

Синтез и исследование композитов на основе углерода и палладия

© Г.Н. Чурилов,^{1,2} В.Г. Исакова,¹ В.И. Елесина,^{1,2} Н.Г. Внукова,^{1,2} Н.С. Николаев,¹ Е.В. Томашевич,^{1,3}
Г.А. Глущенко,¹ В.А. Лопатин¹

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“,

660036 Красноярск, Россия

²Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет,

660074 Красноярск, Россия

³Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“,

660036 Красноярск, Россия

e-mail: churilov@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 1 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 1 ноября 2024 г.

Принято к публикации 1 ноября 2024 г.

В плазме дугового разряда переменного тока (66 kHz) осуществлен синтез наноразмерного порошка палладий/углерод, и на его основе методом термического окисления в потоке аргона, содержащего 20 wt.% кислорода, получены композитные материалы. Идентификация веществ в образцах проведена методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, порошковой рентгеновской дифракции, дифференциального термического анализа, комбинационного рассеяния света. Также были исследованы морфология, элементный, структурный и фазовый составы, химическое и электронное состояние атомов на поверхности полученных образцов, стехиометрические и структурные изменения, которые произошли в процессе термического окисления. Представлены результаты исследований методом циклической вольтамперометрии реакции окисления этанола в щелочном электролите на графитовых электродах с нанесенными на них композитными палладий/углеродными порошками, что позволило установить зависимость их электрохимического поведения от состава композита. В частности, показано, что многократное увеличение значения пикового тока продемонстрировал образец, в составе которого содержалась смесь Pd/PdO₂.

Ключевые слова: наночастицы, композитные палладий/углеродные материалы, термоокисление, электрохимические свойства, электродные материалы.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59736.370-24

Введение

В высокотехнологичных отраслях на смену традиционным приходят композитные материалы, состоящие из двух и более компонентов. Композитные материалы обладают рядом преимуществ, связанных с сочетанием разнородных структурных составляющих в одном материале, что открывает широкие возможности для варьирования свойств таких материалов за счет рационального выбора компонентов и их соотношений, а также распределения, дисперсности, морфологии и др. [1].

Анализ литературных данных последних лет демонстрирует широкое распространение применения композитных материалов в различных отраслях промышленности и технологий, они занимают первое место в списке инновационных инженерных материалов [2–7].

Композитные материалы на основе углерода имеют многообещающее будущее в различных практических приложениях из-за своих значительных физических возможностей [8]. Известно, что на основе углерода можно получать материалы, характеризующиеся высокой удель-

ной площадью поверхности, с различными размерами пор, с высокой электронной проводимостью [9,10]. Углерод в аллотропной модификации графита, а также в виде стеклоуглерода широко применяется в качестве носителя веществ, ускоряющих электрохимические реакции, в различных датчиках и других приложениях, связанных с энергетикой [11–19]. Значительное внимание уделяется и исследованию материалов на основе палладия, а также палладия и углерода, в основном в виде графита, т.е. в *sp*²-гибридизации [20–23]. Палладий играет ключевую роль в большинстве промышленных приложений из-за его уникальных свойств, он имеет четко выраженную структуру, отличную механическую и термическую стабильность. Наночастицы переходных металлов (в том числе палладия) проявляют высокую каталитическую активность [24,25], высокую термическую стабильность [26], что позволяет использовать их повторно много раз [27,28].

Наноматериалы с Pd используются для изготовления катализаторов [29–31]. Известны работы, в которых исследовались окислительно-восстановительные процессы с фуллеренами и нанесенным на них палладием [32,33],

в которых было показано, что такие порошки также обладают высокой каталитической активностью.

Особое внимание привлекают частицы, имеющие в своем составе оксиды палладия, ввиду их интересных свойств с точки зрения возможностей применения [34–36]. Кислородсодержащие группы на углеродных точках играют важную роль в восстановлении Pd(II) до Pd(0), контроле роста наночастиц [35].

В работе [37] предложен способ получения электроактивных материалов на основе палладия путем электрохимического диспергирования палладия под действием переменного тока (66 кГц). Рассмотрена совокупность наиболее вероятных химических и электрохимических процессов, протекающих при воздействии переменного тока. Электрохимическая активность Pd–PdO/C-материалов в реакции окисления этанола в щелочной среде определяется наличием оксидной фазы и размером частиц палладия — она максимальна для материалов с незначительным преобладанием оксидов палладия.

Создание композитных материалов необходимо для того, чтобы использовать преимущества каждого типа материала и минимизировать их недостатки. Получение композитных материалов с заданными свойствами достигается различными способами. Известны химические и другие методы получения наноразмерных частиц [15,38–41]. Например, в работе [42] описан способ получения композиционного материала, представляющего собой углеродную матрицу и металлический компонент, содержание которого составляет 35%.

В исследовании авторов работы [43] сообщается об изготовлении нанокластеров Pd на углеродной основе из металлических проволочных электродов методом плазменного распыления в растворе. Полученные нанокластеры Pd/C проявили хорошую электрохимическую активность, была исследована их долговременная электрохимическая стабильность.

Значительный экспериментальный опыт показывает, что применение обычных плазменных методов и генераторов, работающих на основе дугового разряда постоянного тока или переменного тока промышленной частоты, не является достаточно эффективным и легко контролируемым. Наше исследование направлено на развитие плазмохимических методов получения порошковых нанокompозитных материалов в плазме низкочастотного дугового разряда на основе углерода, палладия и его оксидов, характеризующихся способностью ускорять электрохимические реакции.

1. Образцы и методы исследований

Свойства нанокompозитных материалов существенно зависят не только от химического состава, но и от формы, размеров частиц порошка и других факторов. Этим объясняется интерес исследователей к проблеме получения порошков с минимальными размерами частиц. Решение этой проблемы возможно с помощью

плазмохимического синтеза. В частности, в настоящей работе синтез осуществлялся в плазме дугового разряда на установке для синтеза наноматериалов [44].

Выбор носителя наночастиц с ускоряющей химические реакции активностью имеет принципиальное значение, поскольку носитель играет важную роль в стабилизации активной ускоряющей реакции фазы. Для синтеза нанопорошков на основе углерода и палладия нами был выбран графит (sp^2 -гибридизация углерода), как наиболее подходящий материал для синтеза наночастиц с благородными металлами [28,45]. Графитовые стержни для эмиссионного спектрального анализа диаметром 6 мм и длиной 100 мм (ТУ 3497-001-51046676-2008) использовались в качестве электродов. В стержнях просверливались отверстия диаметром 3.5 мм и длиной 85 мм, которые заполнялись порошком металлического палладия, смешанным с порошком графита. Количество палладия составляло 28 wt.%. Стержни с палладием и графитом отжигались при давлении 0.27 кПа и температуре 1400°C. Отожженные стержни с палладием и графитом распылялись в дуговом разряде в атмосфере гелия при давлении 130 кПа. При этом параметры дугового разряда были следующими: величина тока составляла 240 А, частота тока дуги составляла 66 кГц. В результате был получен порошок углерода и палладия, называемый нами углеродным конденсатом, содержащий палладий в нанодисперсном состоянии (УКП) и обозначенный далее по тексту, как образец 1.

Исследования изменений, происходящих в образце 1 в процессе его нагрева, проводились в открытом тигле высотой 5 см в потоке аргона, также содержащего 20 wt.% кислорода, скорость потока — 2 л/мин. При этом дно тигля нагревалось до 1000°C, а температура верхней части тигля составляла 700°C (диапазон температур, в котором находится температура разложения оксида палладия, — 830°C). Нагрев поддерживался в течение 20 мин, в результате чего образец 1 визуально разделился на две практически равные по объему части, которые были собраны в разные емкости и исследованы. Нижняя часть порошка имела черный характерный для углеродных материалов цвет (образец 2), а верхняя часть порошка была светло-серого цвета (образец 3).

Для исследования структуры образцов применялся метод порошковой рентгеновской дифракции. Съемка спектров проводилась на дифрактометре ДРОН-4-07 в монохроматизированном Cu-K α -излучении с шагом 0.001° и экспозицией 5 с.

Структурные и морфологические исследования образцов проводились методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе TEM HT7700, Hitachi.

Энергетические спектры были получены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на фотоэлектронном спектрометре UNI-SPECS (SPECS) с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновским монохроматором FOCUS-500 (излучение AlK α , $h\nu = 486.74$ eV).

Спектры высокого разрешения снимались при энергии пропускания анализатора 10 eV. Поверхностные загрязнения удалялись ионами Ar^+ 1 kV. Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по положению $\text{Au } 4f \ 7/2$ (84.00 eV) и $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (932.63 eV). Линия алифатического углерода с энергией связи 285 eV использовалась для коррекции энергий связи. Обработка спектров производилась программой CasaXPS.

Исследования методом дифференциального термического анализа (ДТА) выполнялись на термическом анализаторе NETZSCH STA 449C с масс-спектрометром QMS 403C в потоке аргона, содержащего 20 wt.% кислорода.

Элементный состав образцов установлен методом рентгенофлуоресцентного анализа на сканирующем электронном микроскопе SEM S-5500, Hitachi.

Анализ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) выполнялся на спектрометре комбинационного рассеяния света T64000, Horiba Jobin Yvon.

Для регистрации циклических вольтамперограмм (ЦВА) применялась принципиальная электрическая схема, состоящая из электрохимической ячейки с тремя электродами (рабочего электрода, платинового противоэлектрода и электрода сравнения Ag/AgCl), погруженными в раствор электролита и связанными с потенциостат-гальваностатом ПИ-50-Pro „Elins“.

В качестве рабочих электродов исходный графитовый электрод покрывали стандартным капельным нанесением „чернил“, полученных ультразвуковым смешиванием образцов 1–3 и водного раствора полимера Nafion (Liquiontm Solution LQ-115 1100EW, 15 wt.%, Ion Power, GmbH), далее электроды обозначены как: электроды Э1, Э2 и Э3. ЦВА были получены в растворе 0.1M KOH + 0.1M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в атмосфере воздуха в области потенциалов от –100 до 1200 mV при скорости сканирования 100 mV/s.

Фуллереновая смесь из УКП извлекалась по разработанной нами методике и на устройстве, описанном в работах [46,47]. Для оценки состава фуллереновой смеси, входящей в состав УКП, применялся жидкостной хроматограф Agilent 1200 с колонкой Cosmosil Buckyper (4.6 × 250 mm). В качестве элюента использовался толуол, время съемки 40 min, скорость потока элюента 5 ml/min. Оценка относительного содержания различных типов выделенных фуллеренов выполнялась по отношению площади пика, соответствующего индивидуальному фуллерену, к суммарной площади всех пиков хроматограммы.

2. Результаты и обсуждение

Как оказалось, образец 1 содержал растворимую фракцию, которая после ее выделения и перерастворения в толуоле составила 10.4 wt.% от отобранной части образца 1. Хроматограмма представлена на рис. 1. Можно

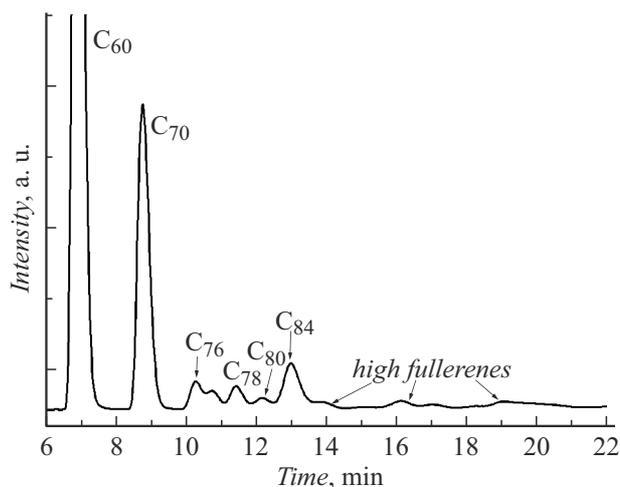


Рис. 1. Хроматограмма растворимой части, выделенной из образца 1.

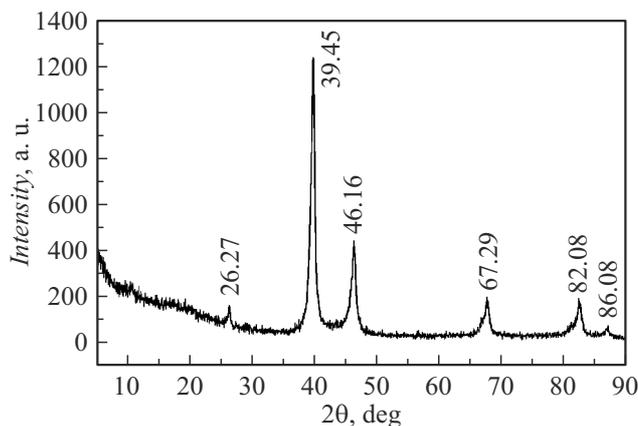


Рис. 2. Рентгенограмма образца 1. Cu-Kα-излучение.

видеть, что образец — это смесь фуллеренов, обычно образующаяся и без введения палладия [44].

По методике, описанной выше, был установлен следующий состав фуллереновой смеси (rel.%): C_{60} — 57.13; C_{70} — 29.72; C_{76} — 3.01; C_{78} — 1.92; C_{80} — 1.66; C_{84} — 2.99; высшие фуллерены — 3.57.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлен элементный состав образца 1 (C — 79.7; Pd — 18.4; прочие — 1.9 wt.%).

На рис. 2 представлена рентгенограмма образца 1. Методом рентгенофазового анализа установлено, что все рефлексы соответствуют кристаллической решетке палладия (2θ 39.45°; 46.16°; 67.29°; 82.08°; 86.08°) и графита (26.27°).

На рис. 3,а представлено микроскопическое изображение образца 1, полученное методом ПЭМ. Установлено, что образец 1 состоит из округлых частиц палладия диаметром от 4 до 20 nm, распределенных в углероде (Pd/C).

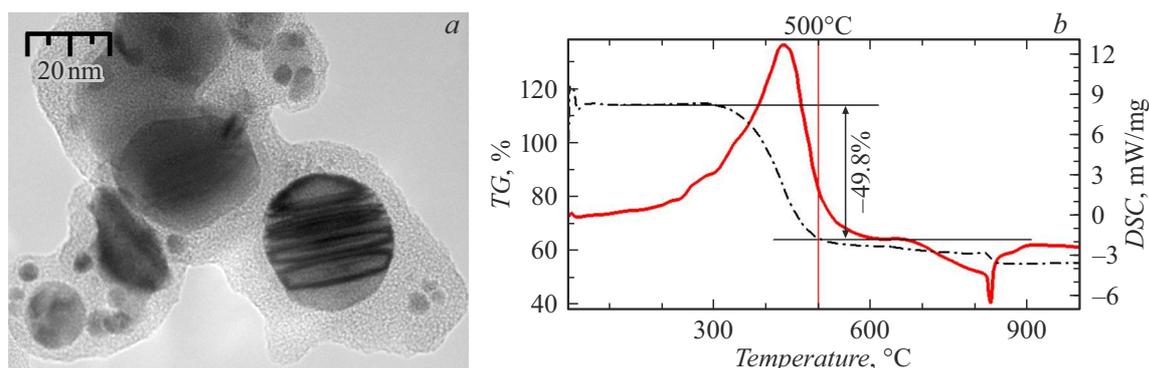


Рис. 3. Образец 1: *a* — микроскопическое изображение; *b* — термограмма.

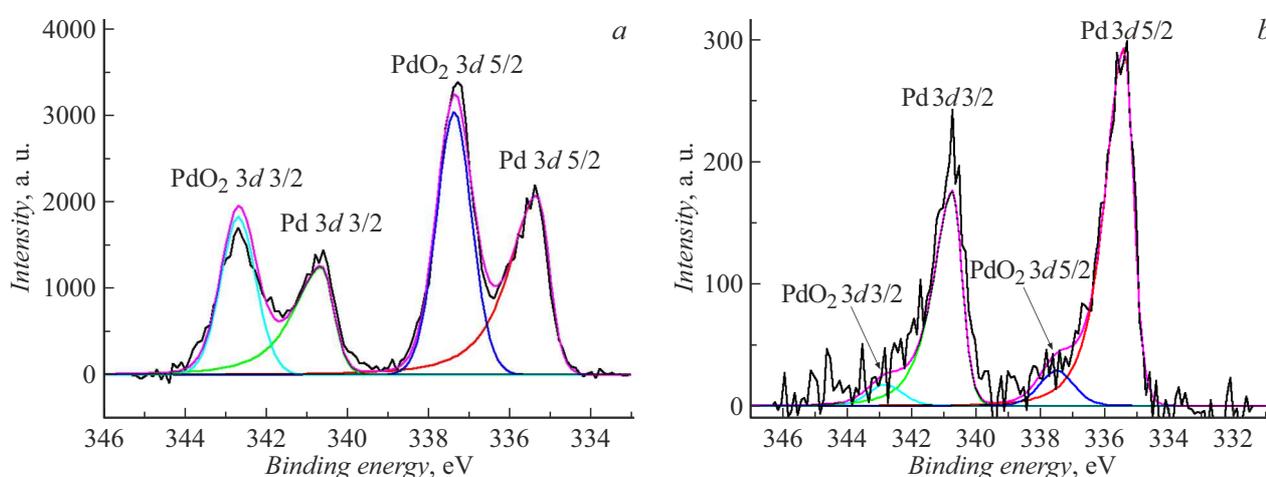


Рис. 4. РФЭС спектр линии Pd3d: *a* — образец 1, *b* — образец 3.

Результаты анализа образца 1 методом ДТА приводят к рис. 3, *b*. ДТА показал характерные эндо- и экзотермические реакции, происходящие в исследуемом образце. Выделение газов в масс-спектрометре наблюдалось в трех температурных областях: при 210°C происходило сгорание органических примесей (совместное выделение $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$); при 515°C происходило выделение CO_2 , что соответствует экзотермическому эффекту с потерей массы. Эндотермический эффект с потерей массы (выделение кислорода при предполагаемом разложении оксидов палладия при 820–831°C) не проявлялся в масс-спектре на фоне высокой концентрации кислорода в смеси. В результате такого нагрева образец уменьшил свой вес на 54.8 wt.% уже при температуре 750°C. Потеря веса связана с окислением аморфного углерода, графита и фуллеренов. Далее при температуре 830°C, наблюдается эндотермическая реакция с потерей массы. Этот эффект хорошо известен и связан с восстановлением палладия [48].

Порядок и форма расположения термоэффектов (т.е. отклонение кривой вверх или вниз) на кривой ДТА свидетельствует о том, что характер превращения исследуемого нами вещества был умеренным, но при

этом достаточно быстропротекающим, поскольку линия основного пика, который мы видим при температуре 450°C, асимметрична и резко, следовательно, достаточно быстро, снижается уже при температуре $\approx 500^\circ\text{C}$.

Анализ спектров РФЭС показал присутствие в образцах 1 и 3 металлического Pd и PdO_2 [49,50] (рис. 4, *a, b* соответственно). Энергия связи углерода соответствует sp^2 -гибридизации и углероду в составе функциональных групп со связями C–O и C=O (рис. 5, *a, b*, соответственно) [51]. Из спектра линии C1s образцов 1 и 3 видно, что в основном углерод находится в sp^2 -гибридизации, также присутствуют функциональные группы C–O и C=O. В образце 3 содержится небольшое количество палладия (менее 1%).

Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлен элементный состав образца 2 (C — 91.1; Pd — 7.7; прочие — 1.2 wt.%) и образца 3 (C — 1.1; Pd — 95.7; прочие — 3.2 wt.%). Как мы видим, образец 3 имеет губчатую структуру (рис. 6, *b*), т.е. вещество обладает большой развитой поверхностью по сравнению с образцом 2 (рис. 6, *a*).

На рис. 7 представлены электронно-микроскопические изображения образца 3, полученные методом ПЭМ, с

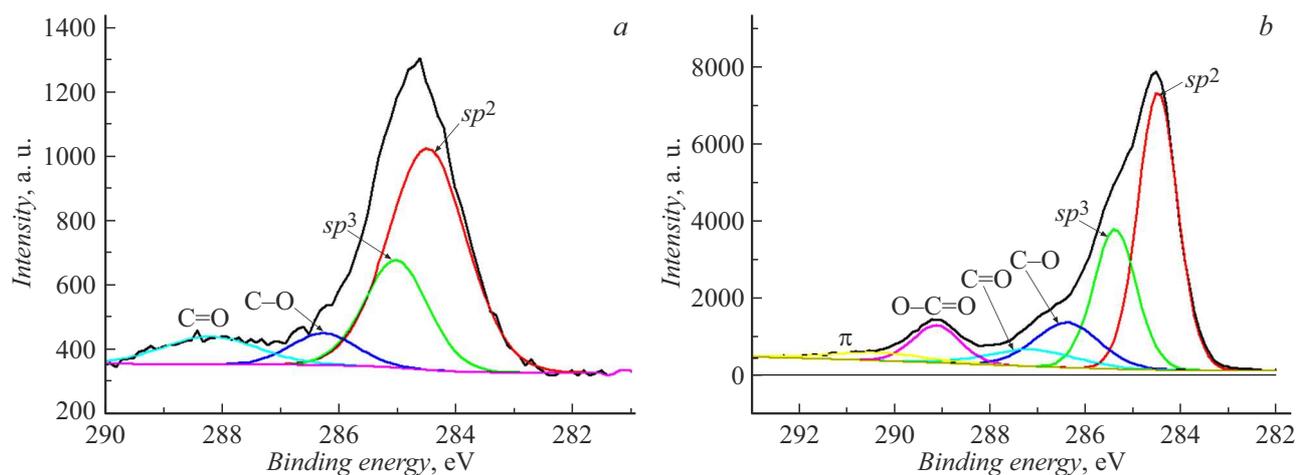


Рис. 5. РФЭС спектр линии C1s: *a* — образец 1, *b* — образец 3.

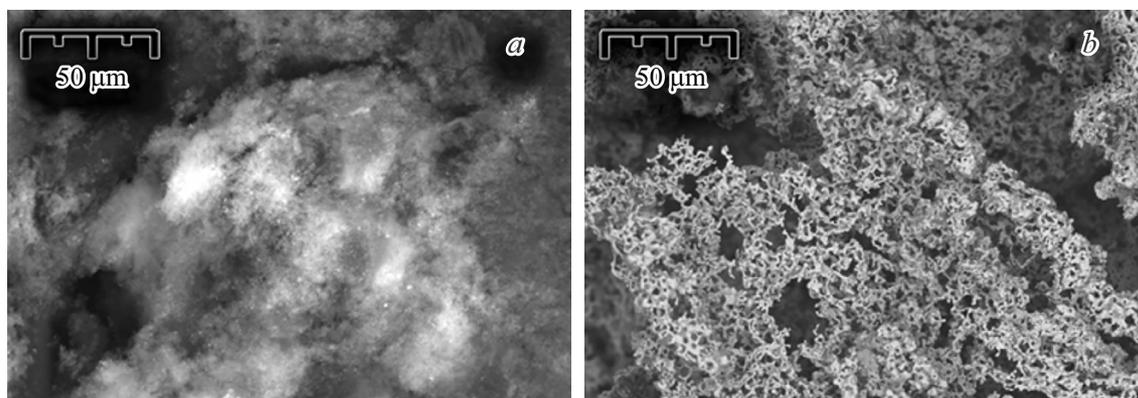


Рис. 6. СЭМ изображение: *a* — образец 2, *b* — образец 3.

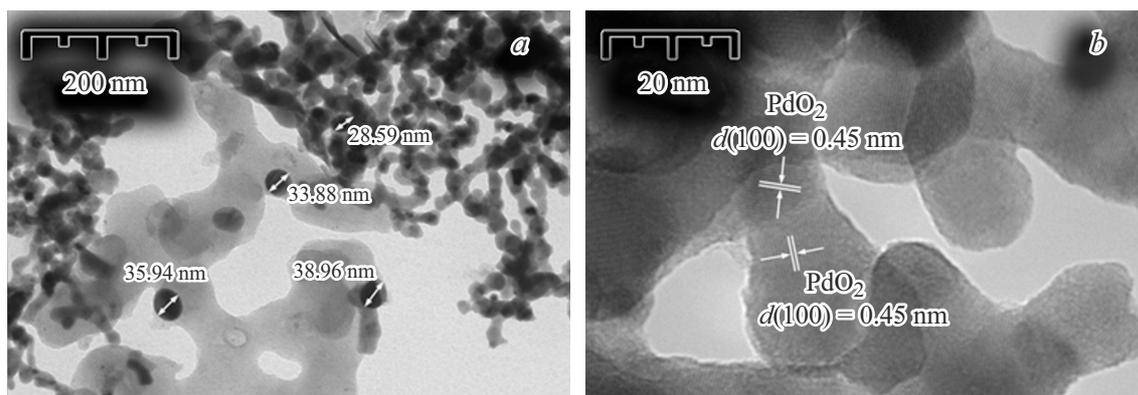


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения образца 3: *a* — масштаб шкалы 200 nm, *b* — масштаб шкалы 20 nm.

разным масштабом увеличения. На рис. 7, *a* наблюдаются плотные частицы палладия со средним размером 30 ± 10 nm. На рис. 7, *b* представлено электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения, на котором наблюдаются наночастицы со средним размером 15 ± 5 nm. Атомные межплоскостные расстояния,

наблюдающиеся на рис. 7, *b*, составляют 0,45 nm, что соответствует $d(100)$ фазы PdO₂ (пространственная группа P4₂/mnm, параметры решетки: $a = b = 0,4483$ nm; $c = 0,3101$ nm).

Анализ дифракционных рефлексов, наблюдающихся на электронограмме, полученной от образца 3

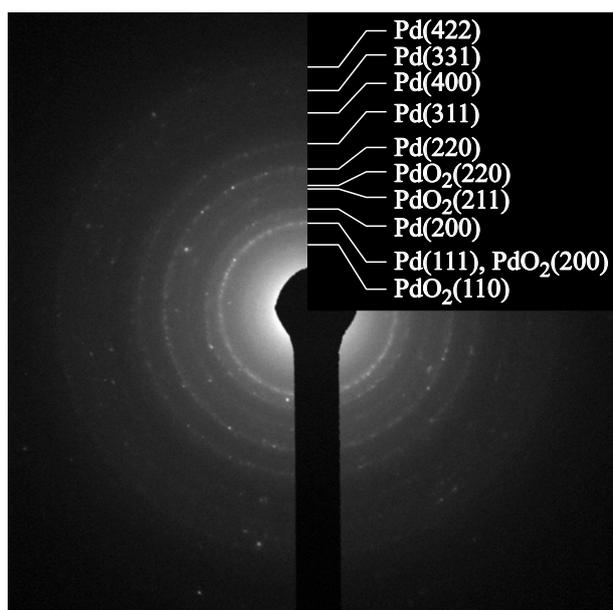


Рис. 8. Электрограмма образца 3.

(рис. 8) показывает, что основной фазой в образце является палладий, имеющий структуру гранцентрированной кубической решетки (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметр решетки: $a = 0.389$ nm). Также наблюдаются дифракционные рефлексы, обладающие слабой интенсивностью, соответствующие фазе PdO_2 (пространственная группа $P4_2/mnm$, параметры решетки: $a = b = 0.4483$ nm; $c = 0.3101$ nm).

Анализ методом спектроскопии КРС показал, что в образце 3 идентифицируются углерод и оксид палладия. На рис. 9, *a, b* приведены результаты анализа методом КРС соответственно образцов 2 и 3.

В КРС спектре (рис. 9) образца 2 наблюдаются полосы *D* и *G* нанодисперсного углерода, неупорядоченной и упорядоченной форм углерода соответственно, а также малоинтенсивный пик, который относится к окисленному палладию [52]. В КРС спектре образца 3 наблюдается интенсивный пик, соответствующий молекулярным колебаниям оксида палладия. Результаты, полученные методом КРС, подтвердили наличие углерода и оксида палладия в образце 2 (углерод с незначительными примесями оксида палладия) и образце 3 (углерод со значительным содержанием оксида палладия).

На рис. 10 представлены ЦВА окисления этанола на электродах Э1 (рис. 10, *a*), Э2 (рис. 10, *b*), Э3 (рис. 10, *c*). Штриховой линией на рис. 10, *a* показана ЦВА для исходного графитового электрода, как видно она не имеет каких-либо пиковых токов.

На вольтамперограммах окисления этанола на электродах Э1 и Э2 область от -100 до ~ 100 mV при анодном и катодном сканировании потенциала относится к сорбции/десорбции водорода. Известно, что наночастицы палладия обладают способностью сорбировать атомы водорода в своей объемной структуре при низких

потенциалах [53]. На ЦВА образца Э3 эта область — от -100 до ~ 200 mV, что соответствует более высокой активности в восстановлении окисления водорода [54].

При анодном сканировании потенциал ~ 400 mV с пиковым током $120 \mu A$ на электроде Э1 соответствует окислению этанола. На электроде Э2 окислению спирта соответствует потенциал при 200 mV, но с минимальным значением пикового тока. На электроде Э3 окисление этанола происходит при потенциале 630 mV с пиком тока $\sim 5000 \mu A$, что значительно превышает показания на электродах Э1 и Э2.

Заключение

Как показали исследования, подобранные параметры плазмы дугового разряда килогерцового диапазона частот позволили синтезировать композитный наноматериал, представляющий собой порошок с частицами палладия, распределенными в частицах углерода с различной гибридизацией (графит, фуллерены). Частицы палладия имели размер от 4 до 20 nm.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа композитный наноматериал (образец 1) содержал: C — 79.7; Pd — 18.4; прочие — 1.9 wt.%. После обработки полученного наноматериала (образец 1) методом термического окисления в потоке аргона, содержащего 20 wt.% кислорода в градиентном температурном поле, наблюдалось его визуальное разделение на две части. Нижняя часть имела черный цвет и содержала: C — 91.1; Pd — 7.7; прочие — 1.2 wt.% (образец 2), а верхняя часть имела светло серый цвет и содержала: C — 1.1; Pd — 95.7; прочие — 3.2 wt.% (образец 3).

Исследования поведения полученных композитных наноматериалов в реакции электрохимического окисления этанола в щелочном электролите методом циклической вольтамперометрии показали, что высокая электрохимическая активность образца 1 обусловлена присутствием фуллерена (в количестве 10.4 wt.%), а в образце 3 — высокой концентрацией смеси металлического палладия и его оксидов. Образец 2, в котором содержание палладия в углеродном композите составило 7.7 wt.%, обладал низкой активностью в реакции электрохимического окисления этанола по сравнению с образцами 1 и 3.

Многokратное увеличение значения пикового тока, соответствующего окислению этанола, на электроде, содержащем образец 3 ($5000 \mu A$, потенциал 630 mV), по сравнению с показаниями на электроде, содержащем образец 1 ($120 \mu A$, потенциал 200 mV), указывает на значительно более высокую активность в реакции окисления этанола образца 3, в составе которого содержался палладий и оксиды палладия (Pd/PdO₂). Таким образом, композитные наноматериалы (образцы 1 и 3) могут быть успешно использованы для разработки электродных материалов.

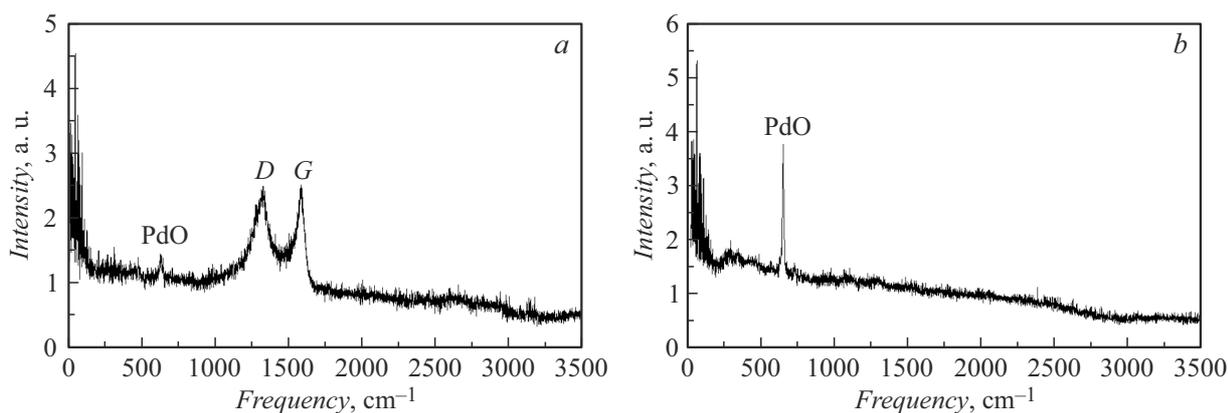


Рис. 9. КР спектры: *a* — образец 2; *b* — образец 3.

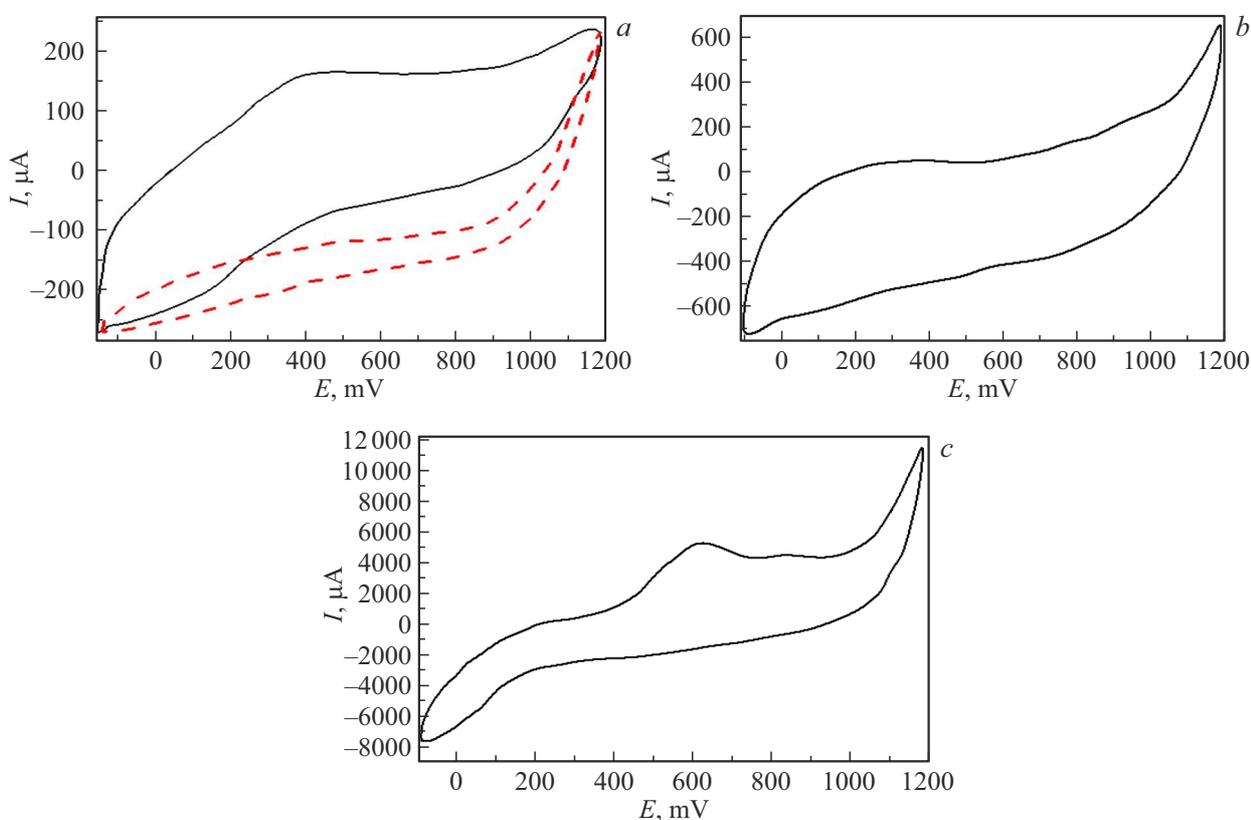


Рис. 10. ЦВА окисления этанола в смеси 0.1M KOH + 0.1M C₂H₅OH на электродах: *a* — Э1; *b* — Э2; *c* — Э3, скорость развертки потенциала — 100 V/s. Штриховая линия соответствует ЦВА исходного графитового электрода.

Благодарности

Авторы выражают признательность Центру коллективного пользования ФГБНУ „Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук“, за предоставление оборудования для проведения данного исследования.

Авторы выражают особую благодарность А.В. Черепяхину, С.Н. Верещагину, М.Н. Волочаеву, А.М. Жижяеву, А.С. Крылову и С.М. Жаркову за проведение

аналитических исследований и помощь в интерпретации полученных результатов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания Института физики им. Л.В. Кириенского.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Huang, L. Geng, H. Peng. *Progr. Mater. Sci.*, **71** (10), 93 (2015). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.002
- [2] G. Balaganesan, V.C. Khan. *Compos B Eng.*, **98**, 39 (2016). DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.04.083
- [3] S. Guinard, O. Allix, D. Gué dra-Degeorges, A. Vinet. *Compos. Sci. Technol.*, **62** (4), 585 (2002). DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00153-1
- [4] N.M. Nurazzi, M.R.M. Asyraf, S.F. Athiyah, S.S. Shazleen, S.A. Rafiqah, M.M. Harussani, S.H. Kamarudin, M.R. Razman, M. Rahmah, E.S. Zainudin, R.A. Ilyas, H.A. Aisyah, M.N.F. Norrrahim, N. Abdullah, S.M. Sapuan, A. Khalina. *Polymers*, **13**, 2170 (2021). DOI: 10.3390/polym13132170
- [5] R. Yahaya, S.M. Sapuan, M. Jawaid, Z. Leman, E.S. Zainudin. *Def. Technol.*, **12** (1), 52 (2016). DOI: 10.1016/j.dt.2015.08.005
- [6] H. Han, H. Sun, F. Lei, J. Huang, S. Lyu, B. Wu, M. Yang, C. Zhang, D. Li, Z. Zhang, D. Sun. *ES Mater. Manuf.*, **15**, 53 (2021). DOI: 10.30919/esmm5f523
- [7] B. Zhao, L. Liang, Z. Bai, X. Guo, R. Zhang, Q. Jiang, Z. Guo. *ES Energy Environ*, **14**, 79 (2021). DOI: 10.30919/eseec8c488
- [8] M.M. Harussani, S.M. Sapuan, G. Nadeem, T. Rafin, W. Kirubaanand. *Defence Technol.*, **18** (8), 1281 (2022). DOI: 10.1016/j.dt.2022.03.006
- [9] S.M. Manocha. *Sadhana*, **28**, 335 (2003). DOI: 10.1007/BF02717142
- [10] E. Pérez-Mayoral, I. Matos, M. Bernardo, I.M. Fonseca. *Catalysts*, **9** (2), 133 (2019). DOI: 10.3390/catal9020133
- [11] E. Lam, J.H.T. Luong. *ACS Catal.*, **4** (10), 3393 (2014). DOI: 10.1021/cs5008393
- [12] J.C. Ndamanisha, L.-P. Guo. *Analyt. Chim. Acta.*, **747**, 19 (2012). DOI: 10.1016/j.aca.2012.08.032
- [13] J. Zhang, M. Terrones, C.R. Park, R. Mukherjee, M. Monthieux, N. Koratkar, Y.S. Kim, R. Hurt, E. Frackowiak, T. Enoki, Y. Chen, Y. Chen, A. Bianco. *Carbon*, **98**, 708 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2015.11.060
- [14] P. Veerakumar, K.-C. Lin. *Chemosphere*, **253**, 126750 (2020). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126750
- [15] Y.-H. Chen, W.-F. Luo, J.-A. Chen, J. Wang. *Chin. J. Chem. Phys.*, **32**, 218 (2019). DOI: 10.1063/1674-0068/cjcp1812301
- [16] A. Cabiac, T. Cacciaguerra, P. Trens, R. Durand, G. Delahay, A. Medevielle, D. Plé, B. Coq. *Appl. Catalysis A: General*, **340** (2), 229 (2008). DOI: 10.1016/j.apcata.2008.02.018
- [17] M. Rabchinskii, V.V. Sysoev, O.E. Glukhova, M. Brzhezinskaya, D.Yu. Stolyarova, A.S. Varezchnikov, M.A. Solomatin, P.V. Barkov, D.A. Kirilenko, S.I. Pavlov, M.V. Baidakova, V. Shnitov, N.S. Struchkov, D.Yu. Nefedov, A. Antonenko, P. Cai, Z. Liu, P. Brunkov. *Adv. Mater. Technol.*, **7** (7), 2101250 (2022). DOI: 10.1002/admt.202101250
- [18] M.K. Rabchinskii, V.V. Sysoev, A.S. Varezchnikov, M.A. Solomatin, N.S. Struchkov, D.Yu. Stolyarova, S.A. Ryzhkov, G.A. Antonov, V.S. Gabrelian, P.D. Cherviakov, M.V. Baidakova, A.O. Krasnova, M. Brzhezinskaya, S.I. Pavlov, D.A. Kirilenko, V.A. Kislenko, S.V. Pavlov, S.A. Kislenko, P.N. Brunkov. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15** (23), 28370 (2023). DOI: 10.1021/acsami.3c02833
- [19] W. Dong, S. Cheng, C. Feng, N. Shang, S. Gao, C. Wang. *Catalysis Commun.*, **90**, 70 (2017). DOI: 10.1016/j.catcom.2016.11.021
- [20] M. Lüsi, H. Erikson, M. Merisalu, M. Rähn, V. Sammelselg, K. Tammeveski. *J. Electroanal. Chem.*, **834**, 223 (2019). DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.12.061
- [21] D.P. Chen, X.C. Liu, X. Liu, L. Yuan, M.L. Zhong, C.Y. Wang. *Intern. J. Hydrogen Energy*, **46** (59), 30455 (2021). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.167
- [22] A.M. Sheikh, E.L. Silva, L. Moares, L.M. Antonini, M.Y. Abellah, C.F. Malfatti. *American J. Mining Metallurgy*, **2** (4), 64 (2014). DOI: 10.12691/ajmm-2-4-1
- [23] O.A. Hjortshøj Schreyer, J. Quinson, M. Escudero-Escribano. *Inorganics*, **8** (11), 59 (2020). DOI: 10.3390/inorganics8110059
- [24] B. Chen, D. Chao, E. Liu, M. Jaroniec, N. Zhao, S.-Z. Qiao. *Energy Environ. Sci.*, **13**, 1096 (2020). DOI: 10.1039/c9ee03549d
- [25] W. Chen, W. Wu, Z. Pan, X. Wu, H. Zhang. *J. Alloys Compd.*, **763**, 257 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.301
- [26] M. Najem, A.A. Nada, M. Weber, S. Sayegh, A. Razzouk, C. Salameh, C. Eid, M. Bechelany. *Materials*, **13** (8), 1947 (2020). DOI: 10.3390/ma13081947
- [27] O.A. Cano, C.A.R. González, J.F.H. Paz, P.A. Madrid, P.E.G. Casillas, A.L.M. Hernández, C.A.M. Pérez. *Catal. Today*, **282** (2), 168 (2017). DOI: 10.1016/j.cattod.2016.06.053
- [28] L. Minati, K.F. Aguey-Zinsou, V. Micheli, G. Speranza. *Dalton Transactions*, **47** (41), 14573 (2018). DOI: 10.1039/C8DT02839G
- [29] A. Chen, C. Ostrom. *Chem. Rev.*, **115** (21), 11999 (2015). DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00324
- [30] A.J.M. Mackus, M.J. Weber, N.F.W. Thissen, D. Garcia-Alonso, R.H.J. Vervuurt, S. Assali, A.A. Bol, M.A. Verheijen, W.M.M. Kessels. *Nanotechnology*, **27** (3), 034001 (2016). DOI: 10.1088/0957-4484/27/3/034001
- [31] C.H. Moon, N.V. Myung, E.D. Haberer. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 223102 (2014). DOI: 10.1063/1.4903245
- [32] Z. Bai, L. Niu, S. Chao, H. Yan, Q. Cui, L. Yang, J. Qiao, K. Jiang. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8** (7), 10068 (2013). DOI: 10.1016/S1452-3981(23)13032-X
- [33] X. Yang, M. Zhen, G. Li, X. Liu, X. Wang, C. Shu, L. Jiang, C. Wang. *J. Mater. Chem. A*, **28** (1), 8105 (2013). DOI: 10.1039/C3TA11907F
- [34] C. Wang, F. Yang, W. Yang, L. Ren, Y. Zhang, X. Jia, L. Zhang, Y. Li. *RSC Adv.*, **35** (5), 27526 (2015). DOI: 10.1039/C4RA16792A
- [35] W. Zhao, T. Wang, B. Wang, R. Wang, Y. Xia, M. Liu, L. Tian. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **658**, 130677 (2023). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130677
- [36] C.J. Crawford, Y. Qiao, Y. Liu, D. Huang, W. Yan, P.H. Seeberger, S. Oscarson, S. Chen. *Organic Process Research & Development*, **25** (7), 1573 (2021). DOI: 10.1021/acs.oprd.0c00536
- [37] H.A. Фаддеев, А.Б. Куриганова, И.Н. Леонтьев, Н.В. Смирнова. *Докл. РАН, Химия, науки о материалах*, **507** (1), 59 (2022). DOI: 10.31857/S2686953522600441
- [38] O.E. Gudko, N.V. Smirnova, T.A. Lastovina, V.E. Guterman. *Nanotechnol. Russ.*, **4** (5-6), 309 (2009). DOI: 10.1134/S1995078009050085
- [39] W. Zhai, L. Bai, R. Zhou, X. Fan, G. Kang, Y. Liu, K. Zhou. *Adv. Sci.*, **8** (11), 2003739 (2021). DOI: 10.1002/advs.202003739

- [40] H.H.P. Yiu, I.J. Bruce, F. McGuinness, P.A. Wright. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, ed. by S.-E. Park, R. Ryoo, W.-S. Ahn, C.W. Lee, J.-S. Chang (Elsevier, 2003), p. 146, 57. DOI: 10.1016/S0167-2991(03)80326-9
- [41] A.A. Khouya, H. Ba, W. Baaziz, J.-M. Nhut, A. Rossin, S. Zafeiratos, O. Ersen, G. Giambastiani, V. Ritleng, C. Pham-Huu. *ACS Appl. Nano Mater.*, **4** (2), 2265 (2021). DOI: 10.1021/acsanm.1c00002
- [42] E. Tsushima, N. Suzuki. (Patent EP 1 055 650, 2000) <https://patentimages.storage.googleapis.com/61/60/97/a6f46b78d43eb3/EP1055650A1.pdf>
- [43] J. Shi, X. Hu, J. Zhang, W. Tang, H. Li, X. Shen, N. Saito. *Progr. Natural Sci.: Mater. Intern.*, **24** (6), 593 (2014). DOI: 10.1016/j.pnsc.2014.10.011
- [44] G.N. Churilov, W. Krättschmer, I.V. Osipova, G.A. Glushenko, N.G. Vnukova, A.L. Kolonenko, A.I. Dudnik. *Carbon*, **62**, 389 (2013). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.022
- [45] M.J. Weber, A.J. Mackus, M.A. Verheijen, C. van der Marel, W.M. Kessels. *Chem. Mater.*, **24** (15), 2973 (2012). DOI: 10.1021/cm301206e
- [46] V.I. Elesina, G.N. Churilov, N.G. Vnukova, N.S. Nikolaev, G.A. Glushenko, V.G. Isakova. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **30** (5), 553 (2022). DOI: 10.1080/1536383X.2021.1966421
- [47] Г.Н. Чурилов, В.И. Елесина. *Устройство для разделения вещества на растворимую и нерастворимую части* (Патент RU 2744434, 2021), <https://findpatent.ru/patent/274/2744434.html>
- [48] P.K. Gallagher, M.E. Gros. *J. Thermal Analysis*, **31**, 1231 (1986). DOI: 10.1007/bf01914636
- [49] B. Lesiak, B. Mierzwa, P. Jiricek, I. Bieloshapka, K. Juchniewicz, A. Borodzinski. *Appl. Surf. Sci.*, **458**, 855 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.07.137
- [50] L.S. Kibis, A.I. Titkov, A.I. Stadnichenko, S.V. Koscheev, A.I. Boronin. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9248 (2009). DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.07.011
- [51] M. Brzhezinskaya, I.V. Mishakov, Y.I. Bauman, Y.V. Shubin, T. A. Maksimova, V.O. Stoyanovskii, E.Yu. Gerasimov, A.A. Vedyagin. *Appl. Surf. Sci.*, **590**, 153055 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153055
- [52] T. Kumari, R. Gopal, A. Goyal, J. Joshi. *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Mater.*, **29**, 316 (2019). DOI: 10.1007/s10904-018-1001-x
- [53] M. Schwarzer, N. Hertl, F. Nitz, D. Borodin, J. Fingerhut, T.N. Kitsopoulos, A.M. Wodtke. *J. Phys. Chem. C*, **126** (34), 14500 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04567
- [54] F. Chekin. *Bull. Mater. Sci.*, **38** (4), 887 (2015). DOI: 10.1007/s12034-015-0954-4