

На правах рукописи



ГРИГОРЬЕВА АНАСТАСИЯ ВАДИМОВНА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
НИЗКОРАЗМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И
ВАНАДИЯ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия
02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2009

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
чл.-корр. РАН Гудилин Евгений Алексеевич
(Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Каргин Юрий Федорович
(Институт металлургии и материаловедения им. А.А.
Байкова РАН)

доктор химических наук, профессор,
Тойкка Александр Матвеевич
(Санкт-Петербургский государственный университет)

Ведущая организация: Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

Защита состоится 17 апреля 2009 года в 15 часов на заседании Специализированного Совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет наук о материалах, лабораторный корпус «Б», ауд. 235.

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

Автореферат разослан 16 марта 2009 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета Д 501.002.05,

кандидат химических наук, доцент

 Еремина Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Синтез и анализ новых низкоразмерных оксидных материалов со структурой нанотрубок, наносвитков, наностержней и нанолент - интенсивно развивающееся современное направление исследований, которое напрямую связано с новыми перспективами применения таких материалов в микроэлектронике, катализе и других областях. *Актуальность этих работ*, в первую очередь, связана с поиском корреляций «состав-структура-свойства» и выявлением важнейших областей возможного практического использования получаемых наноструктур, о функциональных свойствах которых в настоящее время в литературе имеются лишь обрывочные сведения. В связи с этим *целью* настоящей работы являлся синтез и исследование структурных, микроструктурных и функциональных характеристик низкоразмерных наноструктурированных материалов в системах на основе пентаоксида ванадия и диоксида титана.

Объектами настоящего исследования в системах V-O и Ti-O выступали нанотубулены, наноленты и нитевидные кристаллы, а также ксерогели с упорядоченной слоистой структурой и нанопорошки, служившие прекурсорами и образцами сравнения при анализе каталитической активности и сенсорных свойств основных объектов исследования. С точки зрения состава большинство исследуемых материалов (нанотрубки и наностержни на основе диоксида титана, наностержни и наноленты на основе пентаоксида ванадия) представляли собой гидратированные оксиды или, в ряде случаев, гибридные неорганно-органические материалы.

Для достижения основной цели решались следующие *задачи*:

- (1) оптимизация методик синтеза низкоразмерных наноструктурированных материалов в системах на основе оксида ванадия (V) и диоксида титана;
- (2) анализ основных стадий формирования низкоразмерных наноструктур;
- (3) определение химического состава и областей термической стабильности полученных материалов;
- (4) анализ структур дальнего и ближнего порядка нанотубуленов и их прекурсоров;
- (5) определение особенностей микроструктуры и свойств поверхности полученных материалов;
- (6) исследование и сравнительный анализ каталитической активности и сенсорных свойств материалов.

В настоящей работе проведены систематические исследования функциональных свойств оксидных материалов с одномерной структурой. Изучена каталитическая активность как самих оксидных материалов, так и нанокмполитов на их основе в модельной реакции окисления монооксида углерода. Исследованы сенсорные свойства материалов как активного элемента сенсора резистивного типа по отношению к характерным представителям газов-окислителей и газов-восстановителей. Прослежена взаимосвязь между составом материалов и их свойствами. Дано описание структур и микроструктур материалов, в том числе с использованием методов анализа локальной структуры (рентгеновская абсорбционная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия). Охарактеризован

состав поверхности материалов с помощью метода РФЭС, определена удельная площадь поверхности по методу БЭТ, охарактеризована пористость, для ряда образцов проведен анализ кислотных и основных центров. Исследована температурная зависимость интегральных интенсивностей линий ЭПР-спектров материалов, интерпретация данных дана на основе представлений о невзаимодействующих антиферромагнитных димерах и спиновых кластерах.

Научная новизна работы может быть сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

- проведено сравнительное исследование процессов формирования нанотрубок, нанолент и наностержней в системах на основе соединений V(V), установившее определяющую роль органического компонента при формировании низкоразмерных наноструктур,
- проведено исследование процесса формирования нанотрубок и наностержней в системах на основе диоксида титана, установлена определяющая роль дисперсности исходного реагента при формировании низкоразмерных наноструктур,
- осуществлен комплексный анализ локальной структуры и степени упорядочения (дальнего порядка) объектов исследования методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии, дифракционными и спектральными методами, что позволило выявить эволюционный характер перехода от прекурсоров к конечным материалам,
- с использованием адсорбционных и спектральных методов осуществлен анализ особенностей свойств поверхности низкоразмерных структур и композитов на их основе, зависящих от химической предыстории получения материалов,
- исследованы каталитические и сенсорные свойства низкоразмерных наноматериалов на основе оксидов ванадия и титана, а также новых нанокompозитов на их основе, связанные с состоянием поверхности и микроструктурными особенностями материалов.

Основные **практические результаты работы** можно сформулировать следующим образом:

- оптимизированы процессы получения нанотрубок, нанолент и наностержней в системах, на основе пентаоксида ванадия и диоксида титана, позволяющие воспроизводимо получать материалы с заданной структурой и микроструктурой;
- предложено использование низкоразмерных структур на основе оксидов титана и ванадия в окислительном катализе и в качестве чувствительного элемента химического сенсора резистивного типа; получены и исследованы нанокompозиты на их основе, обладающие улучшенными функциональными характеристиками,
- исследованы процессы деградации низкоразмерных структур и нанокompозитов при термической обработке, являющиеся причиной ухудшения каталитических и сенсорных свойств материалов.

Работа выполнялась в соответствии с планами проектов РФФИ № 04-03-32827-а, 06-03-08138-офи, 07-03-00749-а, а также в рамках федеральной целевой

программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по государственным контрактам № 02.513.11.3118 («Синтез и исследование новых нанотубуленов и нанокompозитов полифункционального назначения»), 02.513.11.3205 («Разработка масштабируемых методик получения и комплексное исследование наноструктурированных оксидных вискеро́в и нанотубуленов как нового поколения каталитически-активных материалов»), 02.442.11.7047 («Химически и морфологически модифицированные полифункциональные нитевидные кристаллы на основе сложных оксидов для газовых микросенсоров и каталитического слоя топливных элементов»), 02.513.11.3400 («Разработка технологии получения фотоактивного нанокристаллического катализатора для отчистки и обеззараживания воды»).

Личный вклад автора. Основная экспериментальная часть работы выполнена в 2006-2008 гг. совместно с сотрудниками, аспирантами и студентами факультета наук о материалах и лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. В работе использованы материалы, полученные как автором лично, так и в результате сотрудничества с лабораториями проф., д.х.н. А.М. Гаськова (асп. С.М. Бадалян, к.х.н. М.Н. Румянцева), д.х.н. Ю.А. Добровольского (к.х.н. Л.Е. Дерлюкова, к.х.н. Т.А. Ануфриева, м.н.с. П.С. Барбашова, ИПХФ РАН), кафедра неорганической химии химического факультета МГУ), проф., д.х.н. И.И. Ивановой (к.х.н. В.В. Ющенко, кафедра физической химии химического факультета МГУ). Измерение и анализ спектров ЭПР осуществлялись сотрудниками отдела низких температур и криогенной техники Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (д.ф.-м.н., проф. С.В. Демишев, к.ф.-м.н. А.В. Семенов, асп. А.Л. Чернобровкин). По части измерений мессбауэровских спектров работа проводилась совместно с лабораторией проф. П.Б. Фабричного (к.х.н. И.А. Пресняков и к.х.н. А.В. Соболев, кафедра радиохимии химического факультета МГУ). Измерения рентгеновских адсорбционных спектров были осуществлены сотрудниками лабораторий проф. В.Грюнерта (к.ф.-м.н. М.В.Е. ван ден Берг, О.С. Петрова, Рурский университет г.Бохум, Германия), к.ф.-м.н. Дж. Хестером (Австралийская организация ядерных исследований и технологий, ANSTO, Австралия), измерение рентгеновской дифракции ВНТ – к.ф.-м.н. Д.Ю. Чернышовым (пучковая линия BM01b Европейского синхротронного исследовательского центра, ESRF, Франция).

Публикации и апробация работы. По теме работы имеется 22 публикации, включая 10 статей в российских и международных журналах. Отдельные части работы представлены на 12 российских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов, в том числе на Международном форуме по нанотехнологиям RUSNANOTECH 2008 (Москва, 2008), Съезде Европейского материаловедческого сообщества (EMRS Fall Meeting, Варшава, 2008), II Всероссийской конференции по нанотехнологиям (Новосибирск, 2007), X международной конференции по химической термодинамике (Суздаль, 2007). Обсуждение результатов работы проводилось с академиком Ю.Д.Третьяковым, в рамках семинаров лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, в институте общей физики РАН, в институте проблем химической физики (Черноголовка). Материалы работы

использованы при чтении курса лекций «Функциональные материалы» для 5 курса химического факультета и факультета наук о материалах МГУ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 195 страницах машинописного текста, включая 163 рисунка и 30 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 146 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обсужден выбор объектов и актуальность темы исследования, а также сформулированы основные положения, составляющие новизну и практическую значимость работы.

Обзор литературы состоит из семи основных разделов. В первом и втором разделах рассмотрены основные типы структур кристаллических и аморфных оксидов ванадия и титана, выступавших в качестве структурных предшественников основных объектов исследования, охарактеризованные с использованием различных современных методов анализа. Третий и четвертый разделы посвящены описанию стадий формирования и предполагаемых механизмов образования частиц с тубулярной морфологией, а также в форме нитевидных и лентоподобных кристаллических структур; дано описание основных методов получения низкоразмерных структур на основе оксидов титана и ванадия, описанных в литературе. Пятый раздел посвящен особенностям адсорбционных процессов на поверхностях кристаллических оксидов титана и ванадия, рассмотрена адсорбция ряда газов-восстановителей и газов-окислителей, а также паров воды. Шестой раздел дает представление о работах, посвященных модифицированию поверхности низкоразмерных структур на основе оксидов ванадия и титана с целью улучшения их функциональных характеристик. В заключении сделан вывод о перспективности выбранных направлений данного исследования.

В **экспериментальной части** описаны основные методы получения материалов и анализа их микроморфологических и структурных особенностей, методы исследования поверхности образцов, дано описание экспериментов по исследованию каталитической активности и сенсорных свойств материалов.

Синтез нанотрубок и наностержней на основе диоксида титана

Синтез нанотрубок и наностержней на основе гидратированного диоксида титана осуществлялся путем гидротермальной обработки поликристаллического или аморфного диоксида титана в концентрированном растворе гидроксида натрия с последующей пост-гидротермальной обработкой.

Синтез нанотрубок и наностержней на основе пентаоксида ванадия

Поликристаллический V_2O_5 или ксерогель смешивали с эквимольным количеством органического компонента: длинноцепочечного амина (гексадециламина-1) для синтеза нанотрубок или этанола (или другим гидроксильным производным, хлоридом анилина, хитозаном) для получения

нитевидных кристаллов и лентоподобных структур гидратированного пентаоксида ванадия.

Синтез нанокompозитов металл-полупроводник на основе оксидных низкоразмерных структур

Нанесение металлического компонента на низкоразмерные оксидные наноматериалы осуществлялось по двум методикам: методом пропитки по влагеомкости и методом осаждения из раствора. При нанесении платины (золота) методом осаждения из раствора образец диспергировали в водном растворе $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$), затем добавляли восстановитель HCOH ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), после осаждения частиц платины (золота) образец промывали и высушивали на воздухе при температуре 70°C , затем отжигали при температурах 100°C , 200°C , 300°C , 400°C , 800°C . При нанесении катализатора методом пропитки отжиг образцов осуществлялся при температуре 400°C на воздухе.

Основные диагностические методы

Анализ электронной дифракции и детальное исследование микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на микроскопе LEO 912 AB Omega с катодом LaB_6 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Исследование микроструктуры и контроль химического состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP. Рентгенографические исследования проводили с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с вращающимся анодом (излучение CuK_α) в геометрии Брегга-Брентано. Спектры рентгеновского поглощения образцов на основе оксидов ванадия получали на Австралийской национальной синхротронной линии в г. Цукуба (Япония) в режиме на прохождение или во флуоресцентном режиме (для края поглощения железа) с нитрида бора в качестве разбавителя. Спектры образцов наноструктурированного оксида титана были получены на пучковой линии ID26 Европейского синхротронного исследовательского центра (г. Гренобль, Франция). Анализ количественного состава поверхности образцов был проведен с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Riber LAS-3000 (Франция), оснащенный полусферическим анализатором OPX-150 с задерживающим потенциалом. Измерения мессбауэровских спектров на зондовых атомах ^{57}Fe проводили при комнатной температуре на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением (источник γ -излучения $^{-57}\text{Co}(\text{Rh})$, значения химических сдвигов рассчитывали относительно $\alpha\text{-Fe}$). Спектры ЭПР на частоте 60 ГГц в магнитном поле до 7 Тл исследовали с помощью магнитооптического спектрометра, разработанного в Институте общей физики РАН. В температурном диапазоне 4.2-200 К измерялись полевые зависимости пропускания цилиндрического резонатора с образцом, включенного в геометрии отражения (мода TE_{011}).

Методами термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака и диоксида углерода исследовали кислотные и основные поверхностные центры образцов. Для ряда образцов проводили измерения поверхностных свойств с помощью метода капиллярной адсорбции азота при $T = 77\text{K}$ (Nova 4200e, Quantachrome Instruments).

Сенсорную чувствительность определяли по результатам измерения электропроводности толстых пленок в воздухе и в газовых смесях заданного состава.

Каталитические эксперименты проводили в динамическом режиме в трубчатом реакторе. Пробы газа анализировали на выходе хроматографически, с использованием хроматографа «Хроматек Кристалл 500.1». Концентрации CO и кислорода газовой фазе варьировали в диапазоне 1 – 25 об.% и 5 – 40 об.% соответственно.

В разделе **обсуждение результатов** рассмотрены основные результаты, соответствующие тематике решаемых задач, приведена интерпретация полученных результатов. Изучалась роль условий гидротермальной обработки и состава реакционной среды при формировании низкоразмерных оксидных структур, последовательно осуществляли оптимизацию методик синтеза, материалы характеризовали с точки зрения их структуры и микроморфологии, определяли диапазон термической стабильности, исследовали особенности поверхности, анализировали сенсорные свойства материалов и особенности процесса каталитического окисления CO на низкоразмерных оксидных наноструктурах и нанокompозитах металл-полупроводник.

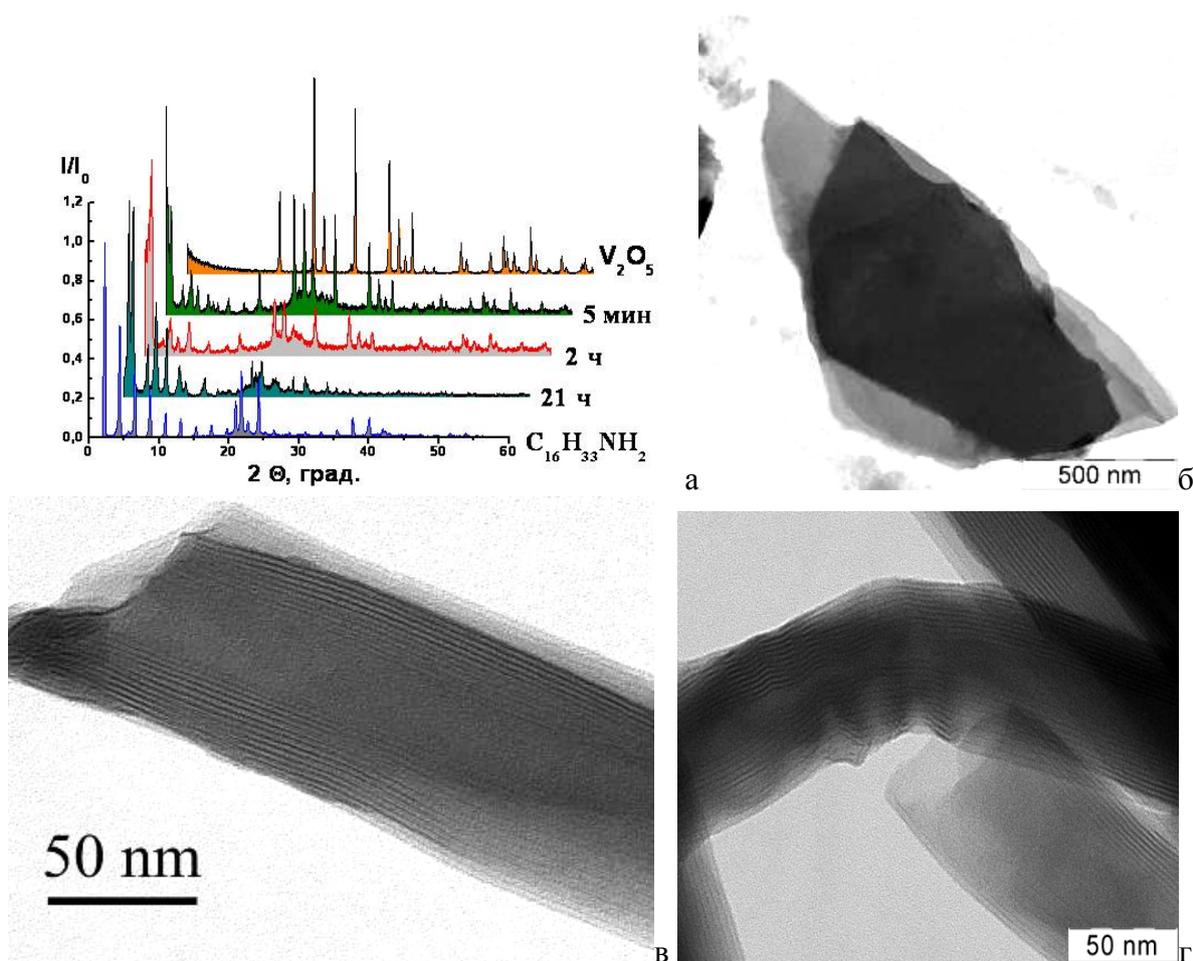


Рис.1. а) Рентгенограмма продуктов гомогенизации смеси V_2O_5 и ГДА при различной продолжительности взаимодействия б) Микрофотография слоистого прекурсора ВНТ. в,г) характерные микрофотографии ВНТ.

При синтезе низкоразмерных наноструктур на основе оксида ванадия определяющую роль играет природа органического компонента. Было показано, что

гомогенизация V_2O_5 с длинноцепочечными аминами приводит к разрушению кристаллической структуры оксида. На рис.1-а приведены рентгенограммы образцов, полученных гомогенизацией смеси ромбической модификации оксида ванадия (V) с гексадециламином-1 (ГДА). Как видно из рентгенограмм, кристаллическая фаза перестает существовать уже через 21 ч интенсивного перемешивания при комнатной температуре. Образующийся гибридный материал обладает слоистой структурой (рис.1-б). Показано, что повышение температуры взаимодействия приводит к более быстрому разрушению кристаллической структуры предшественника, уменьшение pH вызывает прекращение взаимодействия (в результате протонирования аминогруппы ГДА), в щелочной среде наблюдается образование бронз.

Таблица 1. Объекты исследования: состав и обозначения.

Состав	Оксид ванадия (V)	Оксид титана (IV)
Нанотрубулены (нанотрубки)	$VO_{2.25}(C_{16}H_{33}NH_2)_{0.4}$, ВНТ	$TiO_2 \cdot nH_2O$, ТНТ
Наностержни	$V_2O_5 \cdot H_2O$, ВНС	$TiO_2 \cdot nH_2O$, ТНС
Наноленты	$V_2O_5 \cdot H_2O$, ВНС	–

Длительность гидротермальной обработки способствует повышению содержания тубулярной формы в продукте синтеза. Оценка морфологической чистоты продукта показывает содержание частиц тубулярной формы >80%. Согласно данным РФА исходные поликристаллические фазы оксидов, используемых в синтезе, полностью разрушаются.

Использование высокодисперсных порошков TiO_2 (диаметр частиц 2 – 20 нм, аморфный диоксид титана или анатаз) в качестве предшественников приводило к формированию наностержней (ТНС) и лентоподобных структур. ТНТ формировались из менее дисперсных порошков (100 нм и больше) (рис.2-в).

Формирование оксидных тубулярных наноструктур в гидротермальных условиях происходит в результате «скрутки» металл-кислородных слоев (рис.2-а,б). Показано, что гидротермальная обработка пентаоксида ванадия в присутствии гидроксильных производных или же полиэлектролитов, содержащих как NH_2 -группы, так и OH -группы, приводит к формированию ВНС или ВНЛ. Микроморфология продукта в данном случае определяется в основном степенью заполнения ячейки автоклава, фазовый состав – концентрацией восстановителя.

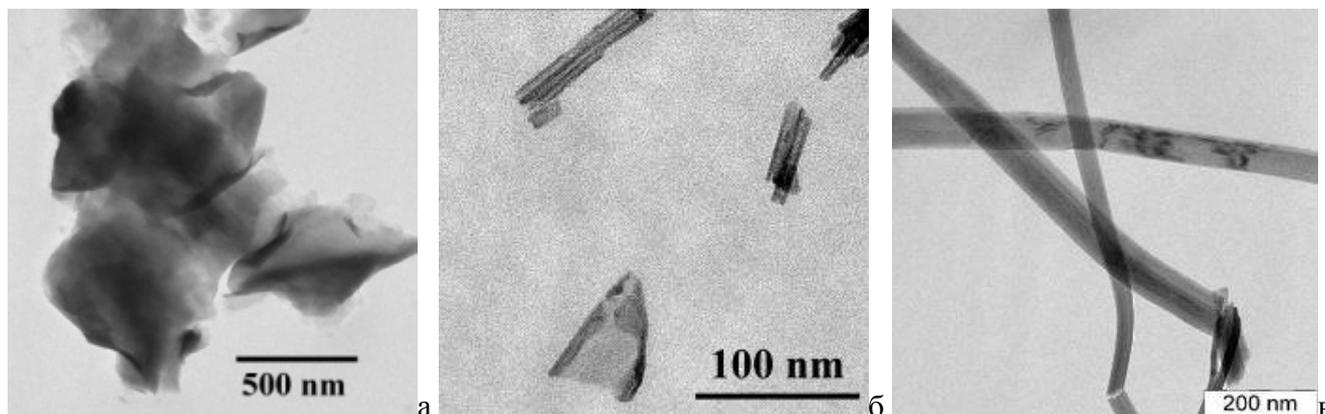


Рис.2. Микрофотографии промежуточных продуктов синтеза нанотрубок а) оксида ванадия (ВНТ) и б) оксида титана (ТНТ). в) Наностержни оксида титана.

Структурные особенности материалов

Наноструктуры на основе диоксида титана изоструктурны β -титановой кислоте $H_2Ti_3O_7$ [1]. ВНС и ВНЛ по данным РФА и электронной дифракции (ЭД) имеют структуру V_2O_5 .

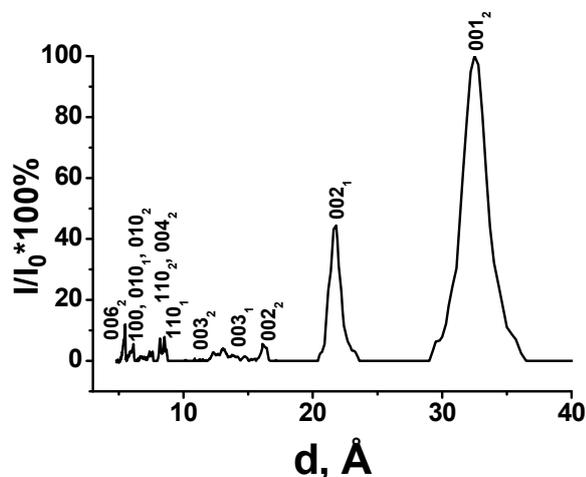


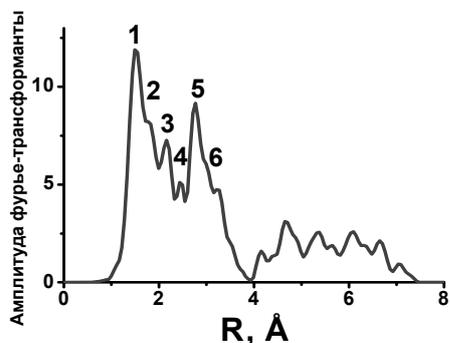
Рис. 3. Данные РФА для образца ВНТ.

Таблица 2. Расстояния до предполагаемых ближайших координационных сфер ванадия в ВНТ, определенные из анализа данных РСПС, и их возможная интерпретация.

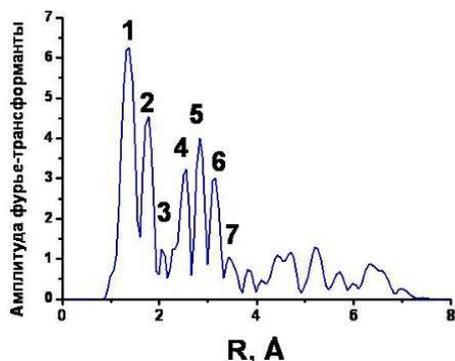
№	R, Å	Возможная интерпретация
1, 2	(1.40)	V – O(1)
2	1.77	V – O(2)
3	2.05	V – O(3)
4	2.27	V – O(4), V(3) – O
5	2.50	V – O(5), V(2) – V(3)
6	2.82	V – V(2), V – V(3)
7	3.12	V – V(2)

На рис.3 приведены данные РФА для ВНТ. При индицировании учитывалось присутствие двух серий 001 [2а]. Первый максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию 43.4 Å, не присутствует на рисунке. Исходя из предположения об искажении квадратной сетки слоя V – O при его изгибе вдоль направления $\langle 010 \rangle$, параметру ячейки b было приписано два значения межслоевого расстояния 6.14 Å [2,3], и 5.91 Å [2]. В целом структуре слоя V – O, образующего стенку ВНТ, можно приписать следующие значения параметров сетки: $a = 6.130(2)$ Å, $b = 5.908(3)$ и 6.13 Å.

На рис.4 сопоставлены фурье-трансформанты спектров для ВНТ и ксерогеля, являвшегося их структурным предшественником. Анализ рентгеновских адсорбционных спектров, характеризующих протяженную тонкую структуру края поглощения рентгеновских лучей (РСПС), показал наличие большого числа выделенных расстояний, соответствующих различным координационным сферам ванадия [3-5] (Таблица 2). Анализ спектра РСПС ксерогеля V_2O_5 (рис.4-а) показал, что полученный вид фурье-трансформанты согласуется с литературными данными [4,5].



а



б

Рис.4. Амплитуда фурье-трансформант РСПС а) ксерогеля $V_2O_5 \cdot 1.78H_2O$ и б) ВНТ.

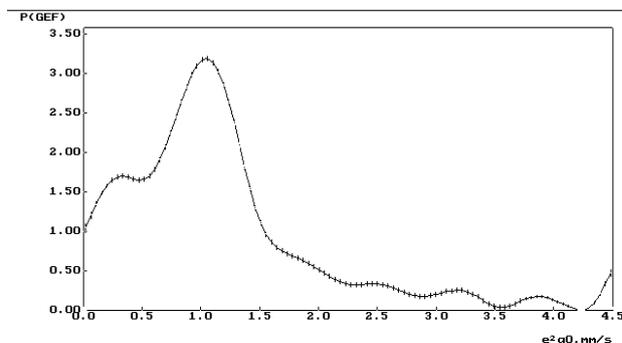
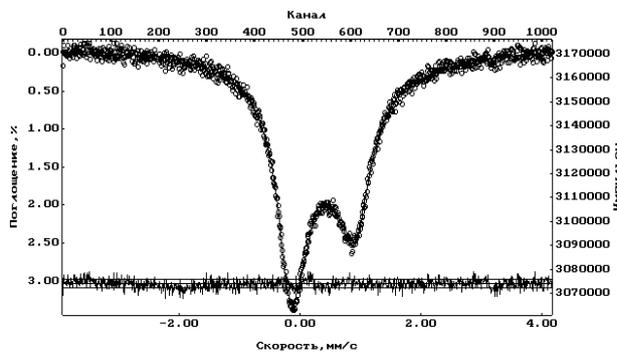


Рис. 5. Мессбауэровский спектр и функция распределения констант квадрупольных расщеплений $P(e^2qQ)$ для ВНТ, легированных ^{57}Fe .

Для получения легированных ^{57}Fe образцов зондовые атомы вводили в структуру геля оксида ванадия на стадии полимеризации V – O цепей путем добавления рассчитанного количества раствора изотопно-обогащенного нитрата железа (III). Показано, что мессбауэровские спектры полученных таким образом образцов уникальны и представляют собой *асимметричные квадрупольные дублеты с уширенными компонентами* (рис.5), в то время как образцы, полученные путем обычного ионного обмена полимеризованного ксерогеля или нанотрубок с солями железа в растворе, продемонстрировали наличие *симметричных* уширенных компонент. Средние значения химических сдвигов квадрупольных дублетов ($\langle \delta \rangle = 0.24 \pm 0.01$ мм/с) свидетельствуют о том, что во всех образцах атомы железа находятся в высокоспиновом трехвалентном состоянии. Для анализа спектров были построены функции распределения констант квадрупольных расщеплений $P(e^2qQ)$ в предположении о линейной корреляции между значениями химических сдвигов (δ) и констант квадрупольных расщеплений (e^2qQ) дублетов. Наличие широкого распределения градиентов электрических полей (q) на ядрах ^{57}Fe свидетельствует о том, что примесные катионы Fe^{3+} находятся в неоднородном кристаллографическом окружении (предположительно, в закономерно искаженных октаэдрах).

Микрофотографии ВНТ (рис.1-г) свидетельствуют о высокой дефектности нанотрубок. Для них характерна неплотная, неконцентрическая «скрутка» ванадий-кислородных слоев, что, в свою очередь, приводит к искажению структуры слоя при сворачивании и широкому распределению межатомных расстояний. Это позволяет объяснить наличие градиента электрических полей вокруг внедренного в V – O слой атома ^{57}Fe , выявленное методом мессбауэровской спектроскопии, а также уширению рефлексов серии (hk0) на рентгенограмме ВНТ.

Исследование поверхности материалов

Степень окисления 3d-элементов на поверхности образцов определялась из анализа спектров РФЭС. Было показано, что для всех элементов наблюдается две степени окисления металла. Наибольшее процентное содержание восстановленного ванадия (V(IV)) характерно для поверхности ВНТ. На рис.6 приведен спектр РФЭС, иллюстрирующий присутствие ванадия в двух степенях окисления.

В Таблице 3 приведены результаты исследования термической стабильности образцов и значения удельной площади поверхности, определенные по методу БЭТ. С этой точки зрения наиболее перспективными для применения в катализе являются ТНТ, наименее перспективными – ВНТ. Показано, что величины удельной площади поверхности и кислотно-основные характеристики поверхности образцов коррелируют с условиями пост-гидротермальной обработки.

Отмывание образцов ВНТ происходит наиболее эффективно с использованием неполярных растворителей. В то же время, удаление темплата из структуры ВНТ приводит к деформации V – O слоев и разрушению структуры ВНТ (рис.7).

Исследовалась роль катионов натрия, присутствующих в ТНТ. Показано, что

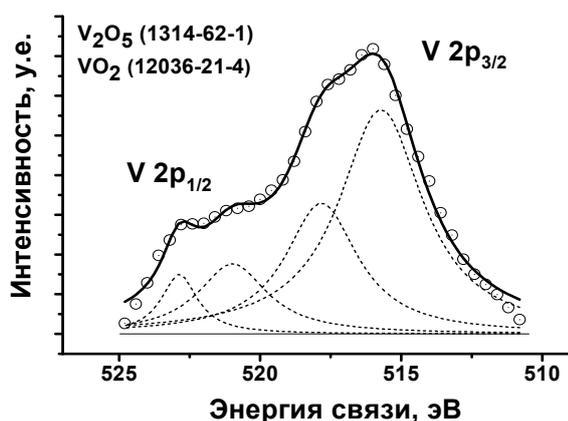


Рис. 6. Область спектра РФЭС V 2p для нанотрубок оксида ванадия (ВНТ). Указаны номера карточек базы данных NIST, которым соответствуют найденные максимумы [5].

Таблица 3. Условия температурной стабильности и значения удельной площади поверхности образцов.

Форма	Температура разложения, °С	Удельная площадь ² поверхности, м ² /г
ТНТ	450 - 500	50 - 300
ТНС	300 - 500	30 - 120
ВНТ	240	1 - 12
ВНС	300	25 - 60

образцы с различным содержанием натрия отличаются силой кислотных, основных центров и значениями удельной площади поверхности. Обнаруженные особенности приводят также к проявлению образцами различной каталитической активности.

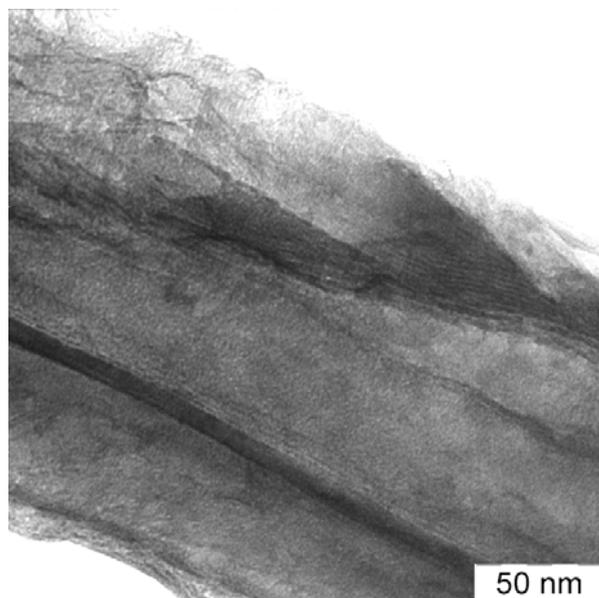


Рис.7. Микрофотография ВНТ после взаимодействия с этанолом.

Магнитные свойства материалов

Спектры ЭПР образца ВНТ в температурном диапазоне 100 – 200 К образованы двумя линиями А и В (вставка на рис. 8) с g-факторами ~ 1.8 и ~ 2.5 соответственно. Форма обеих спектральных компонент хорошо описывается лоренцианами (сплошные линии на вставке рис. 8). Найдено, что в температурном диапазоне 4.2-200 К g-факторы и ширины обеих резонансных линий не зависят от температуры. Показано, что интегральная интенсивность линии В быстро уменьшается с понижением температуры и эта спектральная особенность при температурах ниже 100 К не наблюдается (рис. 8). В то же время, интегральная интенсивность линии А возрастает при понижении температуры (рис. 8).

Наблюдаемое «вымораживание» линии В позволяет интерпретировать этот сигнал ЭПР как обусловленный невзаимодействующими антиферромагнитными $S=1/2$ димерами, образуемыми магнитными ионами V^{4+} . В рамках такого подхода удается хорошо описать температурную зависимость интегральной интенсивности для линии В (кривая 1 на рис. 8) и определить величину спиновой щели $\Delta \approx 720 \pm 20$ К. Этот результат согласуется с оценкой $\Delta \approx 710$ К, полученной ранее в работе [7], исходя из анализа статической магнитной восприимчивости $\chi(T)$.

Обращает на себя внимание, что интегральная интенсивность линии А при низких температурах следует степенному закону $I(T) \sim \chi(T) \sim 1/T^\alpha$ с показателем степени $\alpha \approx 0.6$ (пунктирная линия на рис. 8), который существенно отличается от закона Кюри-Вейсса. Такое поведение указывает на возникновение у ВНТ квантового критического режима, обусловленного беспорядком [8,9,10,11], в котором магнитная восприимчивость системы определяется спиновыми кластерами. Выполненный в рамках такого подхода расчет температурной зависимости магнитной восприимчивости [9а] позволил количественно аппроксимировать экспериментальные данные (рис. 8, кривая 2) и оценить величину обменного интеграла $J \sim 60$ К, описывающего антиферромагнитное взаимодействие магнитных ионов V^{4+} в спиновых кластерах.

Сенсорные свойства материалов

Исследовали способность материалов выступать в качестве чувствительного элемента сенсора резистивного типа. В качестве субстрата выступали молекулы газов-восстановителей: монооксид углерода (СО), триэтиламин (ТЭА), диметилметилфосфонат (ДММФ), – а также газов-окислителей: кислород (O_2), диоксид азота (NO_2).

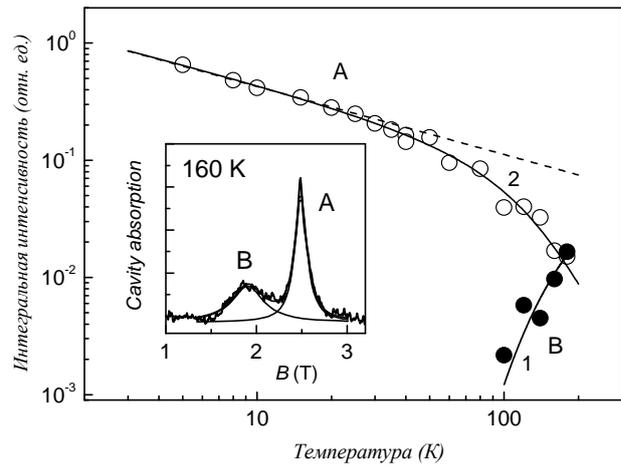


Рис.8. Спектр ЭПР ВНТ при 160 К (вставка) и температурные зависимости интегральных интенсивностей для линий А и В (основной рисунок). Линии 1, 2 соответствуют модельным расчетам (см. текст).

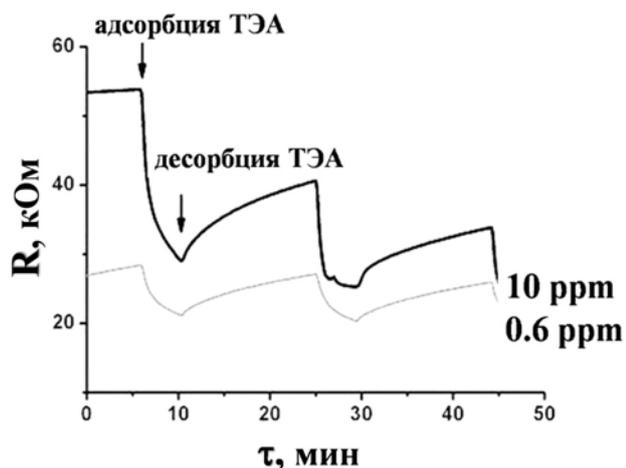


Рис.9. Изменение электропроводности ВНС в присутствии ТЭА.

наблюдаются различия в характере сенсорного сигнала. При взаимодействии с CO для ВНТ наблюдается рост величины сенсорного сигнала S с температурой, тогда как для ВНС, напротив, наблюдается уменьшение S . Величины сенсорного сигнала для ВНТ и ВНС приведены в Таблице 4. Специфичность сенсора на основе наноструктур оксида ванадия выявлена в отношении ТЭА (рис.9). Величина S ВНС в отношении ТЭА значительно выше, чем у ВНТ к ТЭА, что может быть объяснено в рамках представлений о взаимодействии ТЭА с Льюисовскими кислотными центрами на поверхности оксидов ванадия. Высокое процентное содержание V^{4+} на поверхности ВНТ может являться причиной более слабого сенсорного сигнала.

Таблица 4. Величины сенсорного сигнала ВНТ и ВНС.

Газ	¹	Температура, °С	Концентрация	$S = (R_{max} - R_{min}) / R_{min}, \%$	
				ВНТ	ВНС
O ₂	O	150 - 200	0.5 – 20%	Нет сигнала	Нет сигнала
NO ₂	O	100	0.8 ppm	~0.5	~1
		175		~3	~3
		200		~1	~1
CO	B	100	10 ppm	~0.1	~7
		150		~0.3	~0.3
		200		~0.3	~0.1
ТЭА	B	125	10 ppm	~0.5	~25
		150	10 ppm	Нет сигнала	~8
		200	10 ppm	Нет сигнала	Нет сигнала
		200	0.6 ppm	Нет сигнала	~3
ДММФ	B	200	0.6 ppm	Нет сигнала	Нет сигнала

Примечания: ¹ – O – газ-окислитель, B – газ-восстановитель.

Обнаружено существенное отличие сенсорных свойств ТНТ и ТНС. Процессы дегидратации, происходящие с ТНС при температурах выше 300°С, приводят к исчезновению сенсорного сигнала для исследованных аналитов. Для ТНТ исследовалось взаимодействие с CO, которое вызывает особый интерес при рассмотрении во взаимосвязи с результатами исследования каталитической

Исследование чувствительности материала по отношению к кислороду особенно важно при разработке химического сенсора, для функционирования на открытом воздухе. Для всех объектов исследования более характерно взаимодействие с газами-восстановителями, величины сенсорного сигнала для газ-окислителей были пренебрежимо малы или сигнал отсутствовал. В отношении взаимодействия с газами-восстановителями для ВНТ и ВНС

активности этого материала. Взаимодействие ТНТ с СО происходит обратимо, величина S невелика и для максимальной температуры 450°C составляет ~30%. Это взаимодействие, по-видимому, соответствует адсорбции на наиболее сильных кислотных центрах поверхности ТНТ [12].

Сравнительный анализ сенсорного сигнала исследованных материалов по отношению к газам различной природы показал их наибольшую эффективность по отношению к газам-восстановителям. Максимальная величина S в отношении газа-восстановителя ТЭА была обнаружена в случае ВНС, что объясняется характером кислотных центров поверхности материала. Наибольшая величина сенсорного сигнала S по отношению к СО была получена для образца ТНТ, что может быть также объяснено в представлениях о силе Льюисовского кислотного центра $Ti^{4+}_{(5c)}$ [13].

Каталитическая активность

Исследовалась активность образцов в модельной реакции окисления СО. Эксперименты проводили в избытке O_2 по отношению к СО. Было показано, что наноструктуры на основе оксида ванадия не проявляют каталитической активности в рабочих диапазонах температур: ВНТ до 240°C и ВНС до 300°C.

Для материалов на основе TiO_2 обнаружена высокая эффективность ТНТ при окислении СО, что

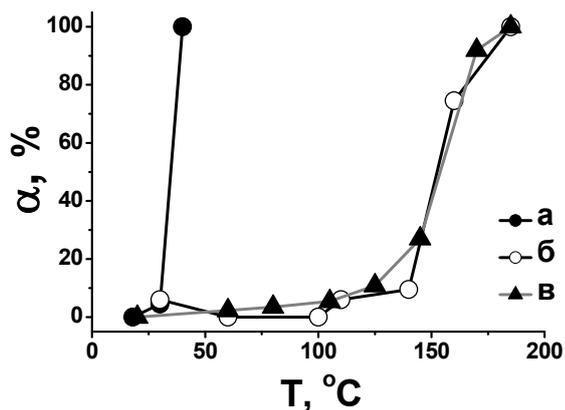


Рис.11. Температурные зависимости степени конверсии СО α на образцах Pt/ТНТ: (а) полученного методом осаждения, (б) полученного методом осаждения и отожженного при 400°C, (в) полученного методом пропитки. Содержание платины в образцах ~1 масс%.

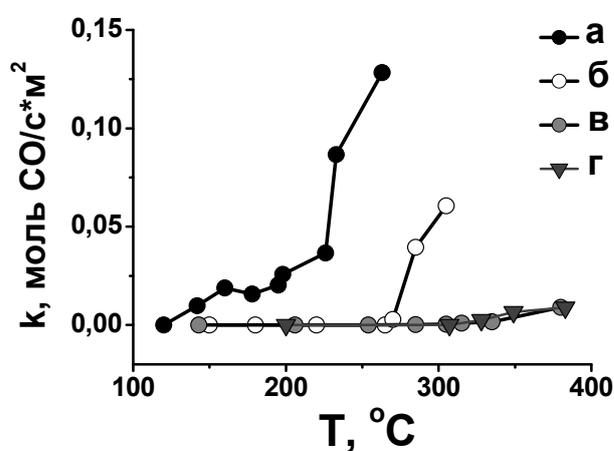


Рис.10. Температурные зависимости каталитической активности (а) ТНТ, (б) ТНС, (в) нанопорошка $TiO_2 \cdot H_2O$, (г) рутила. Соотношение $O_2/CO = 4$, содержание СО -5 %.

подтверждается многочисленными экспериментами при различных концентрациях СО и кислорода. Начало конверсии СО на ТНТ наблюдали при температурах около $140 \pm 10^\circ C$, что характеризует ТНТ как активный носитель, а 100% конверсию - при $270^\circ C$. Процесс окисления СО на наностержнях гидратированного TiO_2 (ТНС) инициируется при $190 \pm 5^\circ C$ и 100% конверсия СО достигалась при $320^\circ C$. Образцы нанопорошка диоксида титана продемонстрировали самые высокие температуры каталитического окисления СО, что связано с низким значением $S_{БЭТ}$;

начальную и 100% конверсию CO наблюдали при 200°C и 380°C, соответственно.

Эффективность каталитического окисления CO с использованием ТНТ и ТНС демонстрирует рис.10. Производительность нанопорошка в исследуемом каталитическом процессе в сравнении с поликристаллическим рутилом выше при расчете на 1 г образца, однако оценка скорости конверсии по отношению к 1 м² площади поверхности катализатора показывает отсутствие преимуществ у поверхности нанопорошка в сравнении с рутилом. В то же время каталитическое окисление CO с участием ТНТ и ТНС протекает более эффективно (рис.10-а,б). Это наблюдение демонстрирует особенность поведения материалов с тубулярной и стержнеобразной микроморфологией.

При исследовании образцов нанокompозитов металл-полупроводник Pt/ТНТ, полученных с использованием двух методик нанесения платинового катализатора - путем осаждения и путем пропитки - получены результаты, характеризующие стационарную активность катализаторов Pt/ТНТ (рис.11). В экспериментах сравнивали образцы с содержанием платины ~1 %. При использовании метода пропитки длительный отжиг образцов приводил к его частичной деградации, при этом удельная площадь поверхности образца изменилась от 220 до 50 м²/г.

Таблица 5. Результаты исследования каталитической активности на платиносодержащих образцах, полученных методом осаждения. Содержание платины в образцах составляет 1-1.5 масс%.

Нанокompозита	Удельная площадь поверхности (БЭТ), м ² /г	Температура начальной конверсии, °С	Температура достижения 100% конверсии, °С
Pt/ α -Al ₂ O ₃	140±10	270±5	360±10
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	120±10	115±5	160±10
TiO ₂ анатаз	8±1	410±5	-
TiO ₂ рутил	10±1	370±5	-
ТНТ	110±10	140±5	280±10
Pt/TiO ₂ анатаз	8±1	190±10	320±10
Pt/TiO ₂ рутил	10±1	280±10	370±10
Pt/ТНТ	110±10	25±5	(40±5)

В Таблице 5 обобщены данные по каталитической активности образцов Pt/ТНТ. Образец, подвергшийся перегреву в первом цикле, и образец после термообработки при 400°C в течение 12 ч демонстрируют близкую активность, что указывает на общность процессов, ведущих к потере высокой начальной активности в первом цикле или при отжиге образца. Причинами деградации катализатора в первом цикле, вероятно, являются локальные перегревы катализатора, ведущие к изменению его микроструктуры и состава. Высокие уровни конверсии CO на «деградировавшем» образце достигаются лишь при 260°C, что близко к значению для стандартного катализатора Pt/ α -Al₂O₃ (начало превращения CO при 270°C). Это свидетельствует о различии механизмов окисления CO на катализаторе при температурах 110 – 250°C по сравнению с Pt/ α -Al₂O₃. Такой синергетический эффект наблюдается и для промышленного катализатора Pt/ γ -Al₂O₃.

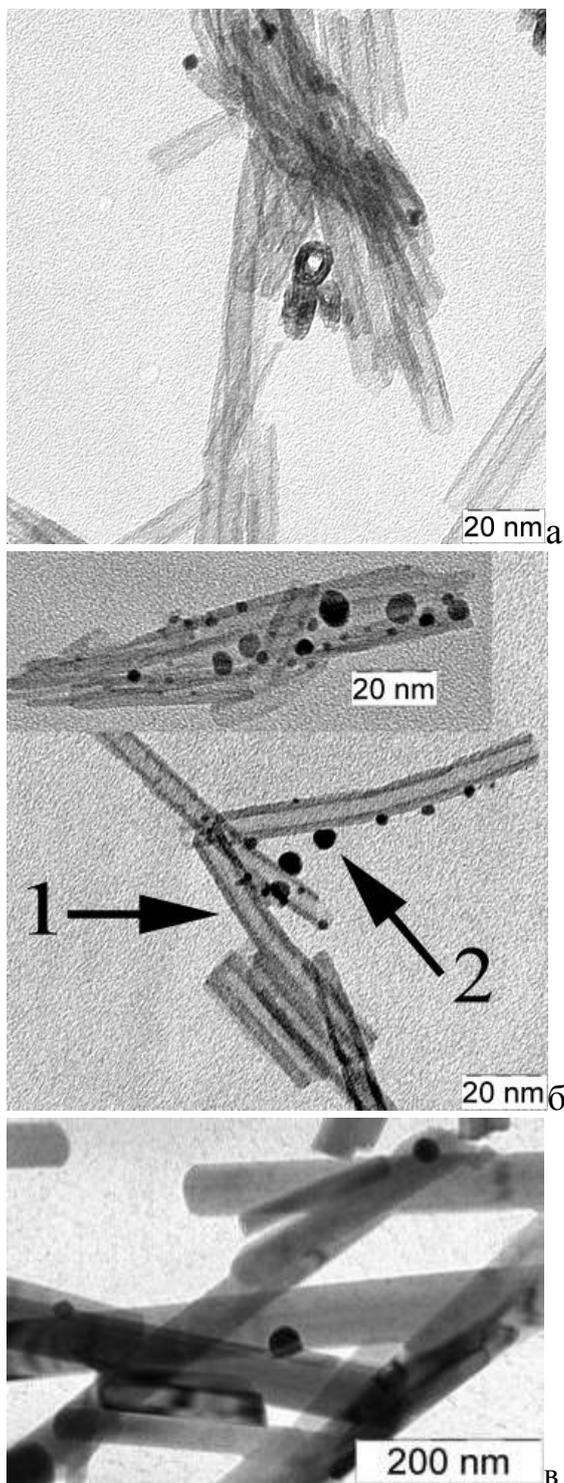


Рис.12. (а) Микрофотографии Pt/TNT, (б) Pt/TNT после первого цикла работы (максимальная температура в реакторе 800°C). (в) Микрофотография TNT после 12 ч отжига при 800°C на воздухе.

Отжиг Pt/TNT в течение 12 ч при 400°C приводит к потере активности материалов при комнатной температуре. По микроструктурным особенностям образец Pt/TNT, отожженный при 400°C, идентичен исходному. На рис.12 показаны микрофотографии образца Pt/TNT после реактора (быстрый разогрев до 800°C и быстрое охлаждение). При перегреве катализатора Pt/TNT его микроструктура изменяется несущественно. Отмечается увеличение среднего размера наночастиц платины от 3 ± 2 нм до 7 ± 5 нм. Это изменение может приводить к потере активности платиновым компонентом.

Другой причиной деградации катализатора является дегидратация поверхности носителя, адсорбирующего CO. Потеря OH-групп при отжиге приводит к перекристаллизации TNT с образованием поликристаллического анатаза, адсорбирующего CO при более высоких температурах (~300°C).

Таким образом, в результате исследования каталитической активности показано преимущество TNT перед другими формами TiO_2 в каталитическом окислении CO. Обнаружено, что процесс окисления CO на наноструктурах TNT и TNS имеет нулевой порядок по CO. Установлено протекание низкотемпературной конверсии CO на катализаторе Pt/TNT, низкотемпературная конверсия CO на Pt/TNT возможна при свежеприготовленном катализаторе с гидратированной поверхностью, деградация Pt/TNT при локальных перегревах связана с ростом частиц платины и дегидратацией поверхности TNT, наноструктуры на основе оксида ванадия каталитически неактивны в данном процессе, что может быть связано с химическим взаимодействием поверхности материалов с кислородом.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы процессы образования нанотубуленов оксида ванадия (V). Установлено ключевое влияние поверхностно-активных веществ на образование

монослоевой дисперсии, формирующей в гидротермальных условиях тубулярные структуры при сворачивании оксидных слоев. На стадии гидротермальной обработки в присутствии длинноцепочечного амина повышается содержание ванадия (IV) и происходит искажение структуры металл-кислородных слоев, переходящих из планарного состояния в многостенные нанотрубки. Гидротермальная обработка пентаоксида ванадия в присутствии органических спиртов, хинонов и других гидроксильных производных приводит к формированию наностержней или нанолент.

2. Показано, что нанотубулены имеют слоистую структуру, которая в рамках традиционного подхода может быть аппроксимирована кристаллическими «ячейками» с низкой симметрией и большими параметрами решетки. С помощью методов анализа локальной структуры показано, что структура ванадий-кислородных слоев ВНТ близка структуре геля пентаоксида ванадия, при переходе от геля к нанотрубкам ближайшее кислородное окружение ванадия (квадратные пирамиды VO_5) существенных изменений не претерпевает.
3. Полученные низкоразмерные наноматериалы обладают удельной площадью поверхности до $290 \text{ м}^2/\text{г}$ (ТНТ). При этом процессы агрегации существенно понижают общую площадь поверхности ВНТ, которая не превышает $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Все полученные образцы обладают микро- и мезопористостью, связанной с пористой структурой агрегатов и наличием внутреннего канала нанотрубок, имеющих открытые концы. Размер мезопор ТНТ составляет от 4 до 11 нм, что коррелирует с данными ПЭМ, согласно которой диаметр внутренней полости частиц составляет 9 ± 1 нм.
4. Прослежена зависимость термической стабильности наноматериалов от их пост-гидротермальной обработки. Показано, что натрий-содержащие образцы ТНТ деградируют при $\sim 550^\circ\text{C}$ с образованием титаната натрия, тогда как протонированная форма ТНТ разрушается выше 450°C с образованием анатаза. ТНТ характеризуются в зависимости от содержания ионов натрия в материале различными значениями удельной площади поверхности, количеством кислотных и основных центров. ВНТ разрушаются при $\sim 240^\circ\text{C}$ вследствие окисления органического темплата.
5. Исследованные низкоразмерные наноматериалы характеризуются средней величиной сенсорного сигнала (менее 50% относительного изменения резистивных характеристик). Сенсорный сигнал к газам-восстановителям ВНС выше аналогичных показателей ВНТ, что связано с наличием различных льюисовских кислотных центров поверхности.
6. Показано, что наиболее ярко выраженной каталитической активностью в модельной реакции окисления СО обладают ТНТ и двухкомпонентные катализаторы на их основе, окисляющие СО при температурах, близких к комнатным. Установлено, что наибольшим эффектом взаимного усиления каталитической активности обладает наноккомпозит Pt/ТНТ, эффективность которого существенно снижается при дегидратации ТНТ.
7. Причинами потери низкотемпературной каталитической активности двухкомпонентным катализатором Pt/ТНТ являются дегидратация носителя и агрегация наночастиц платины.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает признательность к.х.н. К.С. Напольскому, к.х.н. А.С. Вячеславу, к.х.н. А.В. Гаршеву, И.В. Колесник, к.х.н. А.В. Кнотько, К.Л. Дубовой, А.Б. Тарасову, Е.А. Козляковой, А.В. Аникиной, к.х.н. Е.А.Померанцевой, к.х.н. А.Е. Чекановой, Д. М. Иткису, Д.А. Семененко, к.ф.-м.н. Г.П. Копице и к.х.н. В.К. Иванову за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Автор благодарит сотрудников Факультета наук о материалах и лабораторий неорганического материаловедения, химии полупроводниковых и сенсорных материалов, кинетики и катализа Химического факультета за высказанные советы и замечания.

Цитируемая литература

1. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Г.С. Захарова, В.Л. Волков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 240с.
2. V. Petkov V., P.Y. Zavalij, S. Lutta, M.S. Whittingham, V. Parvanov, S. Shastri. Structure beyond Bragg: study of V_2O_5 nanotubes. // *Phys. Rev. B*, 2004, V.69, P.085410 (1 – 6).
3. M. Wörle, F. Krumeich, F. Bieri, H.-J. Muhr, R. Nesper. Flexible V_7O_{16} layers as common structural element of vanadium oxide nanotubes. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, V. 628, P.2778 – 2784.
4. F. Huguenina, R.M. Torresi. Electrochemical behaviour and structural changes of V_2O_5 xerogel. // *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003, V. 14, No. 4, P. 536-543.
5. M. Giorgetti, S. Passerini S., W. Smyrl, M. Berrettoni. Evidence of bilayer structure in V_2O_5 xerogel. // *Inorg. Chem.*, 2000, V. 39, P. 1514-1517.
6. J.R. Fuhr, A.E. Kramida, H.R. Felrice, K. Olsen, S. Kotochigova. (2006). NIST Atomic Transition Probability Bibliographic Database (version 8.1). [Online] Available: <http://physics.nist.gov/Fvalbib> [2008, October 25]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
7. E. Vavilova, I. Hellmann, V. Kataev, C. Täschner, B. Büchner, R. Klingeler. Magnetic properties of vanadium oxide nanotubes probed by static magnetization and ^{51}V NMR. // *Phys. Rev. B*, 2006, V. 73, P. 144417(1 – 7).
8. R.B. Griffiths. Nonanalytic behavior above the critical point in a random ising ferromagnet. // *Phys. Rev. Lett.*, 1969, V. 23, P. 17 - 19.
9. A.J. Bray. Nature of the Griffiths phase. // *Phys. Rev. Lett.*, 1987, V. 59, P. 586 – 589.
10. С.В. Демишев, Р.В. Бунтинг, Л.И. Леонюк, Е.Д. Образцова, А.А. Пронин, Н.А. Случанко, Н.А. Самарин, С.В.Терехов. Новый сценарий разрушения спин-пайерлского состояния у $CuGeO_3$: Fe – образование квантовой критической точки. // *Письма в ЖЭТФ.*, 2001, т. 73, С. 36 - 40.
11. С.В. Демишев. Моделирование магнитной восприимчивости антиферромагнитной системы с обусловленным беспорядком квантовым критическим поведением. // *ФТТ*, 2009, Т.51, №3, С. 514 – 517.
12. P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian. Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of Pt/TiO₂ catalyts. // *J. Catal.*, 2006, V. 240, P. 114 – 125.

13. T. Homann, T. Bredow, K. Jug. Adsorption of small molecules on the anatase (100) surface. // Surf. Sci., 2004, V. 555, P. 135 – 144.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Д.В. Перышков, А.В. Григорьева, Д.А. Семененко, Е.А. Гудилин, В.В. Волков, К.А. Дембо, Ю.Д. Третьяков. Влияние предыстории получения на упорядочение структурных элементов ксерогелей пентоксида ванадия. // ДАН Химия, 2006, т.406, №2, с.203 – 208.
2. А.В. Григорьева, А.В. Аникина, Тарасов А.Б., Е.А. Гудилин, А.В. Кнотко, В.В. Волков, К.А. Дембо, Ю.Д. Третьяков. Микроморфология и структура нанотрубок на основе оксида ванадия (V). // ДАН Химия, 2006, т.410, №4, с.482 – 486.
3. А.В. Григорьева, А.Б. Тарасов, Е.А. Гудилин, В.В. Волков, Ю.Д. Третьяков. Синтез, структура и свойства нанотрубок пентаоксида ванадия. // Физика и химия стекла, 2007, т.33, №3, с.232 – 236.
4. Д.А. Семененко, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, М.Г. Козлова, Е.А. Померанцева, А.В. Григорьева, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков. Влияние метода синтеза на электрохимические характеристики ксерогелей V_2O_5 при внедрении лития. // Альтер. Энергетика и Экология, 2007, №4, с.83 – 87.
5. А.В. Григорьева, А.Б. Тарасов, Л.Е. Дерлюкова, К.С. Напольский, Е.А. Гудилин, Ю.А. Добровольский, Ю.Д. Третьяков. Сенсорная и каталитическая активность двухкомпонентного катализатора на основе наноструктурированного TiO_2 и наночастиц платины. // Альтер. Энергетика и Экология, 2007, №11, с.151 – 154.
6. A.V. Grigorieva, A.B. Tarasov, E.A. Goodilin, S.M. Badalyan, M.N. Rummyantseva, A.M. Gaskov, A. Birkner, Yu.D. Tretyakov. Sensor properties of vanadium oxide nanotubes. // Mendeleev Commun., 2008, V.18, № 1, P.6 – 7.
7. A.V. Grigorieva, E.A. Goodilin, A.V. Anikina, I.V. Kolesnik, Yu.D. Tretyakov. The role of surfactants in vanadium oxide nanotubes formation. // Mendeleev Commun., 2008, V.18, № 2, P.71 – 72.
8. А.В. Григорьева, А.Б. Тарасов, Т.А. Ануфриева, Л.Е. Дерлюкова, А.С. Вячеславов, Е.А. Гудилин. Многостенные нанотрубки на основе оксидов титана и ванадия как полифункциональные компоненты платиновых катализаторов «дожигания» угарного газа. // Вестник МИТХТ, 2008, т.3, №1, с.59 – 63.
9. S.V. Demishev, A.L. Chernobrovkin, E.A. Goodilin, V.V. Glushkov, A.V. Grigorieva, N.A. Samarin, N.E. Sluchanko, A.V. Semeno, Yu.D. Tretyakov. Electron spin resonance and quantum critical phenomena in VO_x multiwall nanotubes. // Phys. Stat. Sol. (RRL), 2008, V.2, №5, 221 – 223. DOI 10.1002/pssr.200802108.
10. А.В. Григорьева, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, Е.А. Гудилин, А.В. Гаршев, Ю.Д. Третьяков. Электрохимическое внедрение лития в многостенные нанотрубки оксида ванадия. // Альтер. Энергетика и Экология, 2008, №8, с.86 - 92.
11. А.В. Григорьева, А.В. Аникина. Изучение пленок геля оксида ванадия. XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, Апрель 2005, т.1, секция «Фундаментальное материаловедение», с.420 – 421.
12. A.V. Grigorieva, A.B. Tarasov, E.A. Goodilin, V.V. Volkov. Structural and electrochemical properties of vanadium pentoxide nanotubes. Structural chemistry of

- partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites. Saint-Petersburg, June 2006, P.25-26.
13. А.В. Григорьева, В.В. Волков, К.А. Дембо, Е.А. Гудилин, А.Б. Тарасов, Ю.Д. Третьяков. *Изучение процесса формирования нанотубуленов оксида ванадия при гидротермальной обработке*. XII Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, Октябрь 2006, С.404.
 14. А.В. Аникина, А.В. Григорьева, Е.А. Гудилин, Тарасов А.Б., Ю.Д. Третьяков. *Изучение механизмов формирования одномерных наноструктур оксида ванадия*. II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007». Новосибирск, Март 2007, С.97.
 15. А.В. Григорьева, А.В. Аникина, А.Б. Тарасов, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков. *Роль органического компонента в формировании одномерных наноструктур оксида ванадия в гидротермальных условиях*. X International conference on chemical thermodynamics in Russia. Суздаль, Июнь 2007, Секция «Complex thermodynamic systems», С.492.
 16. А.В. Григорьева, А.Б. Тарасов, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков. *Закономерности формирования нанотрубок оксида ванадия из прекурсоров различной природы*. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, Сентябрь 2007, Секция «Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии», т.2. С.201.
 17. А.В. Григорьева, А.Б. Тарасов. *Многостенные нанотрубки на основе оксидов титана и ванадия как перспективные материалы для водородной энергетики*. IV Международный симпозиум «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ», Москва, Ноябрь 2007, С.6.
 18. А.В. Григорьева, А.Б. Тарасов, Е.А. Гудилин, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, Ю.Д. Третьяков. *Сенсорные, каталитические и электрохимические свойства материалов на основе нанотубуленов оксидов ванадия и марганца*. Международная конференция НАНСИС-2007, Киев, Ноябрь 2007, С10-3, С.588.
 19. А.В. Григорьева, А.В. Аникина, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков. *Анализ структуры нанотубуленов оксида ванадия*. XLII Зимняя школа ПИЯФ. Секция физики конденсированного состояния (ФКС-2008), Санкт-Петербург, Февраль 2008, С.46 – 47.
 20. А.В. Grigorieva, Е.А. Goodilin, L.E. Derlyukova, Т.А. Anufrieva, Yu.A. Dobrovolskii, Yu.D. Tretyakov. *1D nanostructures of hydrated TiO₂ for CO oxidation*. EMRS Fall Meeting, Warsaw, September 2008, P.96
 21. А.В. Григорьева, Е.А. Гудилин, Л.Е. Дерлюкова, Т.А. Ануфриева, С.М. Бадалян, М.Н. Румянцева, Ю.Д. Третьяков. *Каталитические и сенсорные свойства нанотрубок диоксида титана*. Всеукраинская конференция молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии», Киев, Ноябрь 2008, С.4.
 22. А.В. Григорьева, Е.А. Гудилин, Л.Е. Дерлюкова, Т.А. Ануфриева, А.Б. Тарасов, Ю.Д. Третьяков. *Эффективные катализаторы дожигания угарного газа на основе наноструктурированного диоксида титана и платины*. Международный форум по нанотехнологиям RUSNANOTECH, Москва, Декабрь 2008, С. 249 – 250.