

На правах рукописи

Дунаев Александр Вячеславович

**Слоистые углеродные матрицы с наночастицами
металлов: получение и свойства**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2010

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: кандидат химических наук,
Архангельский Игорь Валентинович

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН, профессор
Ярославцев Андрей Борисович

кандидат химических наук,
Тарасов Борис Петрович

Ведущая организация: Институт Химической Физики
имени Н.Н. Семенова РАН

Защита состоится « 23 » апреля 2010 г. в _____ часов _____ минут на заседании Диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет МГУ, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан « 23 » марта 2010 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д501.001.51,
кандидат химических наук



Хасанова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Углеродные материалы с нанесенными наночастицами металлов — эффективные катализаторы различных процессов. Для производства каталитических материалов чаще всего используют активированные угли и сажи, однако в последнее время ведутся интенсивные поиски альтернативных углеродных носителей, пригодных как для применения в классическом катализе, так и в новых областях, таких как топливные элементы, литий-ионные батареи и т.д.

Одним из перспективных материалов, используемых для данных целей, служит графит. Благодаря слоистой структуре, графит обладает способностью образовывать так называемые интеркалированные соединения графита (ИСГ). В ИСГ в межслоевых промежутках графитовой матрицы находятся двумерные кластеры внедренного вещества толщиной порядка одного нанометра. Активное изучение процессов интеркалирования солей металлов в графит и их восстановления, проведенное в 70-80 годы прошлого столетия, показало, что таким образом могут быть получены и наночастицы металлов. Однако двумерная структура кластеров и их малый размер (~5 нм) достигаются и сохраняются только при низких температурах и небольших концентрациях металла (1-2 массовых процента). Восстановление или обработка при температуре 300-450 °С и выше приводит к агломерации кластеров металлов в частицы размером порядка 50-200 нм.

В последнее пятилетие все большее внимание исследователей начинает привлекать другое соединение — оксид графита (ОГ), высший продукт окисления графита, еще сохраняющий слоистую структуру. В оксиде графита углеродные слои деформированы за счет перехода атомов углерода из sp^2 в sp^3 -гибридизованное состояние и содержат большое число кислородсодержащих функциональных групп. ОГ сохраняет способность к образованию интеркалированных соединений, восстановление которых приводит к получению стабильных нанометровых металлических частиц. Немногочисленные работы, появившиеся в последние годы, свидетельствуют о том, что получаемые в ОГ частицы металла имеют размер 5-50 нм, что на порядок меньше по сравнению с аналогичными ИСГ.

Таким образом, в настоящее время актуальна проблема использования слоистых углеродных матриц в качестве нанореакторов для получения металлических наночастиц. Следует отметить, что в литературе не уделено должного внимания синтезу углеродных материалов с биметаллическими частицами, наиболее востребованными в катализе. В связи с этим, выявление фундаментальных основ процессов интеркалирования различных веществ и

восстановления слоистых соединений, несомненно, позволит получить новые углеродные материалы, содержащие наночастицы металлов и обладающие перспективными каталитическими и функциональными свойствами.

Цель работы

Цель данной работы состояла в установлении взаимосвязи между природой слоистой углеродной матрицы и структурой углеродного материала, содержащего наночастицы металла, которые формируются при восстановлении интеркалированных соединений. Для достижения поставленной цели сформулирован ряд задач:

- Разработка методов синтеза тройных интеркалированных соединений в системах графит- H_2PtCl_6 -НА (НА= HNO_3 , H_2SO_4) и графит- PtCl_4 - FeCl_3 .
- Изучение процесса превращения оксида графита при нагревании.
- Разработка методик синтеза интеркалированных соединений оксида графита с комплексами платины и железа.
- Детальное изучение с привлечением современных физико-химических методов структуры и свойств синтезированных соединений, а также материалов, полученных путем их восстановления.

Научная новизна

В настоящей работе впервые осуществлен синтез интеркалированных соединений графита с H_2PtCl_6 методом электрохимического окисления. Получены коинтеркалированные ИСГ с H_2PtCl_6 и H_2SO_4 , H_2PtCl_6 и HNO_3 , PtCl_4 и FeCl_3 с различным содержанием интеркалированных веществ.

Впервые предложен способ получения интеркалированных соединений ОГ методом сублимационной криосушки. Получены соединения оксида графита с $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $(\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4)$, $(\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{OH}))$.

Детально исследован и описан процесс термической деструкции оксида графита.

Разработаны методы получения пористых углеродных материалов на основе слоистых углеродных матриц с площадью поверхности от 10 до 650 $\text{м}^2/\text{г}$, содержащих частицы металлов размером от 2 до 200 нм. С использованием разработанных методов получены углеродные материалы, содержащие частицы Pt, Pd, Fe_xO_y , PtFe. Впервые показана возможность получения биметаллических наночастиц путем восстановления интеркалированных соединений графита и оксида графита.

Получен новый углеродный материал, характеризующийся развитой поверхностью и равномерным распределением частиц платины размером 2-4 нм, обладающий высокой каталитической активностью в реакциях восстановления кислорода и окисления водорода, протекающих на каталитических слоях низкотемпературного топливного элемента. Также получены новые углеродные

материалы с нанесенными на поверхность частицами оксидов железа, обладающие магнитными свойствами.

Практическая значимость работы

На базе экспериментальных данных предложены методы синтеза новых углеродных материалов, имеющих широкую область применения. Развитая удельная поверхность делает полученные материалы перспективными в качестве сорбентов углеводородов, высокоселективных мембран для разделения газовых смесей. Нанесение частиц оксидов железа на поверхность придает материалу магнитные свойства, что обуславливает возможность его применения для защиты от электромагнитного излучения. Нанесение частиц платины позволяет получать эффективный каталитический материал, в частности для изготовления каталитических слоев низкотемпературных топливных элементов.

На защиту выносятся следующие основные результаты:

- Методы получения тройных интеркалированных соединений графита $C-H_2PtCl_6-H_2SO_4$, $C-H_2PtCl_6-HNO_3$, $C-PtCl_4-FeCl_3$ и углеродных материалов на их основе.
- Метод получения интеркалированных соединений оксида графита с использованием сублимационной криосушки.
- Механизм термического разложения оксида графита в инертной атмосфере.
- Методы получения пористых углеродных материалов с заданной удельной поверхностью и размером частиц.
- Результаты исследования свойств углеродных материалов, полученных путем восстановления интеркалированных соединений графита и оксида графита, и содержащих наночастицы металлов.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены на 7-ом совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2006), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Москва, 2006, 2007, 2008), 5-ой международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология” (Москва, 2006), 8-ой международной конференции, посвященной фуллеренам и атомным кластерам “Fullerenes and atomic clusters” (Санкт-Петербург, 2007), 1-ом международном форуме по нанотехнологиям “Rusnanotech” (Москва, 2009), 9-ой международной конференции, посвященной фуллеренам и атомным кластерам “Fullerenes and atomic clusters” (Санкт-Петербург, 2009), 15-ом международном симпозиуме, посвященном интеркалированным соединениям “International Symposium on Intercalation Compounds, ISIC-15” (Пекин, 2009).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 2 статьи, 10 тезисов докладов, получено 2 патента РФ.

Личный вклад автора

Автором выполнена синтетическая часть работы. Методами термического анализа (термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, синхронный термический анализ, сопряженный с ИК-анализом выделяющихся газов) проведены физико-химические исследования синтезированных фаз. Исследована электрокаталитическая активность полученных материалов, проведено обобщение и анализ полученных данных.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка литературы (151 наименование). Работа изложена на 142 страницах печатного текста и содержит 70 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели исследования и основные результаты, выносимые на защиту.

В **первой главе** систематизированы и обобщены представления о строении интеркалированных соединений графита, общих методах их синтеза. Отдельно рассмотрены закономерности образования ИСГ с солями металлов VIII группы периодической системы им. Д.И.Менделеева и процессы их восстановления. Также систематизированы данные о строении оксида графита, продуктах взаимодействия оксида графита с комплексами металлов и закономерностях протекания процессов восстановления.

Вторая глава посвящена описанию объектов, методик синтеза и методов исследования. Изложены методики: а) газофазного синтеза ИСГ с H_2PtCl_6 , синтеза ИСГ с FeCl_3 , тройного ИСГ с PtCl_4 и FeCl_3 ; б) синтеза тройных ИСГ с H_2PtCl_6 и H_2SO_4 , H_2PtCl_6 и HNO_3 методом обменного взаимодействия; в) синтеза соединений оксида графита с комплексами Fe и Pt с применением метода сублимационной криосушки; г) восстановления полученных соединений.

Представлены методики исследования полученных соединений и материалов методами рентгенофазового анализа (РФА), термического анализа (термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии, совмещенной с ИК-анализом выделяющихся газов), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии, элементного анализа, определения удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота и др.

В **третьей главе** изложены экспериментальные результаты и их обсуждение.

ИСГ и углеродные материалы, полученные на их основе

Первая часть настоящей работы посвящена разработке методик синтеза тройных ИСГ- $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-HNO}_3$ и ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-PtCl}_4$, изучению состава, строения и свойств как исходных ИСГ, так и углеродных материалов с частицами металлов, полученных восстановлением ИСГ.

ИСГ- $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-HA}$

Отличительной особенностью всех слоистых интеркалированных соединений графита является наличие инициируемого нагреванием процесса термического расширения (терморасширения) (рис. 1). При быстром нагреве интеркалированных соединений происходит разложение внедренного вещества с образованием газообразных продуктов. Возникающее за счет этого в межслоевом пространстве давление в какой-то момент превышает критическое, что приводит к расслаиванию графитовой матрицы по границам кристаллитов. В результате образуется пористая дефектная углеродная структура (так называемый терморасширенный графит, ТРГ), состоящая из слоистых графитовых доменов (рис. 2).

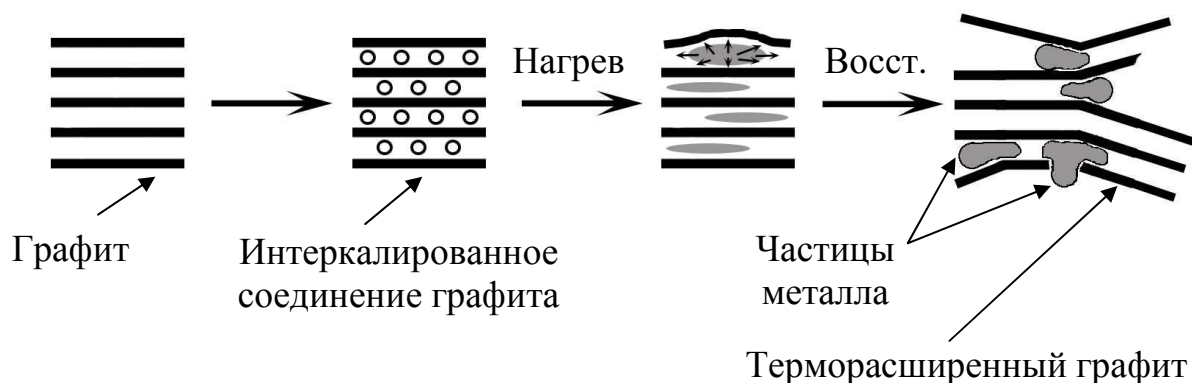


Рис. 1. Схема формирования терморасширенного графита.

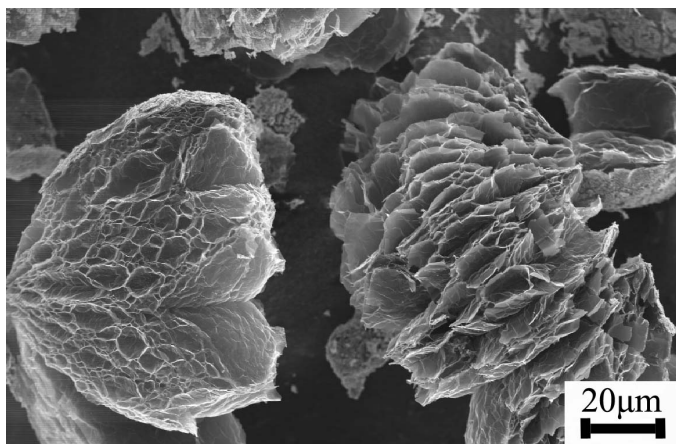


Рис. 2. Микрофотография терморасширенного графита.

В случае интеркаляции в графитовую матрицу солей металлов терморасширение приводит к образованию графитовой структуры с остаточными соединениями интеркалянта, локализуемым на дефектах структуры. В результате восстановления полученного ТРГ образуется пористый углеродный материал с частицами металла. Среди металлосодержащих ИСГ

наиболее хорошо изучены соединения с хлоридами металлов. Однако хлориды металлов обладают достаточно высокой температурой разложения. При нагревании таких ИСГ не происходит резкого увеличения давления газов в межслоевом пространстве, поэтому расслаивается лишь небольшая часть внутренней структуры. В результате образуются низкопористые и практически бездефектные углеродные материалы, о чем говорят результаты спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии). В КР-спектрах первого порядка наблюдается только достаточно узкая *G*-линия на частоте 1580 см^{-1} , характерная для КР-спектров графита. *D*-линия, появление которой связано с увеличением дефектности, не проявляется. Площадь поверхности полученных материалов составляет всего $2\text{-}10 \text{ м}^2/\text{г}$. Очевидно, что такая малая и бездефектная поверхность неспособна стабилизировать наночастицы металла, поэтому происходит их агломерация в более термодинамически устойчивые частицы, имеющие больший размер. Полное восстановление полученных соединений достигается при температурах $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода, средний размер образующихся частиц платины (железа) составляет 100 нм , наблюдается неравномерное распределение металла по образцу.

Для увеличения эффективности процесса термического расширения, способствующего получению углеродных материалов с большей площадью поверхности и меньшим размером частиц, в структуру ИСГ в данной работе вводились вещества, обладающие более низкой температурой разложения, чем хлориды металлов. Для этого впервые разработаны методики электрохимического окисления графита в водном растворе H_2PtCl_6 (с целью получения ИСГ- H_2PtCl_6) и методики получения тройных ИСГ- $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-HNO}_3$, ИСГ- $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-H}_2\text{SO}_4$ путем обменного взаимодействия ИСГ- HNO_3 или ИСГ- H_2SO_4 с водным раствором H_2PtCl_6 .

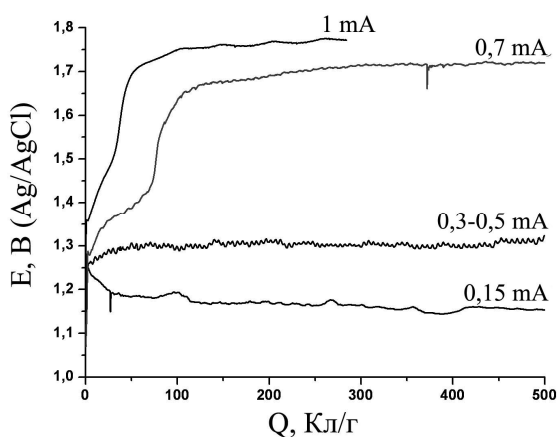


Рис. 3. Кривые заряжения графита в системе С — H_2PtCl_6 — H_2O .

Результаты исследования процесса электрохимического окисления графита в водном растворе H_2PtCl_6 (рис. 3) показали, что процесс электрохимического интеркалирования может протекать только в неравновесных условиях при высоких перенапряжениях, и, в связи с этим, сопровождается побочными реакциями окисления графита с образованием кислородосодержащих групп на графитовой матрице (табл. 1).

Таблица 1. Условия электрохимического синтеза ИСГ в системе С- $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-H}_2\text{O}$.

$\text{C}_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}$, %	I , мА	Q , Кл/Г	$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, В	Фазовый состав, n (d_i^1 , нм)
60	0,1 - 1,5	50-3000	1,3-1,9	Окисление графита
80	0,15	600	1,15	Графит (основная фаза) + IV (0,930)
80	0,3 - 0,5	600	1,3	Графит (основная фаза) + II + III (0,930)
80	0,7 - 1	30-50	1,7-1,75	Графит (основная фаза) + II + III (0,930)
80	0,7 - 1	600	1,7-1,75	Графит + II + III (0,930)

В конечном продукте электрохимического окисления графита в водном растворе гексахлороплатиновой кислоты наблюдается образование смеси ИСГ различных ступеней и частично окисленного графита. Однофазные образцы в данных условиях не образуются.

С целью получения ИСГ без примеси графита проводили обменные реакции между бинарным ИСГ с серной кислотой (бисульфат графита) или ИСГ с азотной кислотой (нитрат графита) и расплавом $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6-6,5$) в собственной кристаллизационной воде. Путем обработки бисульфата графита II-ой ступени брутто-состава $\text{C}_{17}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ получены образцы состава $\text{C}_9(\text{H}_2\text{PtCl}_6)_{0,2}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{0,8}$, при взаимодействии нитрата графита II-ой ступени $\text{C}_{13}(\text{HNO}_3)$ с H_2PtCl_6 — образцы состава $\text{C}_9(\text{H}_2\text{PtCl}_6)_{0,25}(\text{HNO}_3)_{0,75}$. Дальнейшие исследования проводили на образцах нитрата графита, так как, во-первых, азотная кислота обладает более низкой температурой разложения, чем серная и, во-вторых, при использовании серной кислоты трудно получить образцы свободные от серы.

Использование в качестве прекурсора нитрата графита различных ступеней (I - V) во всех случаях приводит к образованию образцов ТИСГ с H_2PtCl_6 II-ой ступени, с различным содержанием внедренных веществ (табл. 2).

Таблица 2. Условия синтеза ИСГ в системе С- $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-HNO}_3$

Фазовый состав, ИСГ- HNO_3 , n^2 (d_i , нм)	Фазовый состав ТИСГ, n (d_i , нм)	Брутто-состав
II (0,784)	II (0,925)	$\text{C}_9(\text{H}_2\text{PtCl}_6)_{0,25}(\text{HNO}_3)_{0,75}$
IV (0,784)	II (0,927)	$\text{C}_{11}(\text{H}_2\text{PtCl}_6)_{0,25}(\text{HNO}_3)_{0,75}$
V (0,784)	II (0,930)	$\text{C}_{11}(\text{H}_2\text{PtCl}_6)_{0,25}(\text{HNO}_3)_{0,75}$

Наличие в межслоевом пространстве ТИСГ совнедренной азотной кислоты обеспечивает терморасширение образца при более низких температурах (140-160

1) d_i – расстояние между ближайшими сетками графена, разделенными слоем интеркалята. Погрешность $\pm 0,001$ нм

2) n – число графеновых сеток между ближайшими слоями интеркалята.

°С). Данные РФА и КР-спектроскопии показывают, что при этом не происходит значительной деформации структуры на микроуровне. КР спектры материала практически идентичны спектру идеального графита. Наряду с так называемой линией G (1580 см^{-1}), относящейся к колебаниям E_{2g} графитовой решетки, крайне слабо при 1356 см^{-1} проявляется D мода, обусловленная нарушением правил отбора вследствие дефектности кристаллической решетки.

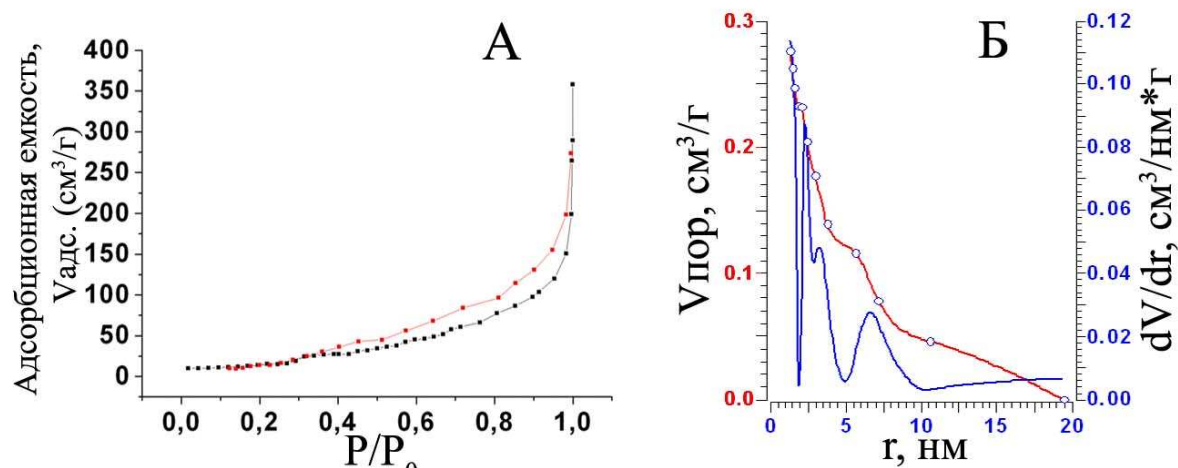


Рис. 4. Изотермы адсорбции (А) и дифференциальная кривая распределения пор по размерам (Б) образца терморасширенного графита на основе ТИСГ $C-H_2PtCl_6-HNO_3$.

Удельная поверхность материала, однако, возрастает в несколько раз по сравнению с углеродным материалом, полученным нагреванием бинарного ИСГ с $PtCl_4$, и достигает $30-50\text{ м}^2/\text{г}$. Полученный материал является мезопористым, о чем свидетельствует вид изотерм адсорбции азота (рис. 4). Характерный размер пор терморасширенного ИСГ составляет $\sim 2,1\text{ нм}$. Объем пор — $0,14\text{ см}^3/\text{г}$.

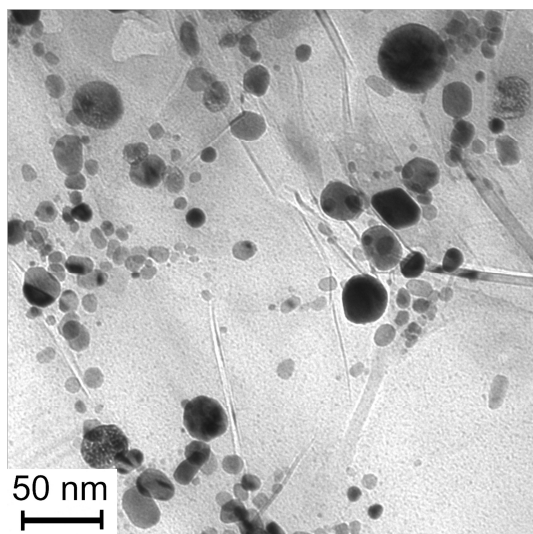


Рис. 5. Микрофотография ТРГ на основе ИСГ- $H_2PtCl_6-HNO_3$.

Восстановление ТРГ на основе ИСГ- $H_2PtCl_6-HNO_3$ при температуре 200 °C в атмосфере водорода приводит к получению частиц металла размером от 5 до 30 нм (рис. 5).

Таким образом, введение интеркалята, обладающего более низкой температурой разложения, обеспечивает получение углеродной структуры, обладающей развитой пористой структурой. По-видимому, благодаря этому, после восстановления в водороде ионов металла, содержащихся в ТИСГ, образуются частицы металла меньшего размера, чем в случае бинарных ИСГ.

ИСГ-PtCl₄-FeCl₃

По аналогии с ИСГ-H₂PtCl₆-HNO₃ для синтеза тройных ИСГ-PtCl₄-FeCl₃ использован обменный метод. Синтез проводили в две стадии: на первой стадии синтезировали ИСГ с FeCl₃, на второй – проводили обработку образовавшегося соединения газообразным хлоридом платины (IV). Методом локального рентгеноспектрального анализа и мессбауэровской спектроскопии установлено, что внедрение хлорида платины (IV) в матрицу ИСГ происходит в обоих случаях, однако существенно зависит от степени её заполнения. Так, в образцах ИСГ с хлоридом железа (III) I-ой и II-ой ступеней после обработки PtCl₄ атомы платины располагаются преимущественно по краям частицы ИСГ, а атомы железа,

распределены по всему объему частицы. В случае же обработки ИСГ с хлоридом железа (III) II-ой и III-ей ступеней атомы платины распределяются по

Таблица 3. Условия синтеза тройных ИСГ.

Прекурсор	T, °C	t, час	Брутто-состав
C ₈ (FeCl ₃) (I+II)	150	72	C ₉ (FeCl ₃)
	240	72	C ₁₀ (FeCl ₃)(PtCl ₄) _{1/3}
C ₁₅ (FeCl ₃) (II+III)	150	72	C ₁₆ (FeCl ₃)
	240	72	C ₂₃ FeCl ₃ PtCl ₄

всему объему, как и атомы железа (рис. 6). При этом мессбауэровские спектры однозначно свидетельствуют, что в первом случае обработка не приводит к изменению состояния железа, а во втором происходит значительное изменение спектра. В последнем случае наблюдается увеличение в три раза квадрупольного расщепления дублета Fe³⁺ с параметрами $\delta=0,51$ мм/с, $\Delta=0,22$.

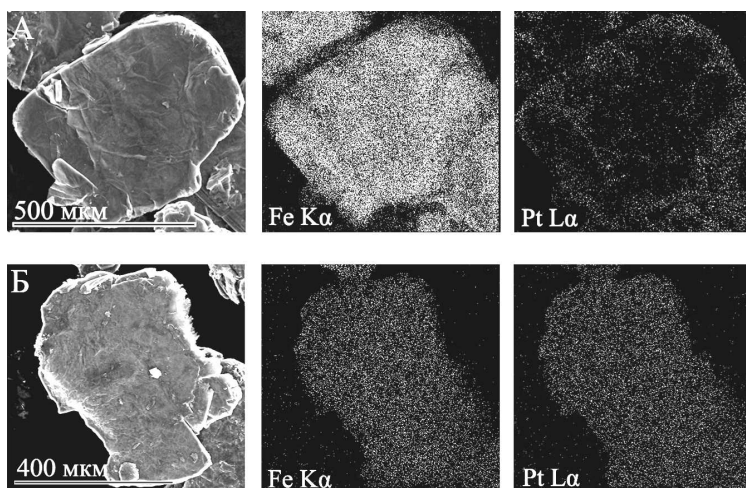


Рис. 6. Микрофотографии и результаты локального рентгеноспектрального анализа для а) образцов C₈(FeCl₃) (I+II) после обработки PtCl₄; б) образцов C₁₅(FeCl₃) (II+III) после обработки PtCl₄.

Вероятно, наблюдаемое изменение мессбауэровских спектров в случае ИСГ с FeCl₃ II-III ступеней связано с сосуществованием соединений платины и железа в одних и тех же межслоевых промежутках, то есть с образованием коинтеркалированного соединения (табл. 3).

Внедрение в межслоевое пространство молекул PtCl₄ позволяет при восстановлении

3) Коинтеркалированное ИСГ — ИСГ, содержащее два внедренных вещества, расположенных в одном межслоевом пространстве.

ТИСГ-PtCl₄-FeCl₃ водородом получить углеродные материалы с биметаллическими частицами FePt (рис. 7, 8). Таким образом, можно сделать вывод о том, что присутствие совнедренных PtCl₄ и FeCl₃ в ТИСГ значительно изменяет свойства тройных ИСГ и материалов, полученных их восстановлением, по сравнению с бинарными C-H₂PtCl₆ (C-PtCl₄).

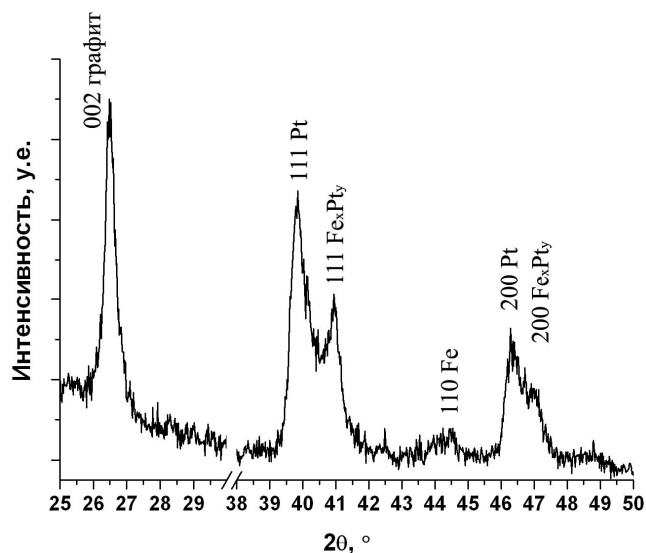


Рис. 7. Дифрактограмма ТРГ на основе ИСГ C₂₃FeCl₃PtCl₄.

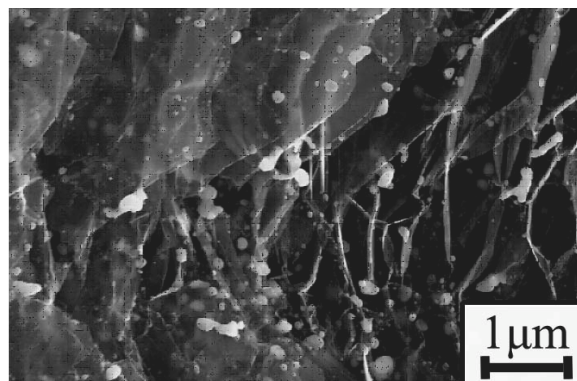


Рис. 8. Микрофотография ТРГ на основе ИСГ C₂₃FeCl₃PtCl₄.

Оксид графита и углеродные материалы, полученные на его основе

Известно, что функциональные группы и дефекты структуры закрепляют частицы металлов на пористых углеродных материалах и препятствуют их агломерации [4]. Поэтому во второй части работы для получения ТРГ с частицами металлов размером менее 10 нм использован продукт окисления графита — оксид графита. Из литературных данных известно, что оксид графита за счет слоистой структуры обладает способностью к внедрению интеркалатов [5], к тому же при его нагревании в результате разложения кислородсодержащих функциональных групп протекают процессы деструкции и терморасширения, приводящие к образованию высокопористого дефектного графитоподобного материала.

Свойства оксида графита

Оксид графита представляет собой слоистую структуру нестехиометрического состава с общей формулой C₈O_{4+δ}H_{2+κ} [6]. Он состоит из гофрированных углеродных сеток, в которых часть атомов, перешедших при окислении из sp² в sp³-гибридизованное состояние, связана с

4) Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T., Carbon as supports for industrial precious metal catalysts // Appl. Cat. A. 1998. V.173. P.259-271

5) Morishige K., Hamada T. Iron oxide pillared graphite. // Langmuir. 2005. V.21. P.6277-6281

6) Szabo T., Berkesi O., Forgo P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., et al Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. // Chem. Mater. 2006. V.18. P.2740-2749

кислородсодержащими функциональными группами (гидроксильными, карбоксильными, карбонильными и т.д.) (рис. 9). За счет наличия большого количества функциональных групп оксид графита кардинально отличается по своим свойствам от графитовой матрицы.

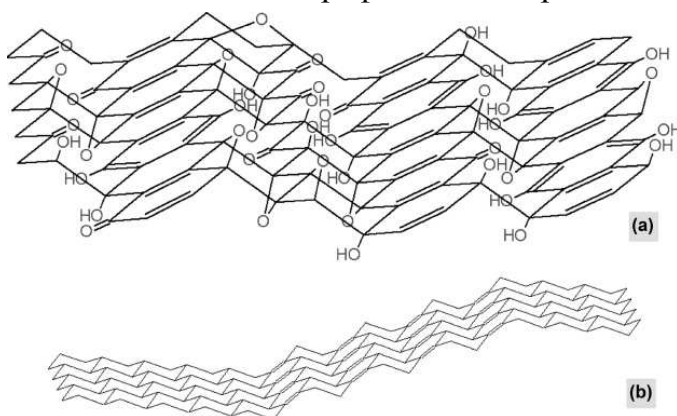


Рис. 9. Структурная модель слоя ОГ, предложенная авторами работы [6].

Одним из отличительных свойств оксида графита является его низкая термическая устойчивость. По данным ТГ-ДСК анализа (рис. 10) синтезированного в работе образца состава $\text{C}_{0,79}\text{H}_{0,45}$, при его нагревании в инертной атмосфере за счет удаления функциональных групп происходит постепенное разложение образца, сопровождающееся выделением газообразных продуктов.

Удаление основной части функциональных групп происходит в узком температурном диапазоне 200-240 °С (начало эффекта – 150 °С). При этом наблюдается терморасширение образца под действием образующихся в межслоевом пространстве газообразных продуктов разложения. Термолиз сопровождается экзоэффектом (28 ± 6 кДж/моль), по-видимому, обусловленным внутрискруктурной перестройкой. Об этом свидетельствует

неизменность его значения и температурного диапазона как в восстановительной атмосфере водорода, так и в воздушной атмосфере. По данным РФА (рис. 11) и КР-спектроскопии (рис. 12) в результате термического разложения образуется высокодефектная графитоподобная структура.

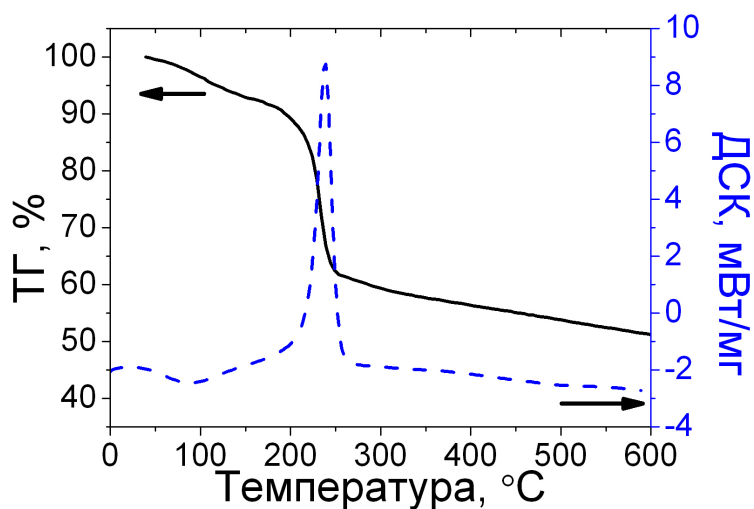


Рис. 10. ТГ и ДСК образца оксида графита.

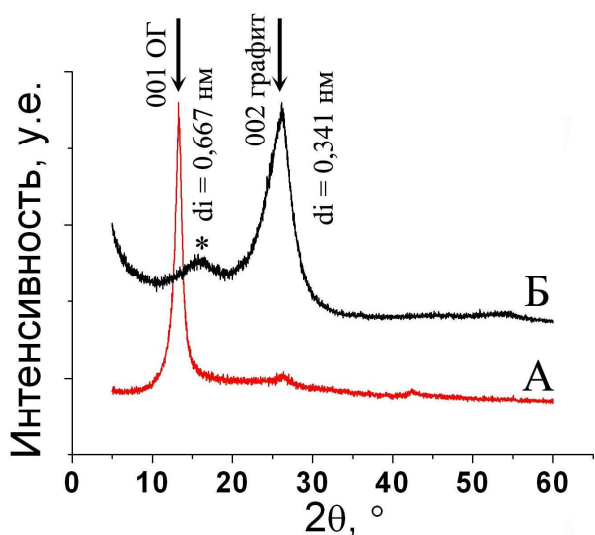


Рис. 11 Дифрактограммы образцов исходного (А) и терморасширенного оксида графита (Б) (* - рефлекс кварцевой кюветы).

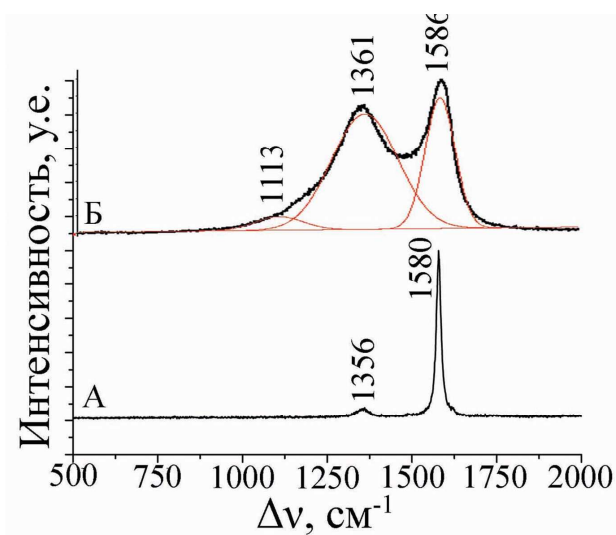


Рис. 12. КР-спектры терморасширенного ИСГ- $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{PtCl}_6$ (А) и терморасширенного ОГ (Б).

Дифрактограмма терморасширенного образца ОГ фиксирует образование графитоподобной структуры, характеризующейся уширенным межплоскостным расстоянием $d_i=0,341$ нм. Большая величина уширения межплоскостного расстояния указывает на значительную дефектность полученной структуры, связанную как с разориентацией слоев относительно кристаллографической оси “с”, так и с большой концентрацией 0-D и 1-D дефектов. Средняя толщина кристаллита графита в структуре, определенная с использованием эмпирической зависимости [7] по межплоскостному уширению, составляет около 5 нм (14 атомных слоев). КР спектры (рис. 12) также свидетельствуют о сильном разупорядочении графитоподобной структуры. Во-первых, в спектре наблюдается уширение линии G, и её сдвиг в высокочастотную область до 1586 cm^{-1} . Во-вторых, интенсивность линии D при 1361 cm^{-1} , связанная с появлением дефектов упаковки, становится больше интенсивности линии G. Появление линии T при 1113 cm^{-1} связано с изгибом графеновых слоев, т. е. появлением атомов углерода в sp^3 -гибризованном состоянии.

Подробно процесс термического разложения оксида графита исследован методом ИК-спектроскопии (табл. 4). Процесс термического разложения ОГ можно представить как процесс последовательного удаления гетероатомов с образованием графитоподобной структуры. В первую очередь ($20 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$), удаляется вода, интеркалированная в ОГ, при этом спектральная картина качественно не изменяется. Следующий этап ($150\text{-}240 \text{ }^\circ\text{C}$) сопровождается интенсивным экзоэффектом, характеризующим значительную перестройку структуры. Переход

7) Bacon G.E. Unit-cell dimension of graphite // Acta. Cryst. 1950. V.3. P.137-139

сопровождается удалением части поверхностных групп (преимущественно карбоксильных) и остатков воды, координированных сильными водородными связями с данными группами. Происходит существенная потеря кислорода в составе H_2O и CO_2 . Появление полосы поглощения в области $1580 - 1550 \text{ см}^{-1}$ связано с образованием сопряженных полиароматических структур. В дальнейшем происходит постепенное удаление кислорода за счет разложения карбонильных групп. Полного удаления кислорода не происходит вплоть до температуры $900 \text{ }^\circ\text{C}$, при которой еще сохраняются С-О-С группы.

Таблица 4. Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектрах образца оксида графита, прогретого до различных температур.

Волновые числа максимумов см^{-1} интенсивности и ширины полос поглощения*					Отнесения
T= комн.	T= $80 \text{ }^\circ\text{C}$	T= $160 \text{ }^\circ\text{C}$	T= $300 \text{ }^\circ\text{C}$	T= $900 \text{ }^\circ\text{C}$	
3586 <i>m, sh</i>	3604 <i>m, sh</i>				ν_{OH} вал. в С-ОН группировках.
3400 <i>vs, br</i>	3431 <i>vs, br</i>				ν_{OH} вал в H_2O
3250 <i>s, sh</i>					ν_{OH} вал в H_2O
2855 <i>w, sh</i>	2850 <i>w</i>				
1728 <i>m, sp</i>	1748 <i>m, sp</i>	1745 <i>m, sp</i>	1726 <i>vw</i>		$\nu_{\text{C=O}}$ вал карбонил
1621 <i>m, sp</i>	1622 <i>m, sp</i>				ν_{α} деф. H_2O
		1580 <i>m, sp</i>	1558 <i>m, sp</i>	1558 <i>m, sp</i>	ν вал. аром.
1390 <i>m, br</i>	1361 <i>m, br</i>				ν_{β} деф. С-ОН
1291 <i>m, sh</i>	1276 <i>m, br</i>	1223 <i>m, br</i>			
1069 <i>m, sp</i>	1074 <i>m, sp</i>	1069 <i>w, sh</i>	1075 <i>w, sh</i>	1160 <i>s, br</i>	$\nu_{\text{C-O-C}}$

*) *w* – слабая, *m* – средняя, *s* – сильная, *vs* – очень сильная, *sp* – острая, *br* – широкая, *sh* – плечо.

Интеркалированные соединения оксида графита

Из литературы известно [8], что многие вещества способны заполнять межслоевое пространство в матрице оксида графита. Если в ИСГ за счет существования π -сопряженной системы графитовая матрица ведет себя как макрокатион (или макроанион) и заряд делокализован по всей матрице, то в оксиде графита π -сопряженная система разрушена, заряд локализован на отдельных функциональных группах. Поэтому взаимодействие молекул внедренного вещества происходит не со всем полисопряженным слоем, а с функциональными группами.

8) Liu Z., Wang Z., Yang X., Ooi K. Intercalation of organic ammonium ions into layered graphite oxide // Langmuir. 2002. V.18. P.4926-4932

В силу данного обстоятельства в случае ОГ наряду с термином “интеркаляция” применяют термин “внутрислоевая сорбция”.

Изучение процесса взаимодействия $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с оксидом графита показало, что для продукта, полученного высушиванием суспензии ОГ и водного раствора платинового комплекса, наблюдается увеличение межплоскостного расстояния с $d_i=0,667$ нм до $d_i=0,713$ нм (рис. 13). Полученные данные говорят о том, что в результате взаимодействия происходит частичное замещение молекул

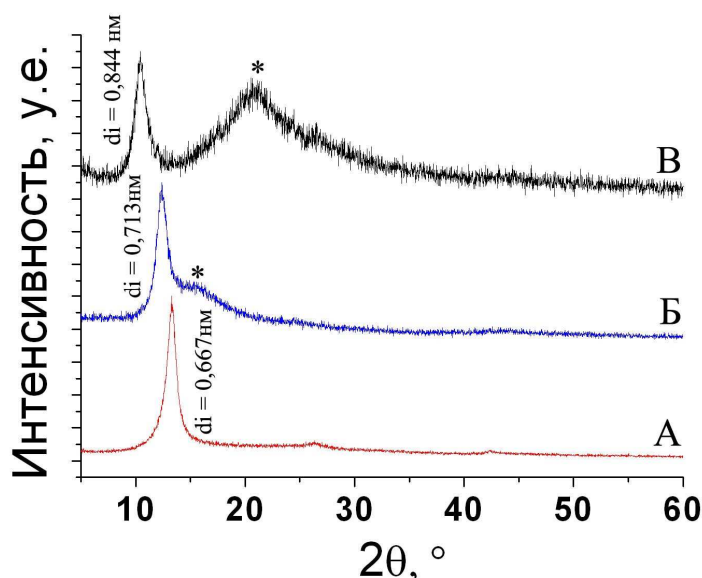


Рис. 13. Дифрактограммы образца оксида графита (А), образца выделенного из взвеси оксида графита с $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ высушиванием (Б) и образца выделенного из взвеси оксида графита с $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ сублимационной криосушкой (В) (* - рефлекс кварцевых кювет).

нм (при атомном отношении С : Pt = 52 : 1).

Интеркалированные соединения ОГ нестабильны и находятся в динамическом равновесии с внешней средой. При их выделении из суспензии путем высушивания происходит частичное удаление вещества из межслоевого пространства [8]. Поэтому для выделения конечного продукта наряду с обычным высушиванием применен метод сублимационной криосушки. При использовании данного метода водная суспензия ОГ и платинового комплекса замораживается жидким азотом. В процессе сублимации вода переходит в газообразное состояние, а интеркалированный комплекс металла остается равномерно распределенным в объеме ОГ.

Для образца, выделенного из водной суспензии ОГ- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ криосушкой, наблюдается заметное увеличение межплоскостного расстояния до 0,844 нм (рис. 13), что говорит об изменении структуры интеркалированного слоя. Скорость термического разложения матрицы оксида графита, по данным ДТГ,

воды в межслоевом пространстве ОГ молекулами аммиачного комплекса, имеющими больший размер. Косвенным признаком внедрения комплекса является уменьшение в два раза скорости термического разложения матрицы оксида графита, наблюдаемое методом ДТГ. Термическое разложение полученных соединений в атмосфере восстановителя приводит к образованию пористого углеродного материала, содержащего как наночастицы платины малого размера — 2-10 нм, так и достаточно большие — 50-100

уменьшается в 4 раза. В результате термического разложения полученных соединений в восстановительной атмосфере образуется материал с узким распределением наночастиц платины по размеру в диапазоне 2-5 нм.

По-видимому, в отличие от метода сублимационной криосушки при упаривании суспензии происходит частичная кристаллизация платинового комплекса на поверхности частиц ОГ. Таким образом, комплекс существует как в интеркалированном состоянии (фиксируется РФА), так и в виде отдельной фазы на поверхности частиц ОГ. Именно существование комплекса в двух состояниях обуславливает образование при восстановлении различных по размеру частиц металла. Восстановление кристаллической фазы комплекса приводит к получению больших частиц платины (50-100 нм) [9], тогда как стабилизированный в матрице ОГ комплекс образует наночастицы малого размера (2-10 нм). Выделение образца методом сублимационной криосушки позволяет сохранить весь аммиачный комплекс во внедренном состоянии, поэтому после восстановления образца все наночастицы платины имеют размер менее 10 нм.

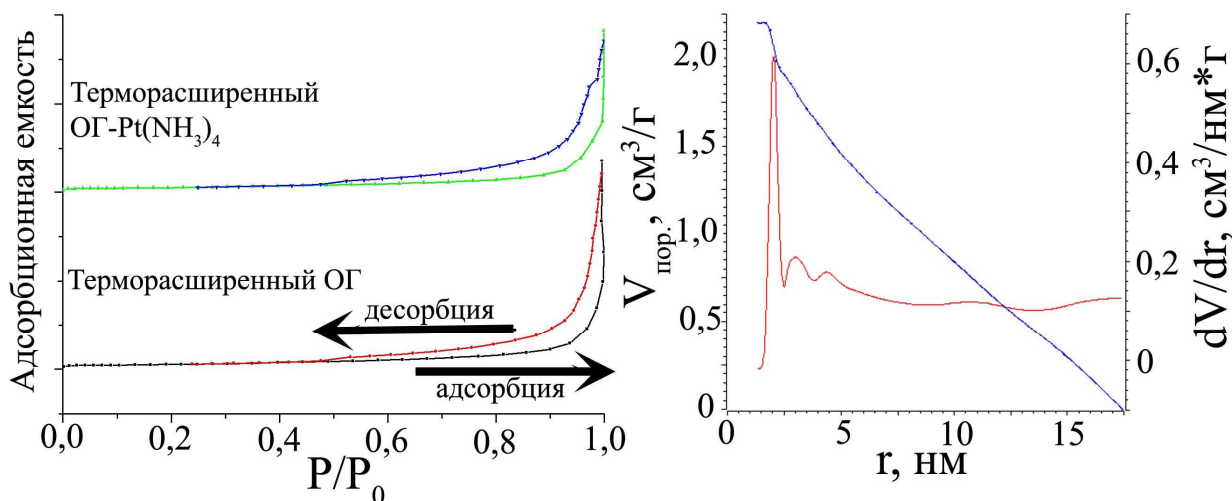


Рис. 14. Изотермы адсорбции (слева) и дифференциальная кривая распределения пор по размерам (справа) образца терморасширенного графита на основе интеркалата ОГ-[Pt(NH₃)₄]

Малый размер частиц платины, образующихся при терморасширении и восстановлении интеркалированных соединений ОГ, связан с высокой дефектностью структуры терморасширенного ОГ. Частицы металлов закрепляются на функциональных группах и дефектах структуры углеродного материала, что препятствует их агломерации. За счет этого температурная зависимость размера частиц проявляется слабо и становится возможным проведение процесса восстановления платинового прекурсора путем простого термического разложения, завершающегося, по данным ТГ, при температуре 360 °С.

9) Xu C., Wang X., Zhu J., Yang X., Lu L. Deposition of Co₃O₄ nanoparticles onto exfoliated graphite oxide sheets // J. Mater. Chem. 2008. V.18. P.5625-5629.

Микроструктура терморасширенного ОГ на основе интеркалированных соединений ОГ с $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ практически не отличается от микроструктуры материала, полученного термообработкой чистого оксида графита. Полученный материал имеет удельную поверхность по БЭТ $680 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$ (на грамм углеродного материала), что на порядок больше удельной поверхности полученного ранее углеродного материала на основе тройного ИСГ- HNO_3 - H_2PtCl_6 , и сопоставимо с площадью традиционно используемых углеродных носителей (сажи, угли и т.д.). Наблюдаемый на изотермах адсорбции (рис. 14) гистерезис свидетельствует о значительном количестве мезопор. Характерный размер мезопор терморасширенного ОГ составляет $\sim 5,4 \text{ нм}$, микропор — $\sim 0,36 \text{ нм}$ (рис. 14б). Объем мезопор — $1,24 \text{ см}^3/\text{г}$, микропор — $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$.

Аналогичным образом получены соединения оксида графита с $(\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4)$ и ОГ с $(\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{OH}))$. При их термическом разложении наблюдалось образование наночастиц оксидов железа (табл. 5) на поверхности углеродной матрицы. По аналогии с тройным ИСГ- FeCl_3 - PtCl_4 , были получены тройные соединения ОГ с $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{OH}))$, а при восстановлении продуктов реакции — углеродные материалы с частицами интерметаллида FePt . Важно, что за счет закрепления частиц металла на дефектной поверхности терморасширенного ОГ для всех материалов наблюдается достаточно слабая зависимость размера частиц от температуры. Значимое увеличение размеров частиц в образцах наблюдается лишь при температурах 800 - $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 5. Характеристики образцов, полученных на основе интеркалатов ОГ.

Исходная система	w (металла), %	Метод выделения	r , нм
ОГ - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	20	упаривание	2-100
ОГ - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	20	криосушка	2-5
ОГ- $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$	20	упаривание	2-100
ОГ- $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{OH})$	20	криосушка	2-4
	5	упаривание	2-40
ИСОГ с $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{OH})$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	20	криосушка	2-4

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что использование интеркалированных соединений ОГ позволяет добиться получения терморасширенного оксида графита с частицами металлов размером менее 10 нм . Из табл. 6 видно, что применение соединений оксида графита для последующего получения ТРГ позволяет получить углеродный материал с определенным содержанием металла и заданным размером его частиц.

Таблица 6. Параметры углеродных материалов полученных на основе интеркалированных графитоподобных матриц.

Материал	w (O), %	d^{10} , нм	КР-спектр	$S_{уд.}$, м ² /г	r, нм	Условия получения
ТРГ на основе ИСГ С-FeCl ₃	0	0,335	G (1580см ⁻¹) D - нет	2-10	5-200	400 °С, H ₂
ТРГ на основе ИСГ С-PtCl ₄	0	0,335	G (1580см ⁻¹) D - нет	2-10	5-200	400 °С, H ₂
ТРГ на основе ТИСГ- HNO ₃ -H ₂ PtCl ₆	1	0,335	G (1580см ⁻¹) D (1356 см ⁻¹) $I_G/I_D=17,5$	30-50	5-30	200 °С, H ₂
ТРГ на основе ИСОГ- [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺	20	0,341	G (1586см ⁻¹) D (1361см ⁻¹) T (1113см ⁻¹) $I_G/I_D=1,2$	500-700	2-5	400 °С, Ar
ТРГ на основе ИСОГ- [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺	10	0,341	G (1586см ⁻¹) D (1361см ⁻¹) T (1113см ⁻¹) $I_G/I_D=1,2$	500-700	4-6	400 °С, Ar
ТРГ на основе ИСОГ- (Fe(OAc) ₂ (OH))	24	0,341	G (1586см ⁻¹) D (1361см ⁻¹) T (1113см ⁻¹) $I_G/I_D=1,2$	500-700	2-4	400 °С, Ar

Функциональные свойства полученных материалов

Электрокаталитическая активность полученных платиносодержащих материалов

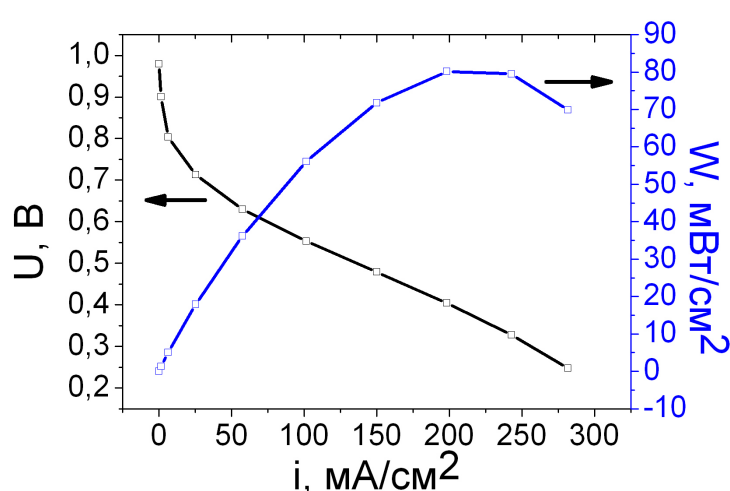


Рис. 15. Вольтамперная и мощностная характеристики работ топливного элемента.

Углеродные материалы с наночастицами платины — эффективные катализаторы многих процессов. В частности, подобные материалы используют в водородо-воздушных топливных элементах. Отличительной особенностью в данном случае является ярко выраженная зависимость мощностных характеристик работы мембранно-электродного блока топливного элемента

10) d – Межплоскостное расстояние в графитовой матрице.

(напрямую связанных с эффективностью катализа) от размера частиц металла. Наиболее эффективными в данном случае оказываются материалы, содержащие частицы платины размером 2-4 нм.

Для испытания каталитической активности синтезированных в настоящей работе углеродных материалов из полученных порошков формировали каталитический слой водородо-воздушного топливного элемента. Далее проводили измерения вольтамперных (ВАХ) и мощностных характеристик его работы в реакции (1), протекающей на катоде топливного элемента.



ВАХ образцов на основе соединений ОГ (рис. 15) свидетельствуют о проявлении стабилизирующего влияния дефектной углеродной матрицы на размер частиц металла. Мощность топливного элемента достигает 80 мВт/см², что превосходит измеренную в аналогичных условиях мощность топливных элементов на основе стандартных материалов. Таким образом, показана перспективность разработанного подхода для получения каталитических материалов на углеродном носителе.

Магнитные свойства полученных материалов

Восстановление ИСГ, содержащих соединения железа, позволяет получить новый углеродный материал, обладающий электронной проводимостью и проявляющий магнитные свойства. Кривая магнитного гистерезиса восстановленного образца, полученного криосушкой суспензии ОГ-(Fe(OAc)₂(OH)), существенно отличается от аналогичной кривой для восстановленного образца ИСГ-FeCl₃ (табл. 7).

Таблица 7. Данные магнитостатических измерений полученных образцов.

Исходное соединение	w (металла), %	Метод выделения ОГ	r _{средн} , нм	H _c , Э	M _s , ему/г
ИСГ-FeCl ₃	20	-	100	50	0,15
ИСГ- FeCl ₃ - H ₂ PtCl ₆	20	-	100	450	0,15
ОГ- Fe(Phen) ₃ SO ₄	20	упаривание	50	50	0,15
	5	упаривание	30	40	0,15
ОГ- Fe(OAc) ₂ (OH)	20	криосушка	2	15	3
	5	упаривание	20	40	0,15
ИСОГ с Fe(OAc) ₂ (OH) и [Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂	20	криосушка	2	50	2

При уменьшении среднего размера магнитных частиц от 50 (ИСГ) до 2 нм (ОГ) происходит увеличение намагниченности насыщения от 0,15 до 3 ему/г,

уменьшение значения коэрцитивной силы от 50 до 15 Э, а также возрастание угла наклона начального участка кривой намагничивания. Для образцов, содержащих интерметаллид FePt, уменьшение размера частиц также приводит к увеличению намагниченности насыщения от 0,15 до 2 етп/г и к уменьшению значения коэрцитивной силы от 450 Э до 50 Э. Проявляемые материалом магнитные свойства позволяют сделать вывод о перспективности применения данных материалов для защиты от электромагнитного излучения.

Сорбция водорода на терморасширенном оксиде графита с наночастицами палладия

Восстановление соединений ОГ с $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ позволяет получить новый углеродный материал, проявляющий сорбционную способность по отношению к водороду. Изотермы адсорбции-десорбции водорода (рис. 16) показывают, что

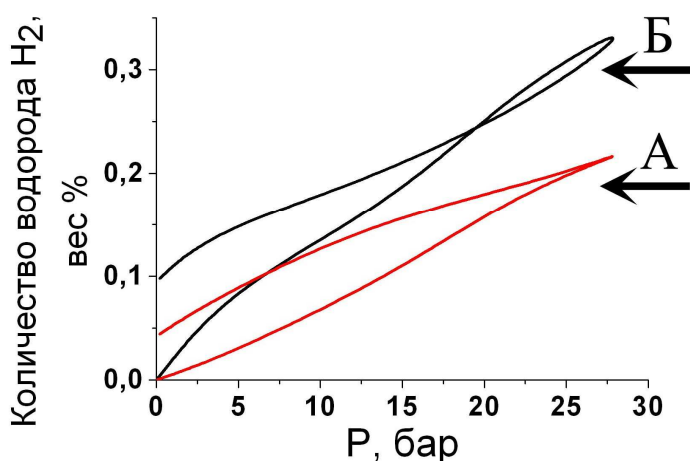


Рис. 16. Изотермы адсорбции водорода на терморасширенном ОГ (А) и терморасширенном ОГ с наночастицами Pd (Б) при 298 К.

присутствие наночастиц палладия ($w(Pd) = 5\%$) на углеродной матрице позволяет повысить емкость материала по водороду до 0,32 % (вес.) (2,5 МПа, 298 К). Для исходного терморасширенного ОГ, емкость по водороду 0,2 % (вес.) (2,5 МПа, 298 К).

для терморасширенного ОГ с наночастицами Pd), находятся на уровне лучших образцов металлоорганических каркасов.

По абсолютному значению емкости по водороду полученные материалы находятся на уровне активированных углей (0,22 % (вес.) 2,5 МПа, 298 К для угля марки АХ-21 [11]), а по удельной емкости, отнесенной к единице поверхности (0,64 вес. %/ 1000 м²/г

Таким образом, разработанный в настоящей работе подход позволяет осуществить направленный синтез пористых углеродных материалов с наночастицами металла (оксида металла, биметаллическими частицами), имеющими заданные функциональные свойства.

11 Wang L., Yang F.H., Yang R.T. Effect of surface oxygen groups in carbons on hydrogen storage by spillover. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V.48. P.2920-2926

Выводы:

1. Разработан метод получения коинтеркалированных соединений графита с H_2PtCl_6 и H_2SO_4 , H_2PtCl_6 и HNO_3 , PtCl_4 и FeCl_3 . Установлено, что присутствие совнедренных молекул значительно изменяет свойства тройных ИСГ и материалов, полученных путем их восстановления, по сравнению с бинарными ИСГ С- H_2PtCl_6 . В системе графит- PtCl_4 - FeCl_3 получены углеродные материалы с биметаллическими частицами FePt.

2. Установлено, что в температурном диапазоне 150 – 240°C разложение функциональных групп и удаление интеркалированной воды приводит к терморасширению ОГ, сопровождающемуся образованием графитоподобной структуры. Показано, что характерный размер областей когерентного рассеяния в образующемся углеродном материале составляет 5 нм. Материал характеризуется высокой удельной поверхностью 500-650 м²/г, и большим содержанием кислорода (до 20 весовых %).

3. Разработан метод получения интеркалированных соединений оксида графита с использованием сублимационной криосушки. Получены соединения ОГ с $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $(\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4)$ и $(\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{OH}))$, в которых содержание внедренных веществ изменяется в широких пределах. Показано, что процесс терморасширения интеркалированных соединений ОГ происходит за счет разложения функциональных групп. Терморасширенный оксид графита на основе интеркалированных соединений характеризуется развитой удельной поверхностью — 400-650 м²/г и малым размером частиц металла — 2-10 нм.

4. Восстановлением интеркалированных соединений ОГ с $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ впервые получен пористый углеродный материал, характеризующийся равномерным распределением частиц платины размером 2-4 нм. Полученный материал проявляет высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода, протекающей на аноде топливного элемента. Восстановлением ИСГ С- FeCl_3 , С- PtCl_4 - FeCl_3 , а также ОГ с $(\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4)$ и $(\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{OH}))$ получен ряд новых углеродных материалов с наночастицами оксидов железа (железа, интерметаллида FePt), обладающих магнитными свойствами: $H_c=15-450$ Э, $M_s=0,15-3$ ему/г. Восстановлением интеркалата ОГ с $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ получен пористый углеродный материал, характеризующийся равномерным распределением по объему частиц палладия размером 5-15 нм, имеющий сорбционную емкость по водороду: 0,64 вес. % / 1000 м²/г (2,5 МПа, 298 К).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Shornikova O.N., Dunaev A.V., Maksimova N.V. and Avdeev V.V. Synthesis and properties of ternary GIC with iron or copper chlorides. // J. Phys. and Chem. Sol. 2006. V. 67. № 5-6. P.1193-1197.
2. Dunaev A.V., Arkhangelsky I.V., Zubavichus Ya.V. and Avdeev V.V. Preparation, structure and reduction of graphite intercalation compounds with hexachloroplatinic acid. // Carbon. 2008. V. 46. P.788-795.
3. Дунаев А.В., Архангельский И.В., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Способ получения пористого материала на основе платины, Патент РФ на изобретение RU №2373026, дата регистрации 10.07.2009, приоритет от 27.12.2007.
4. Дунаев А.В., Архангельский И.В., Добровольский Ю.А., Авдеев В.В., Алдошин С.М., Способ изготовления каталитически активного слоя газодиффузионного электрода, RU №2332752, дата регистрации 27.08.2008, приоритет от 03.04.2007.
5. Дунаев А.В. Получение наночастиц платины в графитовой матрице. // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов 2006”. 2006. Москва. Россия. материалы конференции. С.417.
6. Дунаев А.В., Архангельский И.В. Электрохимический синтез соединений внедрения в графит с платиновыми комплексами. // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела. 2006. Черноголовка. Россия. Сб. тезисов. С.295.
7. Дунаев А.В., Архангельский И.В. Формирование каталитических слоев на основе графитовых материалов содержащих наночастицы платины. // Международная конференция “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”. 2006. Москва. Россия. Сб. тезисов. С.79.
8. Dunaev A.V., Archangelsky I.V., Avdeev V.V. Creation of nanocarbons with metal nanoparticles from GIC for different applications in catalysis // 8th biennial international workshop "Fullerenes and atomic clusters". 2007. St Petersburg. Russia. P.266.
9. Дунаев А.В. Формирование каталитических слоев низкотемпературного топливного элемента на основе терморасширенного графита с наночастицами платины. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов 2007”. 2007. Москва. Россия. Материалы конференции.
10. Чикин А.И., Дунаев А.В., Архангельский И.В. Соединения внедрения в графит как прекурсоры в получении биметаллических наночастиц. // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным

- наукам “Ломоносов 2008”. 2008. Москва. Россия. Материалы конференции. С. 357.
11. Дунаев А.В., Архангельский И.В., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В. Формирование высокопористых углеродных материалов с нанесенными частицами металлов на основе интеркалированных соединений графита. // Международный форум по нанотехнологиям “Rusnanotech” 2009. Москва. Россия. Материалы форума. Т.1. С.442-443.
 12. Dunaev A.V., Maduar S.R., Archangelsky I.V., Avdeev V.V. Formation of high-porous carbon material with Pt nanoparticles by intercalation of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ into graphite oxide. // 15th International symposium on intercalation compounds. 2009. China. Book of abstracts. P.72.
 13. Chikin A.I., Dunaev A.V., Archangelsky I.V., Pokholok K.V., Philimonov D.S. Synthesis and reduction of ternary co-intercalated $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{PtCl}_6\text{-GIC}$ // 15th International symposium on intercalation compounds. 2009. China. Book of abstracts. P.77.
 14. Dunaev A.V., Belmesov A.A., Archangelsky I.V., Avdeev V.V. Formation of a highly porous graphene-based material with Pt nanoparticles by intercalation of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ into graphite oxide. // 9th biennial international workshop “Fullerenes and atomic clusters”. 2009. St Petersburg. Russia. P.78.

Благодарности:

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н. Архангельскому И.В. Автор признателен коллективу кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ и лично д.х.н. Сорокиной Н.Е. и к.х.н. Шорниковой О.Н. за помощь в работе и поддержку. Диссертант благодарит сотрудников Химического факультета МГУ: к.х.н. Морозова В.А., к.х.н. Тарасевича Б.Н., к.х.н. Калмыкова К.Б., к.х.н. Похолка К.В., к.х.н. Коган К.В., к.х.н. Шабатина В.П., а также сотрудника Факультета наук о материалах МГУ к.х.н. Елисеева А.А. за помощь в проведении исследований и обсуждение результатов.