu F., Li H., Shi L., Fang J. Uniform ceria nanospheres: solvothermal synthesis, formation mechanism, size-control and catalytic activity // *Powder Technol.*, 2011, 207, P. 35-41. **DOI: 10.1016/j.powtec.2010.10.007.**
51. Baqer A.A., Matori K.A., Al-Hada N.M., Shaari A.H., Saion E., Chyi J.L.Y. Effect of polyvinylpyrrolidone on cerium oxide nanoparticle characteristics prepared by a facile heat treatment technique // *Results Phys.*, 2017, 7, P. 611-619. **DOI: 10.1016/j.rinp.2017.01.020.**
52. Trusova E.A., Trutnev N.S. Cryochemical synthesis of ultrasmall, highly crystalline, nanostructured metal oxides and solts // *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, 9, P. 1755-1763. **DOI: 10.3762/bjnano.9.166.**
53. Tang W., Li W., Shan X., Wu X., Chen Y. Template-free synthesis of hierarchical layer-stacking CeO₂ nanostructure with enhanced catalytic oxidation activity // *Mater. Lett.*, 2015, 140, P. 95-98. **DOI: 10.1016/j.matlet.2014.11.011.**
54. Wang Y., Su H.-J., Wang S.-D. Ceria nanocube with reactive {100} exposure planes: Simple and controllable synthesis under moderate conditions // *Ceram. Int.*, 2019, 45, P. 15199-15204. **DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.004.**

55. Calvache-Muñoz J., Prado F.A., Rodríguez-Páez J.E. Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2017, 529, P. 146-159. **DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.05.059.**
56. Manoharan D., Vishista K. Optical Properties of Nano-Crystalline Cerium Dioxide Synthesized by Single Step Aqueous Citrate-Nitrate Gel Combustion Method // *Asian J. Chem.*, 2013, 25, 16, P. 9045-9049. **DOI: 10.14233/ajchem.2013.14984.**
57. Lu J., Fang Z.Z. Synthesis and Characterization of Nanoscaled Cerium (IV) Oxide via a Solid-State Mechanochemical Method // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89, 3, P. 842-847. **DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00829.x.**
58. Zhou C., Zhu D., Wang D. Synthesis and Characterization of Cerium Dioxide Nanoparticles Obtained by a Novel Soft Mechanochemical Method Combined with Sol–Gel Method // *Nano*, 2017, 12, 2, 8p. **DOI: 10.1142/S1793292017500205.**
59. Danielis M., Felli A., Zampol M., Fonda N., Brüner P., Grehl T., Furlani E., Maschio S., Colussi S., Trovarelli A. Tuning Chemical and Morphological Properties of Ceria Nanopowders by Mechanochemistry // *ACS Omega*, 2024, 9, 10, P. 12046-12059. **DOI: 10.1021/acsomega.3c09926.**
60. Patil B.B., Pawar S.H. Structural, morphological and electrical properties of spray deposited nano-crystalline CeO₂ thin films // *J. Alloys Compd.*, 2011, 509, 2, P. 414-420. **DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.045.**
61. Shih. S.-J., Wu Y.-Y., Chen C.-Y., Yu C.-Y. Morphology and formation mechanism of ceria nanoparticles by spray pyrolysis // *J. Nanopart. Res.*, 2012, 14, 879. **DOI: 10.1007/s11051-012-0879-4.**
62. Xue S.-F., Li Y.-J., Zheng. F.-H., Bian X., Wu W.-Y., Yang C.-H. Characterization of CeO₂ microspheres fabricated by an ultrasonic spray pyrolysis method // *Rare Met.*, 2021, 40, P. 31-39. **DOI: 10.1007/s12598-020-01594-z.**
63. Ravishankar T.N., Ramakrishnappa T., Nagaraju G., Rajanaika H. Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanoparticles via Solution Combustion Method for Photocatalytic and Antibacterial Activity Studies // *ChemistryOpen*, 2015, 4, 2, P. 146-154. **DOI: 10.1002/open.201402046.**

64. Umale S.V., Tambat S.N., Sontakke S.M. Combustion synthesized CeO₂ as an anodic material in dye sensitized solar cells // *Mater. Res. Bull.*, 2017, 94, P. 483-488. **DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.07.004.**
65. Hemantha Reddy M.V., Hari Krishna R., Chandraprabha M.N., Vinutha H.R., Krishna Murthy T.P., Sasikumar M. Defect tuning and its effect on conductivity, dielectric properties of combustion derived nano CeO₂: A fuel dependent approach // *Ceram. Int.*, 2024, 50, 22, P. 47333-47344. **DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.09.084.**
66. Badnore A.U., Chaudhari A.P., Patel J.K., Pandit A.B. Effect of solvents on properties of the ultrasound assisted synthesized ceria nanoparticles and its performance as an adsorbent // *Adv. Powder Technol.*, 2019, 30(5), P. 1058-1066. **DOI: 10.1016/j.appt.2019.03.001.**
67. Fereydouni N., Sadeghnia H.R., Ghayour Mobarhan M., Movaffagh J., Baradaran Rahimi V., Hashemzadeh A., Mardani Z., Darroudi M. Nanoceria: Polyphenol-based green synthesis, mechanism of formation, and evaluation of their cytotoxicity on L929 and HFFF2 cells // *J. Mol. Struct.*, 2019, 1186, P. 23-30. **DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.03.014.**
68. Hkiri K., Mohamed H.E.A., Ghotekar S., Maaza M. Green synthesis of cerium oxide nanoparticles using Portulaca oleracea Extract: Photocatalytic activities // *Inorg. Chem. Commun.*, 2024, 162, 112243. **DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112243.**
69. Rihan, Bano L., Qamar M., Khan A., Shafiullah, Alam A. A Decade of Transition from Chemical to Green Synthesis of Nanoceria and Nanozirconia: Exploring Their Biomedical Potential // *ChemistrySelect*, 2025, 10, 33, e02134, 28 p. **DOI: 10.1002/slct.202502134.**
70. Wang W., Xu W., Zhao Z., Cheng M., Xun M., Liu H. Method and Application of Surface Modification of Cerium Dioxide // *Adv. Eng. Mater.*, 2024, 26, 14, 20p. **DOI: 10.1002/adem.202400092.**
71. Padmanathan N., Selladurai S. Electrochemical capacitance of porous NiO–CeO₂ binary oxide synthesized via sol–gel technique for supercapacitor // *Ionics*, 2014, 20, P. 409-420. **DOI: 10.1007/s11581-013-0989-8.**

72. Jiang L., Yao M., Liu B., Li Q., Liu R., Lv H., Lu S., Gong C., Zou B., Cui T., Liu B., Hu G., Wagberg T. Controlled Synthesis of CeO₂/Graphene Nanocomposites with Highly Enhanced Optical and Catalytic Properties // *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, P. 11741-11745. **DOI: 10.1021/jp3015113.**
73. Zhang M., Jiang D., Jiang H. Enhanced oxygen storage capacity of Ce_{0.88}Mn_{0.12}O_y compared to CeO₂: An experimental and theoretical investigation // *Mater. Res. Bull.*, 2012, 47, 12, P. 4006-4012. **DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.08.070.**
74. Zhou B., Dong S., Zhao H., Wu P. Effects of electronic modification and structural distortion on ferromagnetism in sputtered CeO₂ films with isovalent Sn⁴⁺ doping // *RSC Adv.*, 2014, 4, P. 63228-63233. **DOI: 10.1039/C4RA12228C.**
75. Khan M.A.M., Siwach R., Kumar S., Ahamed M., Ahmed J. Frequency and temperature dependence of dielectric permittivity/electric modulus, and efficient photocatalytic action of Fe-doped CeO₂ NPs // *J. Alloys Compd.*, 2021, 856, 158127. **DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158127.**
76. Albu Z., Al Abass N., Sharma P.K., Qahtan T.F., Huang S., Rashid N., Sanfo G., Pineda M., Al-Sayoud A., AlOtaibi B., Abdi-Jalebi M. Transition metal doping of CeO₂ boosts photo-assisted electrocatalytic oxygen evolution performance // *J. Energy Chem.*, 2025, 110, P. 973-985. **DOI: 10.1016/j.jechem.2025.06.075.**
77. Abdulwahab K.O., Khan M.M., Jennings J.R. Doped Ceria Nanomaterials: Preparation, Properties, and Uses // *ACS Omega*, 2023, 8(34), P. 30802-30823. **DOI: 10.1021/acsomega.3c01199.**
78. Chen J., Feng W., Zhao W. Anion-Doped CeO₂ for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries // *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 584, 152613. **DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.152613.**
79. Zhong W., Xiao R., Huang S., Xiao M., Wang S., Han D., Meng Y. Surface Alkali-Modified Nano-CeO₂ for Atmospherically Catalytic Polycondensation of CO₂ and Diol // *Catalysts*, 2024, 14(11), 770. **DOI: 10.3390/catal14110770.**
80. Mei L., Zhenxue S., Zhaogang S., Yanhong H., Mitang W., Hangquan L. Effect of Surface Modification on Behaviors of Cerium Oxide Nanopowders // *J. Rare Earths*, 2007, 25, 3, P. 368-372. **DOI: 10.1016/S1002-0721(07)60438-4.**

81. Lazic V., Zivkovic L.S., Sredojevic D., Fernandes M.M., Lanceros-Mendez S., Ahrenkiel S.P., Nedeljkovic J.M. Tuning Properties of Cerium Dioxide Nanoparticles by Surface Modification with Catecholate-type of Ligands // *Langmuir*, 2020, 36, 33, P. 9738-9746. **DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c01163.**
82. Yang J. Synthesis of CeO₂-Based Materials by Combination of Sol-Gel and Solvothermal Processing and their Application for Catalytic CO Oxidation: doct. nat. sc. thesis, Vienna, 2014, 145p.
83. Mohite D.D., Patil P.V., Lokhande P.E., Chavan S.S., Kadam M.A., Kadam V., Jagtap C., Rednam U., Lakal N., Al-Asbahi B.A. Electrochemical property evaluation of cerium oxide and copper oxide nanocomposites via microwave-assisted synthesis // *Ionics*, 2025, 31, P. 8719-8730. **DOI: 10.1007/s11581-025-06483-y.**
84. Anantha M.S., Anarghya D., Hu C., Reddy N., Venkatesh K., Muralidhara H.B. Enhancing the electrochemical and cyclic performance of IRFBs through electrode modification using novel MnO₂@CeO₂ composite // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2020, 31, P. 15286-15295. **DOI: 10.1007/s10854-020-04093-0.**
85. Zhang H., Gu J., Tong J., Hu Y., Guan B., Hu B., Zhao J., Wang C. Hierarchical porous MnO₂/CeO₂ with high performance for supercapacitor electrodes // *Chem. Eng. J.*, 2016, 286, P. 139-149. **DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.057.**
86. Sengupta S., Anantha M.S., Muralidhara H.B., Kundu M. Nanostructured MnO₂/CeO₂ composite as anode material for high performance Li-ion battery // *Mater. Lett.*, 2022, 308, 131298, 4p. **DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131298.**
87. Ma M., Wang H., Liang S., Guo S., Zhang Y., Du X. Porous carbon-wrapped cerium oxide hollow spheres synthesized via microwave hydrothermal for long-cycle and high-rate lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*, 2017, 256, P. 110-118. **DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.041.**
88. Shi Y., Fu J., Hui K., Liu J., Gao C., Chang S., Chen Y., Gao X., Gao T., Xu L., Wei Q., Tang M. Promoting the Electro-chemical Properties of Yolk-Shell-Structured CeO₂ Composites for Lithium-Ion Batteries // *Microstructures*, 2021, 1, 2021005. **DOI: 10.20517/microstructures.2021.04.**

89. Sonsupap S., Chanlek N., Kidkhunthod P., Sinprachim T., Maensiri S. Synthesis and Electrochemical Properties of Electrospun Cerium Oxide (CeO_2) Nanoparticles/Carbon Nanofibers // *J. Electron. Mater.*, 2022, 51, P. 2933-2948. DOI: 10.1007/s11664-022-09587-7.
90. Luo Y., Yang T., Zhao Q., Zhang M. CeO_2 /CNTs hybrid with high performance as electrode materials for supercapacitor // *J. Alloys Compd.*, 2017, 729, P. 64-70. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.165.
91. Xua T., Leia X., Gua G., Zoub R., Wu Q. Facile synthesis of CeO_2 -graphene oxide composites with enhanced visiblelight photocatalytic performance // *Mater. Sci. Eng. B*, 2019, 244, P. 49-55. DOI: 10.1016/j.mseb.2019.04.023.
92. Anantha M.S., Dinesh A., Kundu M., Rani M., Venkatesh K., Raghu M.S., Kumar K.Y., Muralidhara H.B. Single step assemble of cerium oxide embellished on layered graphene oxide: An efficacious electrode for supercapacitors and hydrogen evolution reaction // *Mater. Sci. Eng. B*, 2022, 284, 115924. DOI: 10.1016/j.mseb.2022.115924.
93. Britto S., Ramasamy V., Murugesan P., Neppolian B., Kavinkumar T. Graphene based ceria nanocomposite synthesized by hydrothermal method for enhanced supercapacitor performance // *Diam. Relat. Mater.*, 2020, 105, 107808, 9p. DOI: 10.1016/j.diamond.2020.107808.
94. Ogunniran K.O., Murugadoss G., Thangamuthu R., Nishanthi S.T. Nanostructured $\text{CeO}_2/\text{FeO}_3/\text{Mn-RGO}$ Composite as Anode Material in Li-Ion Battery // *J. Alloys Compd.*, 2019, 786, P. 873-883. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.02.024.
95. Trusova E.A. Nanostructured ceria-graphene composites as promising components of the materials for electrochemical purposes. In: Elmehdi M., editor. Foundry process engineering and complex casting technologies. Istanbul: Halic Publishing House, 2026, P. 44-73. DOI: 10.5281/zenodo.18622455.
96. Joung D., Singh V., Park S., Schulte A., Seal S., Khondaker S.I. Anchoring Ceria Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide and Their Electronic Transport Properties // *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(50), P. 24494-24500. DOI: 10.1021/jp206485v.

97. Yang G., Li L., Lee W.B., Ng M.C. Structure of graphene and its disorders: a review // *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2018, 19(1), P. 613-648. **DOI: 10.1080/14686996.2018.1494493.**
98. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nat. Mater.*, 2007, 6, P. 183-191. **DOI: 10.1038/nmat1849.**
99. Lee C., Wei X., Kysar J.W. Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene // *Science*, 2008, 321, 5887, P. 385-388. **DOI: 10.1126/science.1157996.**
100. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene // *Nano Lett.*, 2008, 8(3), P. 902-907. **DOI: 10.1021/nl0731872.**
101. Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H.L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene // *Solid State Commun.*, 2008, 146, 9, 10, P. 351-355. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
102. Abergel D.S.L., Apalkov V., Berashevich J., Ziegler K., Chakraborty T. Properties of Graphene: A Theoretical Perspective // *Adv. Phys.*, 2010, 59, 4, P. 261-482. **DOI: 10.1080/00018732.2010.487978.**
103. Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S. Graphene-Based Ultracapacitors // *Nano Lett.*, 2008, 8, 10, P. 3498-3502. **DOI: 10.1021/nl802558y.**
104. Dezfuli A.S., Ganjali M.R., Norouzi P., Faridbod F. Facile sonochemical synthesis and electrochemical investigation of ceria/graphene nanocomposites // *J. Mater. Chem. B*, 2015, 3, P. 2362-2370. **DOI: 10.1039/C4TB01847H.**
105. Srivastava M., Das A.K., Khanra P., Uddin M.E., Kim N.H., Lee J.H. Characterizations of in situ grown ceria nanoparticles on reduced graphene oxide as a catalyst for the electrooxidation of hydrazine // *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, P. 9792-9801. **DOI: 10.1039/C3TA11311F.**
106. Shams S.S., Zhang R., Zhu J. Graphene synthesis: a Review // *Mater. Sci.-Pol.*, 2015, 33(3), P. 566-578.
107. Zhang Z., Fraser A., Ye S., Merle G., Barralet J. Top-down bottom-up graphene synthesis // *Nano Futures*, 2019, 3, 32 p. **DOI: 10.1088/2399-1984/ab4eff.**

108. Yan Y., Nashath F.Z., Chen S., Manickam S., Lim S.S., Zhao H., Lester E., Wu T., Pang C.H. Synthesis of graphene: Potential carbon precursors and approaches // *Nanotechnol. Rev.*, 2020, 9(1), P. 1284-1314. **DOI: 10.1515/ntrev-2020-0100.**
109. Liu F., Li P., An H., Peng P., McLean B., Ding F. Achievements and Challenges of Graphene Chemical Vapor Deposition Growth // *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32, 40, 2203191. **DOI: 10.1002/adfm.202203191.**
110. Song Y., Zou W., Lu Q., Lin L., Liu Z. Graphene Transfer: Paving the Road for Applications of Chemical Vapor Deposition Graphene // *Small*, 2021, 17, 2007600. **DOI: 10.1002/smll.202007600.**
111. Mishra N., Boeckl J., Motta N., Iacopi F. Graphene growth on silicon carbide: A review // *Phys. Status Solidi A*, 2016, 213, P. 2277-2289. **DOI: 10.1002/pssa.201600091.**
112. Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Röhr J., Rotenberg E., Schmid A.K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide // *Nature Mater.*, 2009, 8, P. 203-207. **DOI: 10.1038/nmat2382.**
113. Norimatsu W., Kusunoki M. Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(8), P. 3501-3511. **DOI: 10.1039/C3CP54523G.**
114. Wan X., Chen K., Liu D., Chen J., Miao Q., Xu J. High-Quality Large-Area Graphene from Dehydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *Chem. Mater.*, 2012, 24, 20, P. 3906-3915. **DOI: 10.1021/cm301993z.**
115. Dai W., Wang D. Cutting Methods and Perspectives of Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 18, P. 9593-9617. **DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c01756.**
116. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*, 2004, 306(5696), P. 666-669. **DOI: 10.1126/science.1102896.**
117. Zhu H., Cao Y., Zhang J., Zhang W., Xu Y., Guo J., Yang W., Liu J. One-step preparation of graphene nanosheets via ball milling of graphite and the application in

lithium-ion batteries // *J. Mater. Sci.*, 2016, 51, P. 3675-3683. **DOI: 10.1007/s10853-015-9655-z.**

118. Damm C., Nacken T.J., Peukert W. Quantitative evaluation of delamination of graphite by wet media milling // *Carbon*, 2015, 81, P. 284-294. **DOI: 10.1016/j.carbon.2014.09.059.**

119. Nepal A., Singh G.P., Flanders B.N., Sorensen C.M. One-step synthesis of graphene via catalyst-free gas-phase hydrocarbon detonation // *Nanotechnol.*, 2013, 24, 245602, 7p. **DOI: 10.1088/0957-4484/24/24/245602.**

120. Wright J.P., Sigdel S., Corkill S., Covarrubias J., LeBan L., Nepal A., Li J., Divigalpitiya R., Bossmann S.H., Sorensen C.M. Synthesis of turbostratic nanoscale graphene via chamber detonation of oxygen/acetylene mixtures // *Nano Select*, 2022, 3, 1054. **DOI: 10.1002/nano.202100305.**

121. Ciesielski A., Samori P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation // *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(1), P. 381-398. **DOI: 10.1039/C3CS60217F.**

122. Xu Y., Cao H., Xue Y., Li B., Cai W. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges // *Nanomater.*, 2018, 8(11), 942, 32 p. **DOI: 10.3390/nano8110942.**

123. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nat. Nanotech.*, 2008, 3, P. 563-568. **DOI: 10.1038/nnano.2008.215.**

124. Coleman J.N. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene // *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46, P. 14-22. **DOI: 10.1021/ar300009f.**

125. Trusova E.A., Klimenko I.V., Afzal A.M., Shchegolikhin A.N., Jurina L.V. Comparison of oxygen-free graphene sheets obtained in DMF and DMF-aqua media // *New J. Chem.*, 2021, 45(23), P. 10448-10458. **DOI 10.1039/D1NJ01015H.**

126. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., Abramchuk S.S., Perezhogin I.A. Sonochemical Preparation and Subsequent Fixation of Oxygen-Free Graphene Sheets at

- N, N-Dimethyloctylamine-Aqua Boundary // *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2018, 2018, 11 p. **DOI: 10.1155/2018/6026437.**
127. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T.A., Stubos A.K. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes // *Small*, 2009, 5, P. 1841-1845. **DOI: 10.1002/smll.200900242.**
128. Liu W.W., Wang J.N. Direct exfoliation of graphene in organic solvents with addition of NaOH // *Chem. Commun.*, 2011, 47, P. 6888-6890. **DOI: 10.1039/C1CC11933H.**
129. Guardia L., Fernandez-Merino M.J., Paredes J.I., Solis-Fernandez P., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants // *Carbon*, 2011, 49, P. 1653-1662. **DOI: 10.1016/j.carbon.2010.12.049.**
130. Sasikala S.P., Poulin P., Aymonier C. Prospects of Supercritical Fluids in Realizing Graphene-Based Functional Materials // *Adv. Mater.*, 2016, 28(14), P. 2663-2691. **DOI: 10.1002/adma.201504436.**
131. Yu P., Lowe S.E., Simon G.P., Zhong Y.L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2015, 20, P. 329-338. **DOI: 10.1016/j.cocis.2015.10.007.**
132. Wang Y., Shi Z.X., Yin J. Facile Synthesis of Soluble Graphene via a Green Reduction of Graphene Oxide in Tea Solution and Its Biocomposites // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3, 4, P. 1127-1133. **DOI: 10.1021/am1012613.**
133. Haghighi B., Tabrizia M.A. Green-synthesis of reduced graphene oxide nanosheets using rose water and a survey on their characteristics and applications // *RSC Adv.*, 2013, 3, P. 13365-13371. **DOI: 10.1039/C3RA40856F.**
134. Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Rabchinskii M.K., Sokura L.A., Stolyarova D.Y., Baidakova M.V., Shashkin D.P., Trofimuk A.D., Smirnov D.A., Komarov I.A., Timofeeva V.A., Melnikov V.P. Graphene Oxide Chemistry Management via the use of $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oxidizing Agents // *Nanomater.*, 2021, 11, 915, 19 p. **DOI: 10.3390/nano11040915.**

135. Kuzenkova A.S., Romanchuk A.Y., Trigub A.L., Maslakov K.I., Egorov A.V., Amidani L., Kittrell C., Kvashnina K.O., Tour J.M., Talyzin A.V., Kalmykov S.N. New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction // *Carbon*, 2020, P. 291-302. **DOI: 10.1016/j.carbon.2019.10.003.**
136. Dubin S., Gilje S., Wang K., Tung V.C., Cha K., Hall A.S., Farrar J., Varshneya R., Yang Y., Kaner R.B. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents // *ACS Nano*, 2010, 4, 7, P. 3845-3852. **DOI: 10.1021/nn100511a.**
137. Toh S.Y., Loh K.S., Kamarudin S.K., Daud W.R.W. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization // *Chem. Eng. J.*, 2014, 251, P. 422-434. **DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.004.**
138. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A., Piner R.D., Ruoff R.S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors // *Carbon*, 2010, 48, 7, P. 2118-2122. **DOI: 10.1016/j.carbon.2010.02.001.**
139. Wang B., Ruan T., Chen Y., Jin F., Peng L., Zhou Y., Wang D., Dou S. Graphene-based composites for electrochemical energy storage // *Energy Storage Mater.*, 2020, 24, P. 22-51. **DOI: 10.1016/j.ensm.2019.08.004.**
140. Dezfouli A.S., Ganjali M.R., Naderi H.R., Norouzi P. A high performance supercapacitor based on a ceria/graphene nanocomposite synthesized by a facile sonochemical method // *RSC Advances*, 2015, 5(57), P. 46050-46058. **DOI: 10.1039/C5RA02957K.**
141. Tarcan R., Todor-Boer O., Petrovai I., Leordean C., Astilean S., Botiz I. Reduced graphene oxide today // *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8, P. 1198-1224. **DOI: 10.1039/C9TC04916A.**
142. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and application // *Adv. Mater.*, 2010, 22, P. 3906-3924. **DOI: 10.1002/adma.201001068.**
143. Jiang L., Yao M., Liu B., Li Q., Liu R., Yao Z., Liu B. Shape-selective synthesis and optical performance of ceria nanocrystal/graphene hybrid composites // *CrystEngComm*, 2013, 15(18), P. 3739-3743. **DOI: 10.1039/C3CE27109A.**

144. Sakthivel T.S., Das S., Pratt C.J., Seal S. One-pot synthesis of a ceria-graphene oxide composite for the efficient removal of arsenic species // *Nanoscale*, 2017, 9(10), P. 3367-3374. **DOI: 10.1039/C6NR07608D.**
145. Liu X., Jie H., Liu R., Liu Y., Li T., Lyu K. Research on the Preparation and Anticorrosion Properties of EP/CeO₂-GO Nanocomposite Coating // *Polymers*, 2021, 13(2), 183, 14 p. **DOI: 10.3390/polym13020183.**
146. Amrollahi S., Ramezanzadeh B., Yari H., Ramezanzadeh M., Mahdavian M. In-situ growth of ceria nanoparticles on graphene oxide nanoplatelets to be used as a multifunctional (UV shield/radical scavenger/anticorrosive) hybrid compound for exterior coatings // *Prog. Org. Coat.*, 2019, 136, 105241. **DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105241.**
147. Li T., Liu H. A simple synthesis method of nanocrystals CeO₂ modified rGO composites as electrode materials for supercapacitors with long time cycling stability // *Powder Techn.*, 2018, 327, P. 275-281. **DOI: 10.1016/j.powtec.2017.12.073.**
148. Min C., He Z., Liu D., Jia W., Qian J., Jin Y., Li S. Ceria/reduced Graphene Oxide Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Its Lubrication Application // *ChemistrySelect*, 2019, 4, P. 4615-4623. **DOI: 10.1002/slct.201900862.**
149. Khan M.E., Khan M.M., Cho M.H. Ce³⁺-ion, Surface Oxygen Vacancy, and Visible Light-induced Photocatalytic Dye Degradation and Photocapacitive Performance of CeO₂-Graphene Nanostructures // *Sci. Rep.*, 2017, 7, 5928. **DOI: 10.1038/s41598-017-06139-6.**
150. Baranik A., Sitko R., Gagor A., Queralt I., Margu   E., Zawisza B. Graphene Oxide Decorated with Cerium(IV) Oxide in Determination of Ultratrace Metal Ions and Speciation of Selenium // *Anal. Chem.*, 2018, 90(6), P. 4150-4159. **DOI: 10.1021/acs.analchem.8b00137.**
151. Palai P.K., Mondal A., Chakraborti C.K., Banerjee I., Pal K., Rathnam V.S.S. Doxorubicin Loaded Green Synthesized Nanoceria Decorated Functionalized Graphene Nanocomposite for Cancer-Specific Drug Release // *J. Clust. Sci.*, 2019, 30, P. 1565-1582. **DOI: 10.1007/s10876-019-01599-4.**

152. Li L., Jing F., Yan J., Jing J., Chu W. Highly effective self-propagating synthesis of CeO₂-doped MnO₂ catalysts for toluene catalytic combustion // *Catal. Today*, 2017, 297, P. 167-172. **DOI: 10.1016/j.cattod.2017.04.053.**
153. Du H., Wang Y., Arandiyan H., Younis A., Scott J., Qu B., Wan T., Lin X., Chen J., Chu D. Design and synthesis of CeO₂ nanowire/MnO₂ nanosheet heterogeneous structure for enhanced catalytic properties // *Mater. Today Commun.*, 2017, 11, P. 103-111. **DOI: 10.1016/j.mtcomm.2017.03.002.**
154. Ghosh S.K. Diversity in the Family of Manganese Oxides at the Nanoscale: From Fundamentals to Applications // *ACS Omega*, 2020, 5(40), P. 25493-25504. **DOI: 10.1021/acsomega.0c03455.**
155. Flores E., Novák P., Berg E.J. In situ and Operando Raman Spectroscopy of Layered Transition Metal Oxides for Li-ion Battery Cathodes // *Front. Energy Res.*, 2018, 6, 82, 16p. **DOI: 10.3389/fenrg.2018.00082.**
156. Housel L.M., Wang L., Abraham A., Huang J., Renderos G.D., Quilty C.D., Brady A.B., Marschilok A.C., Takeuchi K.J., Takeuchi E.S. Investigation of α -MnO₂ Tunneled Structures as Model Cation Hosts for Energy Storage // *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51, 3, P. 575-582. **DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00478.**
157. Ding B., Zheng P., Ma P., Lin J. Manganese Oxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Theranostic Applications // *Adv. Mater.*, 2020, 32, 10, 35p. **DOI: 10.1002/adma.201905823.**
158. Zhang X., Li H., Hou F., Yang Y., Dong H., Liu N., Wang Y., Cui L. Synthesis of highly efficient Mn₂O₃ catalysts for CO oxidation derived from Mn-MIL-100 // *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 411, P. 27-33. **DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.179.**
159. Pudukudy M., Yaakob Z. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance of Mesoporous α -Mn₂O₃ Microspheres Prepared via a Precipitation Route // *J. Nanopart.*, 2016, 2016, 8037013, 7p. **DOI: 10.1155/2016/8037013.**
160. Kolathodi M.S., Hanumantha Rao S.N., Natarajan T.S., Singh G. Beaded Manganese Oxide (Mn₂O₃) Nanofibers: Preparation and Application for Capacitive Energy Storage // *J. Mater. Chem.*, 2016, 4, P. 7883-7891. **DOI: 10.1039/C6TA01948J.**

161. Zhang Y., Yan Y., Wang X., Li G., Deng D., Jiang L., Shu C., Wang C. Facile Synthesis of Porous Mn_2O_3 Nanoplates and Their Electrochemical Behavior as Anode Materials for Lithium Ion Batteries // *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, P. 6126-6130. **DOI: 10.1002/chem.201304935.**
162. Li W., Shao J., Liu Q., Liu X., Zhou X., Hu J. Facile synthesis of porous Mn_2O_3 nanocubics for high-rate supercapacitors // *Electrochimica Acta*, 2015, 157, P. 108-114. **DOI: 10.1016/j.electacta.2015.01.056.**
163. Shao D., Li X., Yang M., Li J., Chen R., Zheng X., Niu Y., Qi Y. Synthesis of porous Mn_2O_3 architecture for supercapacitor electrode application // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2023, 658, 130532. **DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130532.**
164. Yewale M.A., Jadhavar A.A., Kadam R.A., Velhal N.B., Nakate U.T., Teli A.M., Shin J.C., Nguyen L.N., Shin D.K., Kaushik N.K. Hydrothermal synthesis of manganese oxide (Mn_3O_4) with granule-like morphology for supercapacitor application // *Ceram. Int.*, 2022, 48, 19, P. 29429-29437. **DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.144.**
165. Chen J., Hu X., Gao H., Yan S., Chen S., Liu X. Graphene-wrapped $\text{MnCO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ nanocomposite as an advanced anode material for lithium-ion batteries: Synergistic effect and electrochemical performances // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2022, 99, P. 9-17. **DOI: 10.1016/j.jmst.2021.04.058.**
166. Wang L.-H., Ren L.-L., Qin Y.-F., Chen J., Chen H.-Y., Wang K., Liu H.-J., Huang Z., Li Q. Preparation of Mn_3O_4 Nanoparticles via Precipitation in Presence of CTAB Molecules and Its Application as Anode Material for Lithium Ion Batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2022, 17, 2, 220221. **DOI: 10.20964/2022.02.21.**
167. Qi Z., Younis A., Chu D., Li S. A Facile and Template-Free One-Pot Synthesis of Mn_3O_4 Nanostructures as Electrochemical Supercapacitors // *Nano-Micro Lett.*, 2016, 8, P. 165-173. **DOI: 10.1007/s40820-015-0074-0.**
168. Wang Z., Fang J., Hao Y., Chen C., Zhang D. High-performance Mn_3O_4 nanomaterials synthesized via a new two-step hydrothermal method in asymmetric supercapacitors // *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2021, 130, 105823, 7p. **DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105823.**

169. Kulkarni S., Puthusseri D., Thakur S., Banpurkar A., Patil S. Hausmannite Manganese oxide cathodes for supercapacitors: Surface Wettability and Electrochemical Properties // *Electrochimica Acta*, 2017, 231, P. 460-467. **DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.165.**
170. Ullah A.K.M.A., Kibria A.K.M.F., Akter M., Khan M.N.I., Maksud M.A., Jahan R.A., Firoz S.H. Synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles via a facile gel formation route and study of their phase and structural transformation with distinct surface morphology upon heat treatment // *J. Saudi Chem. Soc.*, 2017, 21(7), P. 830-836. **DOI: 10.1016/j.jscs.2017.03.008.**
171. Liu X., Chen C., Zhao Y., Jia B. A Review on the Synthesis of Manganese Oxide Nanomaterials and Their Applications on Lithium-Ion Batteries // *J. Nanomater.*, 2013, 2013, 736375, 7p. **DOI: 10.1155/2013/736375.**
172. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., Novotortsev R.Yu., Savilov S.V., Xia H., Desyatov A.D., Aldoshin S.M. Facile hydrothermal synthesis of α -MnO₂ and δ -MnO₂ for pseudocapacitor applications // *Ionics*, 2022, 28, P. 3501-3509. **DOI: 10.1007/s11581-022-04562-y.**
173. Yadav P., Bhaduri A., Thakur A. Manganese Oxide Nanoparticles: An Insight into Structure, Synthesis and Applications // *ChemBioEng Rev.*, 2023, 10, 4, P. 510-528. **DOI: 10.1002/cben.202200056.**
174. Dawadi S., Gupta A., Khatri M., Budhathoki B., Lamichhane G., Parajuli N. Manganese dioxide nanoparticles: synthesis, application and challenges // *Bull. Mater. Sci.*, 2020, 43(277), 10 p. **DOI: 10.1007/s12034-020-02247-8.**
175. Song H., Xu L., Chen M., Cui Y., Wu C., Qiu J., Xu L., Cheng G., Hu H. Recent progresses in the synthesis of MnO₂ nanowire and its application in environmental catalysis // *RSC Adv.*, 2021, 11, P. 35494-35513. **DOI: 10.1039/D1RA06497E.**
176. Alfaruqi M.H., Islam S., Gim J., Song J., Kim S., Pham D.T., Jo J., Xiu Z., Mathew V., Kim J. A high surface area tunnel-type α -MnO₂ nanorod cathode by a simple solvent-free synthesis for rechargeable aqueous zinc-ion batteries // *Chem. Phys. Lett.*, 2016, 650, P. 64-68. **DOI: 10.1016/j.cplett.2016.02.067.**

177. Qiu G., Wang J., Zhao W., Feng X., Tan W., Zhang Q., Liu F. Shape-controlled Synthesis of Nanostructure Ramsdellite-type Manganese Oxide at Atmospheric Pressure // *Chin. J. Chem.*, 2010, 11, P. 2301-2307. **DOI: 10.1002/cjoc.201090380.**
178. Kahattha C., Santhaveesuk S. Influence of calcination temperature on physical and electrochemical properties of MnO₂ nanoparticles synthesized by co-precipitation method // *Ferroelectrics*, 2019, 552, P. 121-131. **DOI: 10.1080/00150193.2019.1653088.**
179. Tang W., Shan X., Li S., Liu H., Wu X., Chen Y. Sol-gel process for the synthesis of ultrafine MnO₂ nanowires and nanorods // *Mater. Lett.*, 2014, 132, P. 317-321. **DOI: 10.1016/j.matlet.2014.05.211.**
180. Li Y., Jiang G., Ouyang N., Qin Z., Lan S., Zhang Q. The Controlled Synthesis of Birnessite Nanoflowers via H₂O₂ Reducing KMnO₄ For Efficient Adsorption and Photooxidation Activity // *Front. Chem.*, 2021, 9, 699513, 8p. **DOI: 10.3389/fchem.2021.699513.**
181. Soury M., Hoseinpour V., Ghaemi N., Shakeri A. Procedure optimization for green synthesis of manganese dioxide nanoparticles by Yucca gloriosa leaf extract // *Int. Nano Lett.*, 2019, 9, P. 73-81. **DOI: 10.1007/s40089-018-0257-z.**
182. Qian J., Wang Y., Chen Z., Liu C., Zhou Y., Yang Y., Song Y., Kong B. Three dimensional Mn₃O₄-CeO₂/holey-graphene hierarchical architectures from stem for high-performance asymmetric supercapacitors // *Inorg. Chem. Commun.*, 2019, 104, P. 8-13. **DOI: 10.1016/j.inoche.2019.03.032.**
183. Ojha G.P., Pant B., Park S.-J., Park M., Kim H.-Y. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide decorated with CeO₂-doped MnO₂ nanorods for supercapacitor applications // *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, 494, P. 338-344. **DOI: 10.1016/j.jcis.2017.01.100.**
184. Kaushal I., Kumar V., Saharan P., Mittal A., Bhagat R., Kumar S., Sharma A.K. Electrochemical energy storage and hydrogen peroxide sensing using hybrid framework of CeO₂-MnO₂ on carbon nanofiber composite // *J. Alloys Compd.*, 2023, 934, 167740, 10p. **DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167740.**

185. Xie A., Wang H., Zhu Z., Zhang W., Li X., Wang Q., Luo S. Mesoporous CeO₂- α -MnO₂- reduced graphene oxide composite with ultra-high stability as a novel electrode material for supercapacitor // *Surf. Interfaces*, 2021, 25, 101177, 11p. **DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101177.**
186. Then M.Y., Sookhakian M., Goh B.T., Teridi M.A.M., Aspanut Z., Nakajima H., Chanlek N., Alias Y. Supercapacitors Based on Ternary Composites of Ceria-Manganese Oxide Nitrogen-Doped Graphene // *ACS Appl. Nano Mater.*, 2025, 8, 34, P. 16802-16814. **DOI: 10.1021/acsanm.5c02959.**
187. Kumar K.S., Choudhary N., Jung Y., Thomas J. Recent Advances in Two-Dimensional Nanomaterials for Supercapacitor Electrode Applications // *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(2), P. 482-495. **DOI: 10.1021/acsenergylett.7b01169.**
188. Lee G.H., Sung M.C., Kim J.C., Song H.J., Kim D.W. Synergistic Effect of CuGeO₃/Graphene Composites for Efficient Oxygen–Electrode Electrocatalysts in Li-O₂ Batteries // *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(36), 1801930. **DOI: 10.1002/aenm.201801930.**
189. Luo B., Zhi L. Design and construction of three dimensional graphene-based composites for lithium ion battery applications // *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, P. 456-477. **DOI: 10.1039/C4EE02578D.**
190. Shao Y., Wang H., Zhang Q., Li Y. High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on 3D porous graphene/MnO₂ nanorod and graphene/Ag hybrid thin-film electrodes // *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(6), P. 1245-1251. **DOI: 10.1039/C2TC00235C.**
191. Wang B., Abdulla W.A., Wang D., Zhao X. S. A three-dimensional porous LiFePO₄ cathode material modified with a nitrogen-doped graphene aerogel for high-power lithium ion batteries // *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, P. 869-875. **DOI: 10.1039/C4EE03825H.**
192. Selvakumar D., Nagaraju P., Arivanandhan M., Jayavel R. Metal oxide-grafted graphene nanocomposites for energy storage applications // *Emerg. Mater.*, 2021, 4, P. 1143-1165. **DOI: 10.1007/s42247-021-00215-4.**

193. Sharma R.K., Ghora M., Chouryal Y.N., Ganguly Tr., Acharjee D., Mondal D.J., Konar S., Nigam S., Ghosh P. Multifunctional Lanthanide-Doped Binary Fluorides and Graphene Oxide Nanocomposites Via a Task-Specific Ionic Liquid // *ACS Omega*, 2022, 7, P. 16906-16916. **DOI: 10.1021/acsomega.1c06875.**
194. Wei W., Lv W., Wu M.-B., Su F.-Y., He Y.-B., Li B., Kang F., Yang Q.-H. The effect of graphene wrapping on the performance of LiFePO₄ for a lithium ion battery // *Carbon*, 2013, 57, P. 530-533. **DOI: 10.1016/j.carbon.2013.01.070.**
195. Jeyaranjan A., Sakthivel T.S., Molinari M., Sayle D.C., Seal S. Morphology and Crystal Planes Effects on Supercapacitance of CeO₂ Nanostructures: Electrochemical and Molecular Dynamics Studies // *Part. Part. Syst. Charact.*, 2018, 35, 10, 9p. **DOI: 10.1002/ppsc.201800176.**
196. Pang H., Chen C. Facile synthesis of cerium oxide nanostructures for rechargeable lithium battery electrode materials // *RSC Adv.*, 2014, 4, P. 14872-14878. **DOI: 10.1039/c4ra00632a.**
197. Su Q., Chang L., Zhang J., Du G., Xu B. In Situ TEM Observation of the Electrochemical Process of Individual CeO₂/Graphene Anode for Lithium Ion Battery // *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, P. 4292-4298. **DOI: 10.1021/jp312169j.**
198. Li K., Zhou X., Nie A., Sun S., He Y.-B., Ren W., Li B., Kang F., Kim J.-K., Zhang T.-Y. Discovering a First-Order Phase Transition in the Li-CeO₂ System // *Nano Lett.*, 2017, 17, P. 1282-1288. **DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b05126.**
199. Wang G., Bai J., Wang Y., Ren Y., Bai J. Preparation and electrochemical performance of a cerium oxide–graphene nanocomposite as the anode material of a lithium ion battery // *Scr. Mater.*, 2011, 65, P. 339-342. **DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.05.001.**
200. Fu Z., Wang S., Yu H., Nie M., Feng X., Zuo X., Fu L., Liu D., Zhang Y. CeO₂ Supported on Reduced Graphene Oxide as Li-O₂ Battery Cathode // *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2023, 39(4), P. 636-641. **DOI: 10.1007/s40242-023-3107-0.**
201. Lee H.-J., Noor N., Gumezi C., Dale N., Parrondo J., Higgins D.C. Understanding the Impact of the Morphology, Phase Structure, and Mass Fraction of MnO₂ within

MnO₂/Reduced Graphene Oxide Composites for Supercapacitor Applications // *J. Phys. Chem. C*, 2022, 126, 31 P. 13004-13014. **DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c02731.**

202. Radhamani A.V., Ramachandra Rao M.S. Tunable supercapacitance of electrospun Mn₃O₄ beaded chains via charge- discharge cycling and control parameters // *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 403, P. 601-611. **DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.236.**

203. Dubal D.P., Dhawale D.S., Salunkhe R.R., Fulari V.J., Lokhande C.D. Chemical synthesis and characterization of Mn₃O₄ thin films for supercapacitor application // *J. Alloys Compd.*, 2010, 497, 1-2, P. 166-170. **DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.02.182.**

204. Sayyed S.G., Pathan H.M., Shaikh A.V., Shaikh S.F., Al-Enizi A.M. Investigation of electrochemical performance and stability of electrodeposited Mn₃O₄ thin films in different aqueous electrolytes for its application in flexible supercapacitors // *J. Energy Storage*, 2021, 33, 102076. **DOI: 10.1016/j.est.2020.102076.**

205. Fang X., Lu X., Guo X., Mao Y., Hu Y.-S., Wang J., Wang Z., Wu F., Liu H., Chen L. Electrode reactions of manganese oxides for secondary lithium batteries // *Electrochem. Commun.*, 2010, 12, 11, P. 1520-1523. **DOI: 10.1016/j.elecom.2010.08.023.**

206. Lee Y.-T., Kuo C.-T., Yew T.-R. Investigation on the Voltage Hysteresis of Mn₃O₄ for Lithium-Ion Battery Applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13, P. 570-579. **DOI: 10.1021/acsami.0c18368.**

207. Yonekura D., Iwama E., Ota N., Muramatsu M., Saito M., Orikasa Y., Naoi W., Naoi K. Progress of the conversion reaction of Mn₃O₄ particles as a function of the depth of discharge // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, P. 6027-6032. **DOI: 10.1039/C4CP00334A.**

208. Varghese S.P., Babu B., Prasannachandran R., Antony R., Shaijumon M.M. Enhanced electrochemical properties of Mn₃O₄/graphene nanocomposite as efficient anode material for lithium ion batteries // *J. Alloys Compd.*, 2019, 780, P. 588-596. **DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.394.**

209. Zhou Z., Ding C., Peng W., Li Y., Zhang F., Fan X. One-step fabrication of two-dimensional hierarchical Mn₂O₃@graphene composite as high-performance anode

materials for lithium ion batteries // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2021, 80, P. 13-19. **DOI: 10.1016/j.jmst.2020.12.006.**

210. Liu H., Hu Z., Su Y., Ruan H., Hu R., Zhang L. MnO₂ nanorods/3D-rGO composite as high performance anode materials for Li-ion batteries // *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 392, P. 777-784. **DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.09.104.**

211. Meda U.S., Lal L., M S., Garg P. Solid Electrolyte Interphase (SEI), a boon or a bane for lithium batteries: A review on the recent advances // *J. Energy Storage*, 2022, 47, 103564, 13p. **DOI: 10.1016/j.est.2021.103564.**

212. Soto F.A., Ma Y., Martinez de la Hoz J.M., Seminario J.M., Balbuena P.B. Formation and growth mechanisms of Solid-Electrolyte Interphase layers in rechargeable batteries // *Chem. Mater.*, 2015, 27 P. 7990-8000. **DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03358.**

213. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries // *Chem. Rev.*, 2004, 104, P. 4303-4417. **DOI: 10.1021/cr030203g.**

214. Wang A., Kadam S., Li H., Shi S., Qi Y. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries // *Npj Comput. Mater.*, 2018, 4, 15 26p. **DOI: 10.1038/s41524-018-0064-0.**

215. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries / Edited by Jow T.R., Xu K., Borodin O., Ue M., New York: Springer; 2014, 488p. **DOI: 10.1007/978-1-4939-0302-3.**

216. Mendhe A., Panda H.S. A review on electrolytes for supercapacitor device // *Discov. Mater.*, 2023, 3, 29, 27p. **DOI: 10.1007/s43939-023-00065-3.**

217. Kalhoff J., Eshetu G.G., Bresser D., Passerini S. Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives // *ChemSusChem*, 2015, 8, 13, P. 2154-2175. **DOI: 10.1002/cssc.201500284.**

218. Liu Y.-K., Zhao C.-Z., Du J., Zhang X.-Q., Chen A.-B., Zhang Q. Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries // *Small*, 2023, 19, 8, 2205315. **DOI: 10.1002/smll.202205315.**

219. Deng Y.-C., You Z.-C., Lin G.-Z., Tang G., Wu J.-H., Zhou Z.-M., Zhuang X.-C., Yang L.-X., Zhang Z.-J., Wen Z.-Y., Yao X.-Y., Wang C.-H., Zhou Q., Cui G.-L., He

P., Li H., Ai X.-P. Strategies for Obtaining High-Performance Li-Ion Solid-State Electrolytes for Solid-State Batteries // *J. Electrochem.*, 2025, 31(10), 2516002, 54p. **DOI: 10.61558/2993-074X.3585.**

220. Ishikawa M., Dokko K., Teng H., Lindberg S., Ajuria J., Balducci A., Frackowiak E. Recent Progress in Electrolyte Systems for Supercapacitors // *Electrochem.*, 2024, 92, 7, 11p. **DOI: 10.5796/electrochemistry.24-70044.**

221. Hota I., Soren S., Mohapatra B.D., Debnath A.K., Muthe K.P., Varadwaj K.S.K., Parhi P. Mn-doped ceria/reduced graphene oxide nanocomposite as an efficient oxygen reduction reaction catalyst // *J. Electroanal. Chem.*, 2019, 851, 113480, 9p. **DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113480.**

222. Коцарева К.В. Синтез и морфология гибридных наносистем на основе графена и оксидов Ni, Co, Mo, W и Si. Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.01. М.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. 2017. 217 с.

223. Tararan A., Zobelli A., Benito A., Maser W., Stephan O. A New Structural Model for Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide as Revealed by Core EELS and DFT // *Microsc. Microanal.*, 2014, 20, P. 1774-1775. **DOI: 10.1017/S1431927614010605.**

224. Graphene: Fundamentals and Emergent Applications / Warner J.H., Schaffel F., Rummeli M., Bachmatiuk A. USA, Waltham: Elsevier, 2013, 470 p.

225. D'Angelo D., Bongiorno C., Amato M., Deretzis I., Magna A.L., Compagnini G., Spano S.F., Scalese S. Electron Energy-Loss Spectra of Graphene Oxide for the Determination of Oxygen Functionalities // *Carbon*, 2015, 93, P. 1034-1041. **DOI: 10.1016/j.carbon.2015.06.025.**

226. Афзал А.М. Получение мелкозернистой керамики из композитных наноструктурированных порошков на основе графена и оксида циркония. Дисс. на соискание ученой степени канд. тех. наук: 2.6.5. М.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. 2025. 230 с.

227. Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy in graphene // *Phys. Rep.*, 2009, 473, P. 51-87. **DOI: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.**

228. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97, 187401, 4p. **DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.**
229. Keramidas V.G., White W.B. Raman spectra of oxides with the fluorite structure // *J. Chem. Phys.*, 1973, 59(3), P. 1561-1562. **DOI: 10.1063/1.1680227.**
230. Nakajima A., Yoshihara A., Ishigame M. Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂ // *Phys. Rev. B*, 1994, 50(18), P. 13297-13307. **DOI: 10.1103/physrevb.50.13297.**
231. Weber W.H., Hass K.C., McBride J.R. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects // *Phys. Rev. B*, 1993, 48(1), P. 178-185. **DOI: 10.1103/physrevb.48.178.**
232. Schilling C., Hofmann A., Hess C., Ganduglia-Pirovano M.V. Raman Spectra of Polycrystalline CeO₂: A Density Functional Theory Study // *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(38), P. 20834-20849. **DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06643.**
233. Wang Y., Zhang L.A., Shang S., Liu Z.-K., Chen L.-Q. Accurate calculations of phonon dispersion in CaF₂ and CeO₂ // *Phys. Rev. B*, 2013, 88(2), 024304, 5p. **DOI: 10.1103/physrevb.88.024304.**
234. McBride J.R., Hass K.C., Poindexter B.D., Weber W.H. Raman and x-ray studies of Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb // *J. Appl. Phys.*, 1994, 76(4), P. 2435-2441. **DOI: 10.1063/1.357593.**
235. Li L., Chen F., Lu J.-Q., Luo M.-F. Study of Defect Sites in Ce_{1-x}MxO_{2-δ} (x= 0.2) Solid Solutions Using Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115(27), P. 7972-7977. **DOI: 10.1021/jp203921m.**
236. Taniguchi T., Watanabe T., Sugiyama N., Subramani A.K., Wagata H., Matsushita N., Yoshimura M. Identifying Defects in Ceria-Based Nanocrystals by UV Resonance Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(46), P. 19789-19793. **DOI: 10.1021/jp9049457.**

237. Kraynis O., Lubomirsky I., Livneh T. Resonant Raman Scattering in Undoped and Lanthanide-Doped CeO₂ // *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 39, P. 24111-24117. **DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06918.**
238. Luican A., Li G., Reina A., Kong J., Nair R.R., Novoselov K.S., Geim A.K., Andrei E.Y. Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers // *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106(12), 4p. **DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.126802.**
239. Trusova E., Titov D., Afzal A., Abramchuk S. Influence of graphene sheets on compaction and sintering properties of nano-zirconia ceramics // *Materials*, 2022, 15, 20, 7342, 19p. **DOI:10.3390/ma15207342.**
240. Liu F., Wang M., Chen Y., Gao J. Thermal stability of graphene in inert atmosphere at high temperature // *J. Solid State Chem.*, 2019, 276, P. 100-103. **DOI: 10.1016/j.jssc.2019.04.008.**
241. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., Abramchuk S.S., Ashmarin A.A., Perezhogin I.A. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // *Diam. Relat. Mater.*, 2018, 85, P. 23-26. **DOI: 10.1016/j.diamond.2018.03.020.**
242. Wu W., Su P., Shaik S., Hiberty P.C. Classical Valence Bond Approach by Modern Methods // *Chem. Rev.*, 2011, 111(11), P. 7557-7593. **DOI: 10.1021/cr100228r.**
243. Gao T., Fjellvag H., Norby P. A comparison study on Raman scattering properties of α - and β -MnO₂ // *Anal. Chim. Acta*, 2009, 648(2), P. 235-239. **DOI: 10.1016/j.aca.2009.06.059.**
244. Buciuman F., Patcas F., Craciun R., Zahn D.R.T. Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1(1), P. 185-190. **DOI: 10.1039/a807821a.**
245. Mars P., van Krevelen D.W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts // *Chem. Eng. Sci.*, 1954, 3, P. 41-59. **DOI: 10.1016/s0009-2509(54)80005-4.**
246. Sun J., Li B., Jin C., Peng L., Dai D., Hu J., Yang C., Lu C., Yang R. Construction of 3D porous CeO₂ ceramic hosts with enhanced lithiophilicity for dendrite-free lithium

metal anode // *J. Power Sources*, 2021, 484, 229253. **DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229253.**

247. Deng X., Zhu M., Ke J., Li W., Feng Y., Yang B., Xiong D., Feng Z., He M. SnO₂–ZrO₂ nanoparticles embedded in carbon nanotubes as a large capacity, high rate and long lifetime anode for lithium-ion batteries // *Ceram. Int.*, 2021, 47, P. 14301-14310. **DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.291.**

248. Ghazanlou S.I., Ghazanlou S.I., Ghazanlou S.I., Mohammadpour N., Hussainova I. Synthesis of ternary GNP-CNT-ZrO₂ nanocomposite as a high-performance anode for lithium-ion batteries // *J. Ind. Eng. Chem.*, 2023, P. 209-221. **DOI: 10.1016/j.jiec.2023.07.050.**

249. Kong Y., Jiao R., Zeng S., Cui C., Li H., Xu S., Wang L. Study on the Synthesis of Mn₃O₄ Nanooctahedrons and Their Performance for Lithium Ion Batteries // *Nanomaterials*, 2020, 10(2), 367. **DOI: 10.3390/nano10020367.**

250. Chen J., Wang Y., He X., Xu S., Fang M., Zhao X., Shang Y. Electrochemical properties of MnO₂ nanorods as anode materials for lithium ion batteries // *Electrochim. Acta*, 2014, 142, P. 152-156. **DOI: 10.1016/j.electacta.2014.07.089.**

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2790846

**Способ получения наноструктурированных композитов
на основе бескислородного графена и оксидов алюминия
или церия**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук (ИМЕТ РАН) (RU)*

Авторы: *Трусова Елена Алексеевна (RU), Пономарев Иван
Васильевич (RU), Афзал Ася Мохаммадовна (RU)*

Заявка № 2022104504

Приоритет изобретения 21 февраля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 28 февраля 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 21 февраля 2042 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

Приложение 2

Фазовый состав и характеристики коммерческого MnO_2

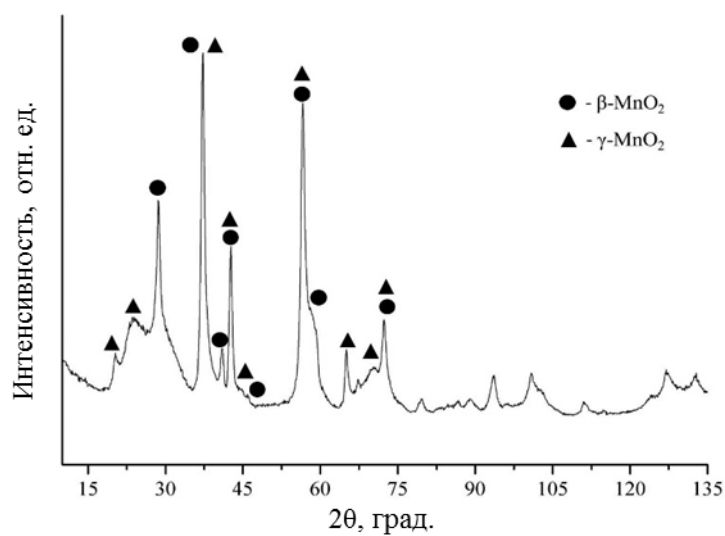


Рис. 2.1. Дифрактограмма покупного MnO_2

Таблица 2.1. Фазовый состав MnO_2 по данным рентгенофазового анализа

Фаза	Массовая доля, масс. %	Кристаллограф. модификация	Параметры крист. решетки, Å		$\bar{d}_{\text{ОКР}}$, нм
$\beta\text{-MnO}_2$	64,7	Рутил, тетрагональный (tP6)	a	4,4073	9,7
			b	2,8729	
$\gamma\text{-MnO}_2$	35,3	Моноклинный (mC18)	a	13,7000	2,5
			b	2,8670	
			c	4,4600	

Приложение 3



ООО «ГРАФЕНОКС»
142432, Московская обл., г. Черноголовка,
пр-т академика Семенова, д.1, стр.1/6, оф.6
ИНН 5031127359, ОГРН 1175053016170
Тел.: +7(967)160-22-96
graphenox@gmail.com www.graphenox.ru

Иск. № 82 от 02.09.2026г.

На № _____ от _____ 202_г.

Зам. директора ИМЕТ РАН,

к.т.н. Самохину А.В.

Глубокоуважаемый Андрей Владимирович!

Настоящим письмом Общество с ограниченной ответственностью «ГРАФЕНОКС» подтверждает, что результаты И.В. Пономарева, опубликованные в открытой печати по тематике, касающейся получения суспензий неокисленного графена и использования их в технологии композитов электрохимического назначения, оказались весьма ценной основой для усовершенствования существующего процесса получения насыпного графена и создания технологической цепочки получения суспензий бескислородного графена, необходимых в производстве электродов химических источников тока, наполнителей для различного рода композитов, в том числе и для материалов двойного назначения.

Разработанная автором методика введения добавки графена в порошковые смеси является, бесспорно, новаторской и имеет большой потенциал применения в области технологий получения новых материалов электрохимического назначения. Настоящим подтверждаем перспективность исследований, представленных в диссертационной работе И.В. Пономарева «Наноструктурированные графен-керамические композиты на основе CeO_2 » и целесообразность их внедрения на предприятиях, специализирующихся на выпуске суспензий неокисленного графена на экспорт и композитных наноструктурированных порошковых систем, предназначенных для материалов электрохимического назначения.

В диссертационной работе И.В. Пономарева «Наноструктурированные графен-керамические композиты на основе CeO_2 » предложен алгоритм получения неокисленного графена и его дальнейшего использования в масштабах единой технологической линии, что значительно упрощает производство и снижает себестоимость. В работе подробно изучены физико-химические процессы формирования суспензий неокисленного графена при ультразвуковой эксфолиации и включения листов графена в структуру нанопорошков оксида церия. Безусловно, полученные результаты должны быть внедрены в технологические процессы отечественного производства современных материалов электрохимического назначения, в частности, для электродов литиевых аккумуляторов.

Генеральный директор, к.т.н.



Баскаков Сергей Алексеевич