

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Роот Наталья Викторовна

**Получение поверхностных наноструктур на металлах в условиях
электрохимической обработки в ионных жидкостях и их
каталитические свойства в реакциях парциального окисления**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в лаборатории экологической химии кафедры общей химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель:

Кустов Леонид Модестович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.

Официальные оппоненты:

Добровольский Юрий Анатольевич, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ионики твердого тела Института проблем химической физики РАН.

Вишнецкая Марина Викторовна, доктор химических наук, профессор кафедры промышленной экологии Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

Корчак Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией гетерогенного катализа Института химической физики имени Н.Н. Семенова РАН.

Защита диссертации состоится «22» декабря 2017 года в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/83994725/>.

Автореферат разослан «21» ноября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Шилина М.И.

Общая характеристика работы

Актуальность исследований

Совершенствование каталитических систем для реакции высокотемпературной каталитической конверсии метана в синтез-газ является актуальной задачей, решение которой означает существенное продвижение в реализации стратегии ресурсосбережения и устойчивого развития. Структурированные катализаторы на основе металлических носителей (пена, сетка) рассматриваются в качестве перспективных катализаторов для этого процесса. Получение высокоэффективных катализаторов подобного типа обуславливает необходимость разработки способов:

1) модифицирования и наноструктурирования поверхности самого носителя (металлической подложки);

2) нанесения активной компоненты - металлов платиновой группы. Модифицирование состояния поверхности металлов, сплавов и оксидов, используемых в качестве носителей для композитных катализаторов, представляет собой важное в научном и техническом отношении самостоятельное направление исследований. Ионные жидкости (ИЖ) эффективно используются для модифицирования поверхностей различной природы. Особенности природы ИЖ предполагают возможность варьирования их физико-химических свойств, что позволяет подбирать ИЖ для решения конкретной задачи. Ионные жидкости находят применение в электрохимии благодаря таким свойствам, как высокая ионная проводимость, вязкость, широкое электрохимическое окно стабильности, способность к комплексообразованию, а также гидрофобность. Разнообразие наноматериалов обуславливает и разнообразие технологий их получения. Наноразмерные материалы получают чаще всего с помощью так называемых технологий «снизу-вверх» и «сверху-вниз». Электрохимические методы могут быть реализованы в обоих вариантах и являются привлекательными вследствие легкости их осуществления. Электросинтез наноструктур является частью наноэлектрохимии и нанотехнологий и создает возможности оптимизации условий получения поверхностей с требуемыми свойствами. В этой связи исследование свойств полученных наноструктурированных композитных материалов на основе металлических носителей в принципиально различных реакциях: 1) низкотемпературном электрокаталитическом превращении ацетона и 2) высокотемпературной каталитической конверсии метана в синтез-газ представляет несомненный интерес и актуально в плане разработки новых наноструктурированных катализаторов.

Цель настоящей работы заключалась в разработке методов анодного модифицирования поверхности металлических титана и никеля, сплава фехраль (пористые листы фехраля, ПЛФ) в ионных жидкостях, получения наноструктурированных материалов-композитов на основе модифицированных фехраля и наноструктурированного TiO_2 ; установлении связи между типом носителя и его каталитической активностью в модельных реакциях.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи**:

- исследование закономерностей электрохимического синтеза наноструктур диоксида титана на поверхности титана в гидрофильной (ВММ-Cl) и гидрофобной (ВММ-NTf₂) ионных жидкостях;
- изучение структурных, дисперсных и морфологических свойств синтезированных TiO₂-наночастиц комплексом физико-химических методов и предложение общей схемы роста нанотрубок оксида на поверхности титана в ионной жидкости при анодном воздействии на основании проведенных физико-химических исследований;
- исследование электрохимического получения наноструктур никеля на поверхности металлического никеля в ионных жидкостях ВММ-Cl и ВММ-NTf₂;
- подбор условий электрохимического воздействия в ионных жидкостях для модифицирования поверхности фехраля, электрохимическое модифицирование фехраля платиной;
- оценка удельной каталитической активности композитных Pt/ПЛФ катализаторов в реакции парциального окисления метана в проточном режиме;
- электрохимическое модифицирование поверхности оксида титана платиной и исследование адсорбционной и каталитической активности композитного катализатора, сочетающего наноструктуры носителя и активной фазы, в реакциях электрокаталитического окисления/восстановления ацетона в сернокислой среде.

Научная новизна работы:

- впервые проведено анодное модифицирование поверхности фехраля в ионной жидкости и найдены условия формирования различных наноструктур;
- впервые показано, что для композитных катализаторов Pt/ПЛФ в реакции парциального окисления метана характерно крайне низкое сажеобразование, в отличие от нанесенных оксидных катализаторов. Разработаны новые структурированные катализаторы парциального окисления метана в синтез-газ на основе низкопроцентных Pt/ПЛФ систем;
- показано, что разнообразные наноструктуры оксида титана на поверхности металла могут быть получены в ионных жидкостях только при достаточном избытке кислородсодержащих частиц (H₂O, пропиленгликоль);
- на основании физико-химических исследований, включающих электрохимические (ЦВА, транзиенты, Тафелевские зависимости, электросинтез при постоянном токе и потенциале), электронную микроскопию (СЭМ, ПЭМ), дифракционный анализ, показана справедливость предложенной схемы анодного роста нанотрубок оксида на поверхности металла в ионных жидкостях, включающая стадию роста трубок оксида внутри гексагональных ячеек;
- показано, что композитные Pt/TiO₂/Ti электроды-катализаторы в реакции окисления ацетона в серной кислоте устойчивы в интервале потенциалов до 2.2 В и использование в качестве носителя наноструктур оксида титана уменьшает степень заполнения поверхности платины прочносвязанным веществом.

Практическая значимость работы:

- предложены практические рекомендации (содержание добавок, электрохимические условия), обеспечивающие получение различных наноструктур на поверхности металлов при анодном электрохимическом воздействии в ионной жидкости;
- найдены оптимальные условия получения эффективных композитных катализаторов Pt/ПЛФ;
- установлено, что для композитного катализатора Pt/ПЛФ с содержанием платины 0.17 масс. % при практически полной конверсии метана качество синтез-газа удовлетворяет условиям последующего синтеза, например, метанола;
- найдены оптимальные условия получения композитных катализаторов Pt/TiO₂/Ti и условия их применения в электрокаталитических реакциях окисления/восстановления ацетона в серноокислой среде.

Основные положения, выносимые на защиту:

- условия анодного формирования различных наноструктур на поверхности титана, никеля и фехраля в ИЖ;
- условия электрохимического получения композитных Pt/ПЛФ и Pt/TiO₂/Ti катализаторов;
- результаты исследования каталитических свойств композитного Pt/ПЛФ катализатора в реакции парциального окисления метана в синтез-газ;
- результаты исследования электрокаталитической активности композитного Pt/TiO₂/Ti электрода в системе ацетон-серная кислота.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследований, выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, в проведении экспериментальных исследований, участии в анализе и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации статей и докладов, представлении результатов на российских и международных конференциях.

Апробация результатов работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях и симпозиумах: 1st, 2nd, 3rd International Symposium «Nanomaterials and Environment», МГУ, Москва, 13 - 14 июня 2013, 23 - 25 июня 2015, 8 - 10 июня 2016; V Международная конференция-школа по химической технологии, ВолгГТУ, Волгоград, 16 - 20 мая 2016; XVI Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии - 2016». Школа молодых ученых. МИРЭА, Москва, 10 - 15 октября 2016; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017», МГУ, Москва, 10 - 14 апреля 2017; Международная конференция «Нanomатериалы: новые методы синтеза», МГУ, Москва, 16 - 18 мая 2017; Международный симпозиум «Дифракционные методы анализа в характеристике новых материалов», МГУ, Москва, 31 мая - 2 июня 2017.

Диссертационная работа была выполнена при поддержке Минобрнауки России (проекты № RFMEFI61614X0012, № RFMEFI61616X0069), Российского научного фонда (проект № 14-33-00001) и стипендии Ученого совета МГУ для молодых преподавателей и ученых, добившихся значительных результатов в преподавательской и научно-исследовательской деятельности.

Основные публикации

По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 5 статей в рецензируемых отечественных и международных журналах (индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus), 3 патента РФ, 10 тезисов докладов в материалах и сборниках научных конференций. Опубликованные печатные работы полностью отражают содержание диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, 4 приложений. Общий объем диссертации 153 страницы, включая 51 рисунок и 11 таблиц. Список цитируемой литературы включает 303 наименования.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов.

В **первой** главе приведен обзор литературы, посвященной современным исследованиям электрохимического модифицирования поверхности металлов в ионных жидкостях и анализу теорий и моделей, описывающих образование наноструктур.

Во **второй** главе охарактеризованы исходные вещества, аппаратура и техника эксперимента. В работе использовали ионные жидкости бис-трифлатимид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIM-NTf₂) и хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIM-Cl) фирмы ABRC, чистота 99%. Содержание воды определяли по методу Фишера на титраторе Coulometer 899 фирмы Metrohm. Исследуемые металлы - титан (99.95%), никель (99%), фехраль (состав в табл. 1). Для приготовления композитных Pt/ПЛФ катализаторов использовали металлические волокна фехраля, спеченные и спрессованные в виде ПЛФ, размером 30x60 мм, толщиной 0.29 мм (Southwest Screens & Filters SA, Бельгия), толщина нитей 0.02 мм, открытая пористость 0.7, удельная поверхность около 2 м²/г. Электроосаждение платины проводили из 1% подкисленного водного раствора H₂PtCl₆, приготовленного из фиксанала и дистиллированной воды.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N. Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) проводили при скоростях развертки 5-1000 мВ/с в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служили модифицированные образцы титана, никеля или фехраля. Вспомогательным электродом была платина. Квазиобратимым электродом сравнения в ионной жидкости служила серебряная проволока, потенциал которой калибровали по отношению к стандартному Fc/Fc⁺-электроду, в водном растворе серной кислоты - хлорсеребряный электрод.

Морфологию и состав поверхности образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (электронный микроскоп EVO-50 «Zeiss» с EDX анализатором), просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп FEIOSiris). Для определения валентного состояния металлов на поверхности использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр XSAM-800). Состав продуктов исследовали методами газо-жидкостной хроматографии (хроматограф «Хроматэк Аналитик 5000»), ИК-Фурье-спектроскопии (спектрометр «NicoletIS50»), ЯМР-спектроскопии (спектрометр BrukerAM-300), УФ и видимой спектроскопии (ShimadzuUV-3600Plus), газовой хроматографии (хроматограф газовый «модель 3700»).

В главе 3 исследовано электрохимическое модифицирование поверхности титана и никеля в ИЖ ВММ-NTf₂ и ВММ-Cl.

Ионные жидкости расширяют возможности электрохимического модифицирования поверхности металлов по сравнению с водными электролитами.

Роль воды в анодном формировании наноструктур оксида Ti в ионных жидкостях

Вода в анодном электрохимическом синтезе наноструктурных оксидных материалов может изменять морфологию анодного оксида титана от рыхлого анодного оксида до наноструктурированного. По этой причине для получения анодных оксидов были выбраны две ионные жидкости, являющиеся типичными представителями гидрофобных (ВММ-NTf₂, содержание воды 320 ppm) и гидрофильных (ВММ-Cl, содержание воды 12000 ppm) ионных жидкостей, что позволило регулировать концентрацию воды.

На основании формы транзиев потенциала можно судить о поведении оксидной пленки в ходе анодного воздействия. На рис. 1 приведены транзиев потенциала для полированного титана при различных значениях плотностей тока в исходной гидрофобной ВММ-NTf₂ и гидрофильной ВММ-Cl ионных жидкостях. Когда скорость образования оксида и его растворения становятся одинаковыми, в водных растворах потенциал стабилизируется. Для ВММ-NTf₂ (рис. 1а) потенциал не стабилизируется, а через 400 с начинаются осцилляции, вызванные пробоем слоя оксида (рис. 1а-вставка). В ИЖ ВММ-Cl транзиев потенциала (рис. 1б) имеют другой вид по сравнению с транзиевами для ВММ-NTf₂ (рис. 1а), что связано с большим содержанием в ней воды, которая сразу создает условия для образования рыхлого анодного оксида (рис. 1б-вставка). Более интересными представляются процессы, происходящие на ранних стадиях анодного воздействия (рис. 1в,г). Перегиб, наблюдаемый при малых временах анодного воздействия, возможно, объясняется изменением состава и структуры поверхности, связанным с растворением пленки поверхностного оксида на титане. Был рассчитан коэффициент диффузии молекул (D), принимающих участие в анодном процессе. Полученное значение коэффициента диффузии составляет $1.5 \cdot 10^{-11}$ м²/с и хорошо совпадает со значением коэффициента поверхностной диффузии воды в

BMIM-NTf₂ на никеле. Этот факт подтверждает участие воды в анодировании титанового электрода в гидрофобной BMIM-NTf₂.

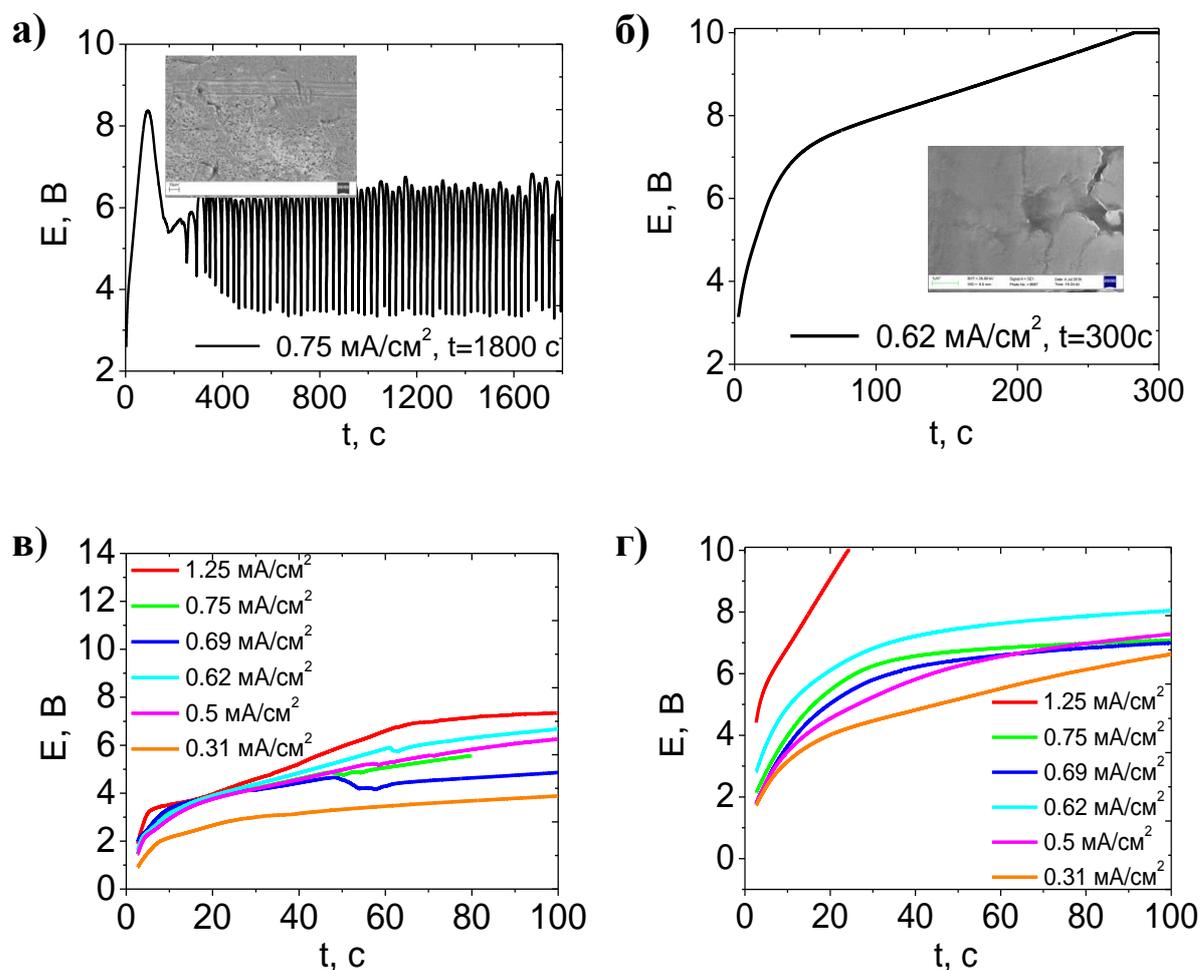


Рис. 1. Транзиенты потенциала для предварительно полированного титанового электрода в ионных жидкостях BMIM-NTf₂ (а,в) и BMIM-Cl (б,г). Транзиенты в BMIM-NTf₂ при $i=0.75$ mA/cm², $t=1800$ с (а), в BMIM-Cl при $i=0.62$ mA/cm², $t=300$ с (б). Транзиенты потенциала в BMIM-NTf₂ и BMIM-Cl в начальный момент времени до 100 с при различных плотностях тока (в,г).

Из фотографий СЭМ, представленных на рис. 2, видно, что при выбранных условиях образование структур на поверхности титана происходит в присутствии добавки воды. В исходных ионных жидкостях, гидрофобной BMIM-NTf₂ и гидрофильной BMIM-Cl при потенциале $E=2.8$ В и времени воздействия 900 с поверхности образцов практически не отличаются друг от друга и от исходной и покрыты рыхлым анодным оксидом.

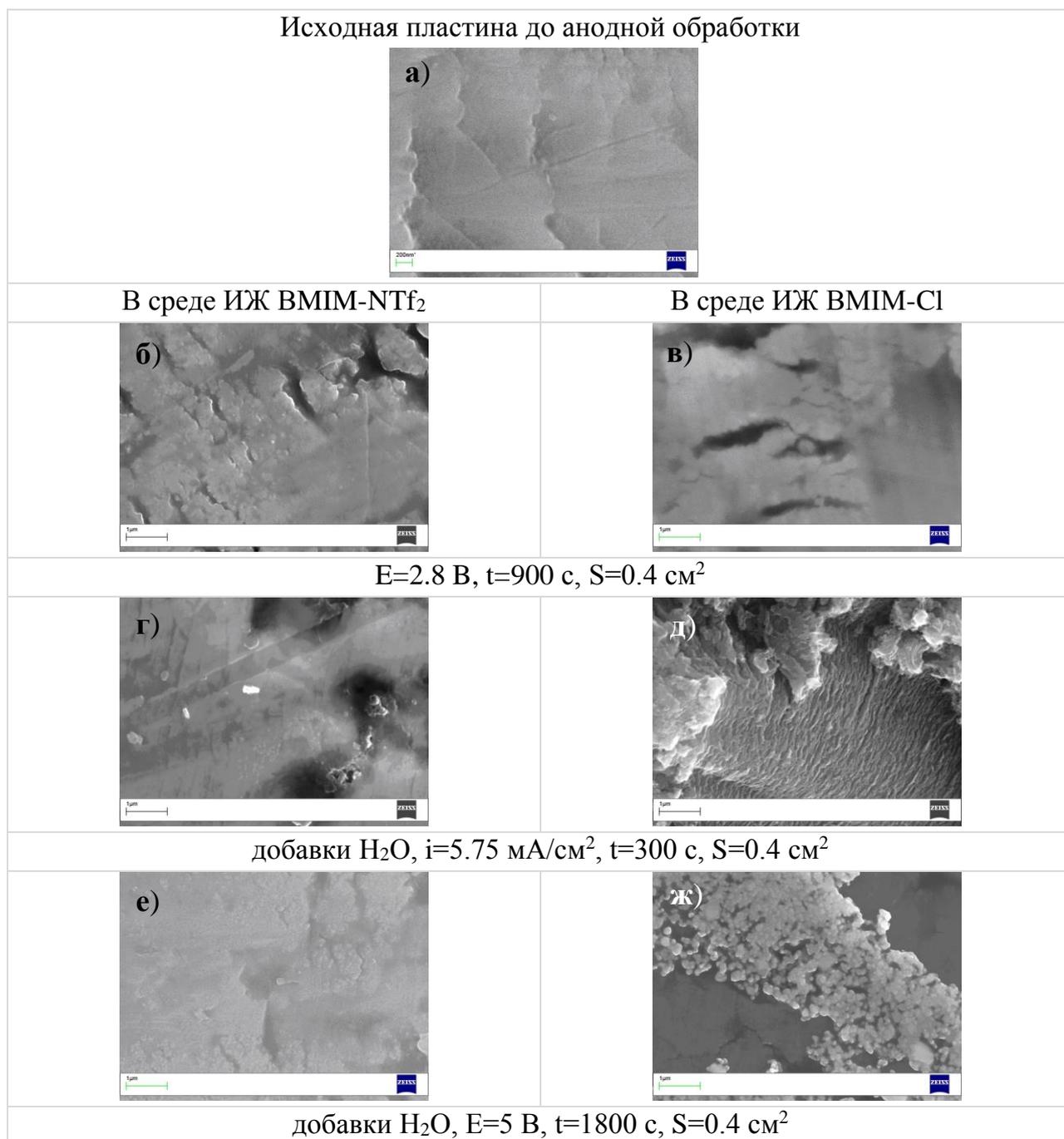


Рис. 2. Фотографии сканирующей электронной микроскопии фрагментов поверхности титанового электрода до (а) и после анодного воздействия в исходных ИЖ (б,в), а также при добавлении дистиллированной воды (г-ж).

В результате взаимодействия с кислородом воздуха поверхность металла покрыта «естественным поверхностным оксидом». Методом электрохимических транзиев, полученных в начальные 10 миллисекунд анодного воздействия, были получены данные о толщине естественного поверхностного оксида, которая не превышала 7 нм. По всей видимости, этот плотный оксид в определенной мере препятствует образованию и росту наноструктур. Чтобы «вскрыть» и разрушить плотную пленку оксида перед основным синтезом, в течение нескольких секунд использовали повышенное значение плотности тока. При такой «активации» за

относительно небольшое время и при незначительной плотности тока были получены наноструктуры еще одной морфологии - в виде наностержней (запаянных нанотрубок) (рис. 3).

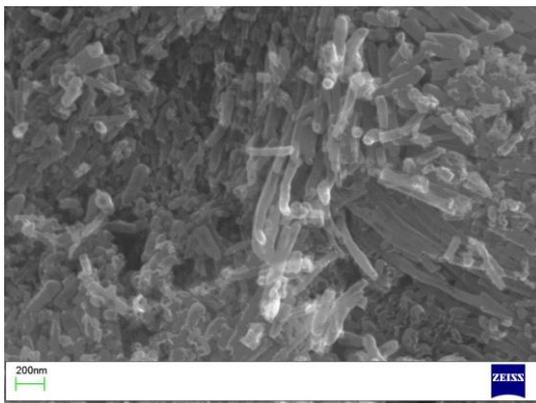


Рис. 3. Фотография сканирующей электронной микроскопии фрагмента поверхности титанового электрода после анодного воздействия при $i=5 \text{ mA/cm}^2$, 300 с, с предварительной выдержкой-активацией ($i_0=7.5 \text{ mA/cm}^2$, $t_0=5 \text{ с}$) в среде ВММ-Cl:H₂O.

Таким образом, можно заключить, что анодное формирование аморфных наноструктур оксида титана в изученных ИЖ возможно только в **присутствии достаточного количества воды**. Для гидрофобной ИЖ это количество соответствует насыщенному раствору ($C=31 \cdot 10^{-2} \text{ M}$). Для гидрофильной ВММ-Cl эта концентрация составляет не менее 3 М. В случае недостатка воды получается лишь слой неструктурированного анодного оксида.

Роль гликолей в анодном формировании наноструктур оксида Ti в ионных жидкостях

Гликоли и полиолы также имеют важное значение в синтезе хорошо охарактеризованных наноструктурированных оксидных материалов, поскольку они являются хелатирующими лигандами иона металла.

Добавление к ионным жидкостям ВММ-NTf₂ и ВММ-Cl пропиленгликоля (pgl) в объемном соотношении 1:1 приводит к формированию наноструктур в виде неупорядоченно расположенных трубок (рис. 4а) и стержней (рис. 4б,в).

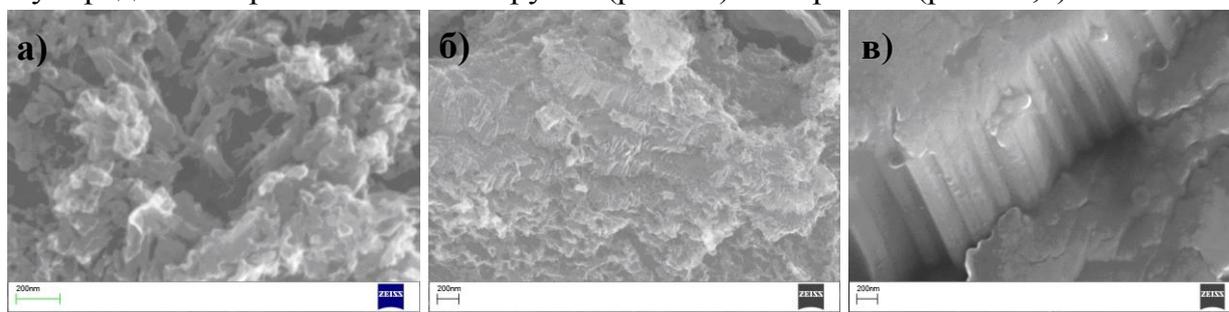


Рис. 4. Фотографии сканирующей электронной микроскопии фрагмента поверхности титана после анодного воздействия в ВММ-NTf₂:pgl при различных воздействиях: $i=5.0 \text{ mA/cm}^2$, $t=180 \text{ с}$ ($i_0=7.5 \text{ mA/cm}^2$, $t_0=5 \text{ с}$ - выдержка) (а), $i=3.75 \text{ mA/cm}^2$, $t=900 \text{ с}$ (б), $E=2.8 \text{ В}$, $t=1200 \text{ с}$ (в).

При окислении титана при постоянном потенциале в течение 10-20 мин (рис. 4в) в $\text{BMIM-NTf}_2:\text{pgl}$ наблюдается образование стержней диаметром 150-200 нм и длиной 1000 нм (рис. 4в). Добавление pgl может увеличивать растворимость оксида по сравнению с чистой ИЖ, что приводит к формированию разнообразных наноструктур на поверхности титана. При окислении в гальваностатическом режиме в присутствии pgl преимущественно образуются нанотрубки (рис. 4а). Таким образом, содержание pgl в ИЖ и способ анодного воздействия контролируют морфологию анодного оксида титана от стержней микронного размера до нанотрубок.

Роль воды и пропиленгликоля в анодном формировании наноструктур оксида Ni в ионных жидкостях

На рис. 5 можно наблюдать формирование различных структур на поверхности никелевого анода при постоянном потенциале в зависимости от ионной жидкости и добавок, таких как дистиллированная вода и пропиленгликоль (pgl) в объемном отношении 1:1.

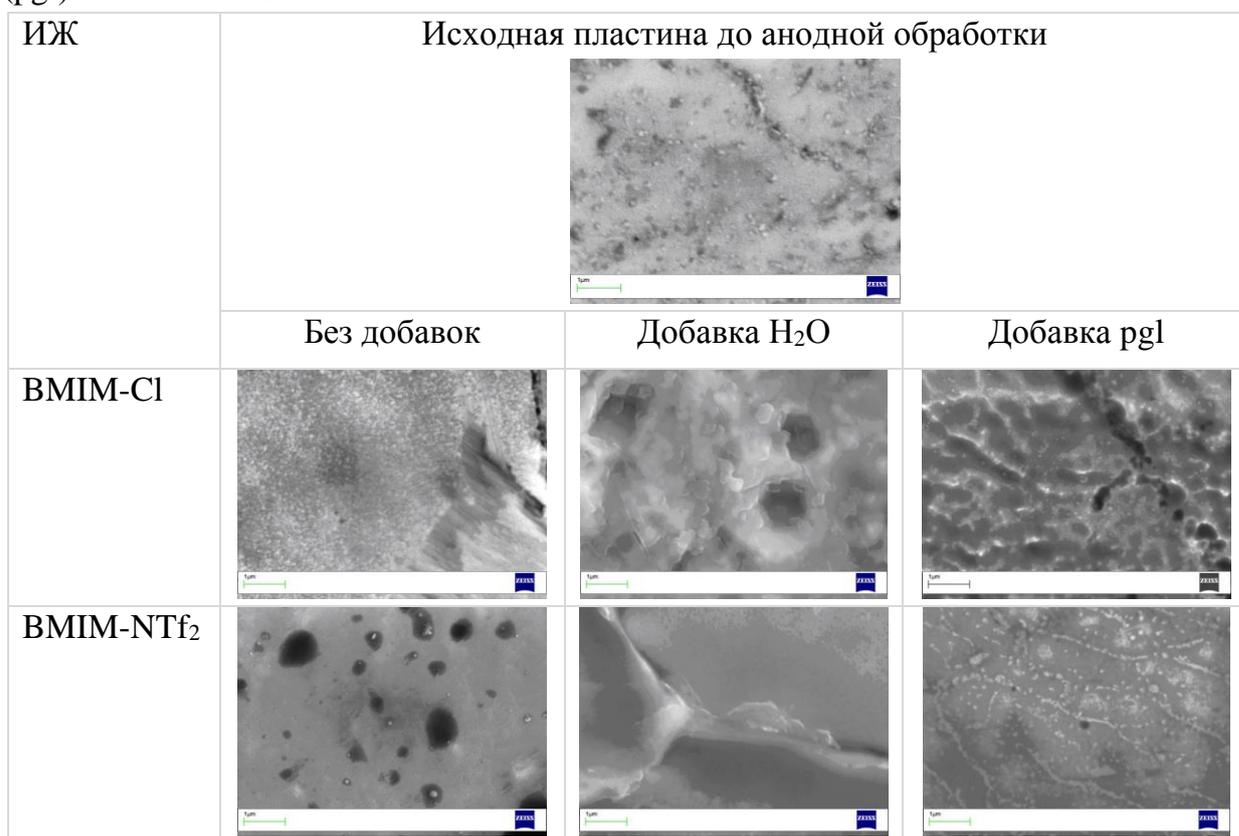


Рис. 5. Фотографии сканирующей электронной микроскопии фрагмента поверхности никеля до и после анодного воздействия при постоянном потенциале 2.8 В в течение 900 с в исходных BMIM-Cl и BMIM-NTf_2 , а также с добавками H_2O и pgl в объемном отношении 1:1.

Из рис. 5 видно, что в исходных ионных жидкостях анодное воздействие на поверхность никеля аналогично наблюдаемому для поверхности титана (рис. 1а,б). В BMIM-NTf_2 на поверхности никеля наблюдаются поры большого диаметра,

вызванные пробоем слоя плотного оксида. В ИЖ ВММ-С1 наблюдается образование рыхлого анодного оксида.

После анодного воздействия в насыщенных водой ионных жидкостях ВММ-С1 и ВММ-NTf₂ видно, что поверхность образцов покрыта рыхлым оксидом (рис. 5). Согласно данным энергодисперсионного микроанализа для образца, полученного в ВММ-С1:H₂O, содержание кислорода составляет 17.70-28.76 ат. %, никеля - 22.43-32.20 ат. % и оставшееся - адсорбированные хлорид-ионы.

Влияние плотности тока и потенциала на формирование наноструктур на поверхности Ti и Ni

Однозначного влияния тока на формирование нанотрубок оксида титана и никеля не было выявлено.

Наноструктуры оксида титана не имеют строгой формы и расположены хаотично на поверхности при электрохимическом воздействии в изученном интервале потенциалов (2.0-3.0 В) в среде ионных жидкостей ВММ-NTf₂ и ВММ-С1 с добавкой H₂O и pgl.

На рис. 6 приведены фотографии сканирующей электронной микроскопии поверхности образца никеля после анодного воздействия при потенциале 2.8 В в течение 900 с в ВММ-NTf₂ и транзистенты тока при различных потенциалах.

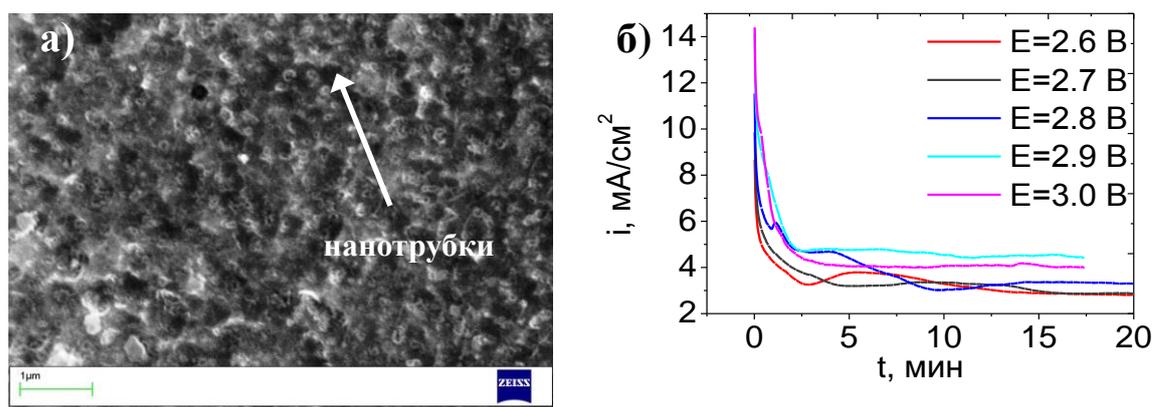


Рис. 6. Фотография сканирующей электронной микроскопии фрагмента поверхности никеля после анодной обработки в ВММ-NTf₂ при потенциале E=2.8 В, t=900 с (а) и транзистенты тока при различных потенциалах (б).

Из представленной фотографии на рис. 6 видно, что на никеле наблюдается образование упорядоченных структур оксида никеля в виде нанотрубок. Транзистенты тока для потенциала 2.8 В существенно отличаются от типичного вида и характеризуются несколькими максимумами. Нанотрубки оксида никеля обычно получают только методом выращивания в темплатах оксида алюминия. Получение нанотрубок оксида никеля в одну стадию в ионной жидкости имеет важное теоретическое и практическое значение.

Модель роста нанотрубок оксида титана в ионной жидкости при электрохимическом воздействии

Задача получения нанотрубок оксидов различных металлов в процессе анодного воздействия является актуальной. Традиционно считается, что ключевыми параметрами, определяющими рост и конечные размеры трубок оксида на титане, является концентрация фторид-ионов и содержание воды в электролите. Получение разделенных нанотрубок оксида титана в водных растворах связывают с обогащением фторид-ионами слоя на границе металл-оксид. Недостатками электрохимического получения нанотрубок оксидов в водной среде являются:

1. наличие предобработки (отжиг, полирование и т.п.);
2. двухстадийный метод получения нанотрубок;
3. длительность (более 30 мин для получения первичных упорядоченных пор);
4. однократное использование электролитов, не всегда удовлетворяющих условиям «зеленой химии».

Эти недостатки, как видно из приведенных результатов, могут быть исключены при использовании ионных жидкостей как электролитической среды.

На рис. 7 и 8 представлены фотографии сканирующей электронной микроскопии фрагмента поверхности титановой фольги, анодированной при постоянном токе в ИЖ ВМІМ-NTf₂ с добавкой пропиленгликоля.

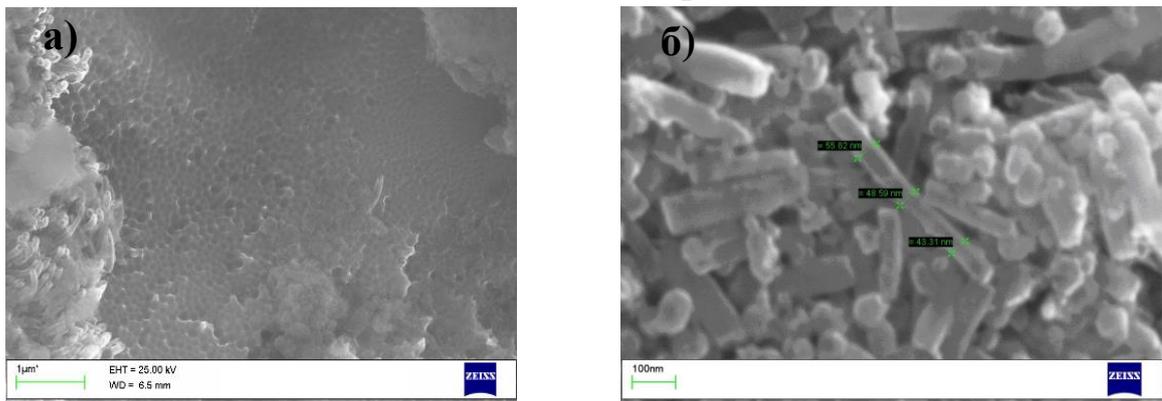


Рис. 7. Фотография сканирующей электронной микроскопии фрагмента поверхности образца титана после анодирования в ВМІМ-NTf₂:pgl, $i=5$ мА/см², $t=1800$ с с предобработкой $i_0=7.5$ мА/см², $t_0=5$ с (а). Фотография сканирующей электронной микроскопии фрагмента поверхности образца титана после анодирования, иллюстрирующая отрыв нанотрубок от матрицы (б).

На рис. 7а ясно видны участки, на которых имеются только гексагонально упорядоченные структуры, и одновременно участки с выросшими нанотрубками. Нанотрубки имеют внешний диаметр около 50 нм и длину около 200 нм. Исходные гексагональные структуры служат матрицей для дальнейшего роста нанотрубок (рис. 8). Первоначальные наноячейки на поверхности титана образуются в областях с различными микронеровностями, где выше плотность тока. В дальнейшем при определенных условиях могут образовываться упорядоченные структуры за счет возникновения неустойчивости, в основе которой лежит адсорбция молекул

предпочтительно на выступах поверхности (экранирующих молекул) и препятствующая растворению. Такими экранирующими молекулами, как было показано, могут являться молекулы воды.

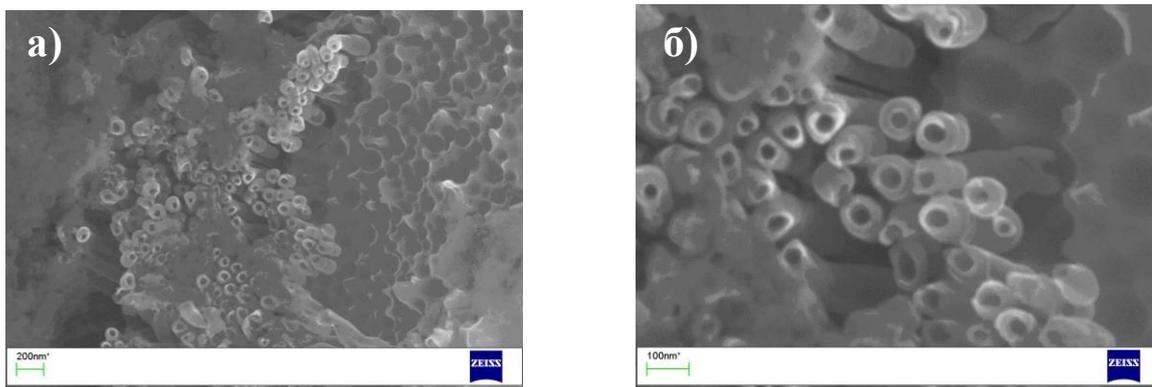


Рис. 8. Фотографии сканирующей электронной микроскопии при различных увеличениях фрагмента поверхности титана после анодной обработки, иллюстрирующие рост нанотрубок из матриц - гексагональных упорядоченных структур.

Предложена общая схема, основанная на электрохимических исследованиях, ПЭМ, СЭМ, включающая пять основных стадий.

Первая - образование на поверхности Ti в процессе анодирования в ионной жидкости самоорганизованных ячеек. **Вторая** стадия - образование оксида титана на поверхности наноячеек в результате реакции электрохимического растворения металлического титана и, далее, сложной реакции полученных ионов титана с кислородсодержащими частицами (вода, пропиленгликоль). Следует отметить, что электрохимически было определено, что на поверхности титана всегда присутствует плотный структурированный TiO_2 (естественный поверхностный оксид) толщиной до 7 нм. Данный оксид должен препятствовать образованию нового оксида. Результаты по «активации» подтверждают это. Поэтому должно происходить растворение плотного оксида и заполнение ячейки новым аморфным оксидом титана (IV). **Третья** стадия - углубление ячейки. Наиболее интенсивное растворение титана происходит у дна, а выступы ячеек, напротив, - пассивированы из-за адсорбции на выступах кластеров молекул воды. Образующийся аморфный оксид начинает формироваться в нанотрубку. **Четвертая** стадия - это углубление ячейки почти до формы полусферы и стационарный рост стенок нанотрубки. На **пятой** стадии наблюдается отрыв нанотрубки от матрицы - наноячейки, который идёт по слою аморфного оксида титана (IV) (рис. 8б). На рис. 9 видны в поперечном сечении слои титановой матрицы, оксидный слой, разрыв - пустота между оксидом и трубкой и «запаянное» основание трубки. Анализ дифракции электронов показал, что трубки имеют аморфную структуру.

Рост слоя нанотрубок происходит за счет первично возникших (на первой стадии) самоорганизованных гексагональных ячеек-матриц, которые и определяют основные параметры (внешний диаметр и др.) будущих нанотрубок. В этом

принципиальная разница между механизмами, предлагаемыми в большом количестве тематической литературы для водной среды. Как правило, причина самоорганизации не указывается, а начальная стадия синтеза нанотрубок заключается в образовании пор в первичном анодно сформированном слое оксида металла, который затем удаляют для получения реплики нижней части оксидной пленки, имеющей упорядоченную структуру.

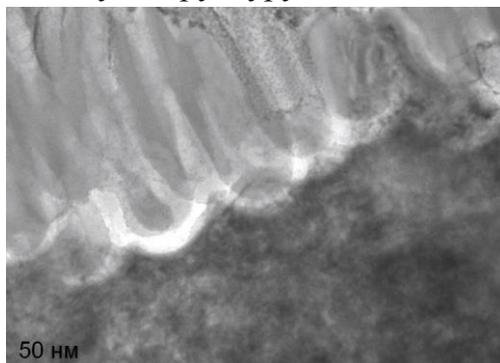


Рис. 9. ПЭМ-изображение поперечного сечения нанотрубок TiO_2 .

На основании полученных результатов можно заключить, что вода и пропиленгликоль играют решающую роль в предложенном в работе механизме роста нанотрубок в ионных жидкостях, а именно в следующих процессах:

1. образовании исходных гексагонально упорядоченных структур;
2. связывании ионов титана (+4) в комплексы состава $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})^{2+}$ или $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4^{4+}$, приводящее к быстрому росту нанотрубок;
3. способствовании (благодаря поверхностной адсорбции) формированию нанотрубок оксида титана.

Можно заключить, что предложенная в работе последовательность: образование наноячеек, а затем рост оксидных нанотрубок - может быть расширена и на другие металлы и ионные жидкости.

Глава 4 посвящена исследованию поведения ацетона на композитных Pt/ TiO_2 /Ti электродах.

Использование системы Pt/оксид представляет определенный практический интерес, поскольку позволит избежать окислительной деградации носителя в процессе электролиза. Представляло интерес исследовать электрохимическое поведение ацетона, как промежуточного продукта окисления 2-пропанола в прямых топливных элементах, на композитных электродах, сочетающих нанодисперсные структуры носителя (TiO_2) и нанодисперсные частицы нанесенного металла - платины.

Были получены композитные электроды, отличающиеся структурой носителя (оксида титана) и количеством осажденной на носитель платины. На основании требований к электродам в топливных элементах, для дальнейшей работы были выбраны композиты, в которых наблюдается равномерное

распределение наночастиц носителя, более равномерное распределение платины по поверхности носителя и средняя величина электрохимически доступной поверхности платины составляет $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Фотографии СЭМ поверхности оксида титана, полученного при воздействии на титан постоянным током плотностью $i=0.3 \text{ мА}/\text{см}^2$, $t=100 \text{ с}$ в ВММ-NTf₂, и после модифицирования платиной представлены на рис. 10.

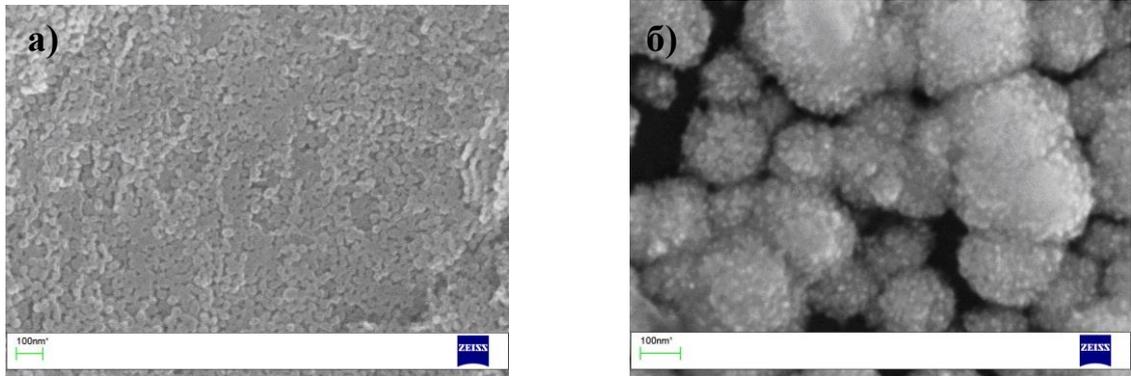


Рис 10. Фотографии сканирующей электронной микроскопии фрагмента поверхности оксида титана, полученные в ВММ-NTf₂ до платинирования (а) и фрагмента поверхности оксида титана, электрохимически модифицированной платиной (б).

Из рис. 10 видно, что на поверхности композитного электрода присутствует два набора наночастиц: оксида титана и платины. Частицы платины представляют собой агломераты более мелких частиц порядка 10-20 нм (рис. 10б). Согласно элементному анализу поверхностное содержание платины составляет около 4 ат. %

Адсорбцию ацетона в серной кислоте на композитном электроде исследовали в двойнослойной области. Время адсорбции составляло 20-30 мин.

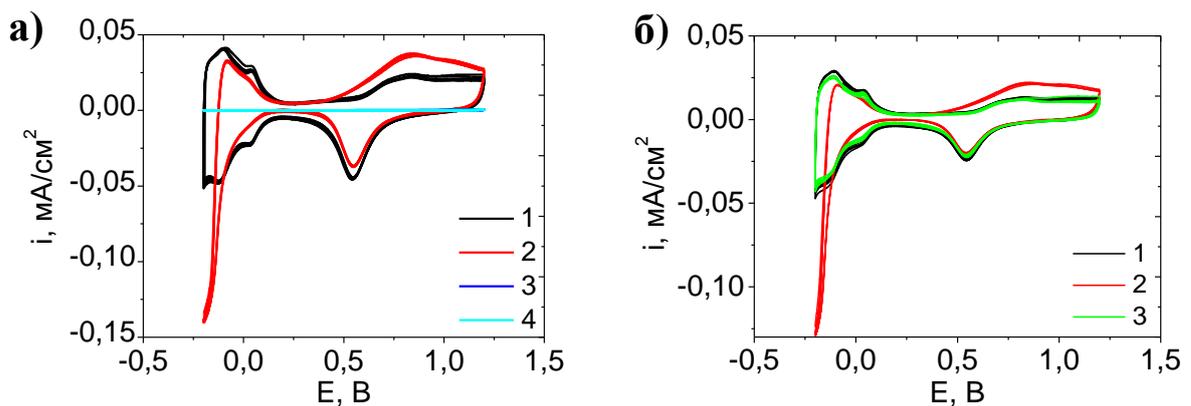


Рис. 11. ЦВА композитного Pt/TiO₂/Ti и TiO₂/Ti-электродов в 0.5 М Н₂SO₄ в отсутствие ацетона (а-1,3) и в присутствии ацетона С=0.134 М (а-2,4). ЦВА композитного Pt/TiO₂/Ti электрода в 0.5 М Н₂SO₄ в отсутствие ацетона (б-1), в растворе 0.5 М Н₂SO₄ в присутствии ацетона С=0.134 М (б-2) и в 0.5 М Н₂SO₄ после промывки электрода (б-3). Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Электрод сравнения хлорсеребряный.

ЦВА Pt/TiO₂/Ti-электрода (рис. 11а, кривая 1) соответствует стандартной потенциодинамической кривой платинированного платинового электрода в серной кислоте. На основании изменения вида катодной и анодной ветви ЦВА по сравнению с фоном можно заключить, что в исследуемой области потенциалов ацетон может необратимо окисляться и восстанавливаться. Уменьшение площади водородной области на анодной части ЦВА в присутствии ацетона свидетельствует о его адсорбции на поверхности электрода. Носитель - оксид титана в данной области потенциалов является электрохимически инертным (рис. 11, кривая 4).

После промывок площадь, соответствующая водородной области, увеличивается (рис. 11б, кривая 3). Это свидетельствует о том, что адсорбированный на электроде ацетон присутствует как в форме слабосвязанного, удаляемого в процессе промывок вещества, так и прочносвязанного вещества. Возрастание тока на анодной ветви в присутствии ацетона (рис. 11, кривые 1 и 2) и уменьшение тока на анодной ветви после промывок (рис. 11, кривые 1 и 3) позволили предположить, что электроокислению при потенциалах 0.7-1.2 В подвергается слабосвязанное адсорбированное вещество. Общая степень заполнения поверхности электрода адсорбированным веществом составляет 54±4%, прочносвязанным веществом 21±2%, а слабосвязанным веществом 33±2%. Процесс окисления ацетона происходит необратимо, продукты окисления могут «отравлять» поверхность катализатора, что приводит к уменьшению пика десорбции кислорода на катодной ветви ЦВА (рис. 11а,б). Полученные результаты по составу хемосорбированного вещества отличаются от литературных данных, относящихся для платинированной платины, что связано с влиянием подложки. По литературным данным [1] на платине присутствует только прочносвязанное вещество и степень заполнения им составляет более 50%. Уменьшение блокировки поверхности прочносвязанным веществом способствует повышению электрокаталитической активности композитного электрода по сравнению с платинированной платиной.

На рис. 12 представлены кривые зависимости плотности тока от времени окисления ацетона на композитном Pt/TiO₂/Ti электроде-катализаторе при различных потенциалах и зависимость плотности тока окисления от потенциала (t=100 с). Из рис. 12а видно, что для потенциалов окисления 0.5-1.5 В значения плотности тока быстро падают вначале, достигая псевдостационарного значения за время 30-50 с, и затем слабо меняются во времени, приближаясь к нулевому значению. За медленный спад тока после начальной стадии отвечает падение активности платиновых мест, вызванное накоплением продуктов окисления ацетона, «отравляющих» поверхность.

Зависимость плотности тока окисления ацетона от потенциала (рис. 12б) имеет три области. **В первой** (0.5-1.5 В) наблюдается незначительный рост тока. При потенциалах 1.7-2.2 В (**вторая область**) происходит резкое возрастание плотности тока и затем падение при увеличении потенциала до 2.3 В (**третья область**). Такой ход зависимости свидетельствует о смене механизма процесса при

увеличении потенциала. Аналогичные исследования, проведенные на TiO_2/Ti , показали, что подложка в исследованном интервале потенциалов не является электрохимически активной.

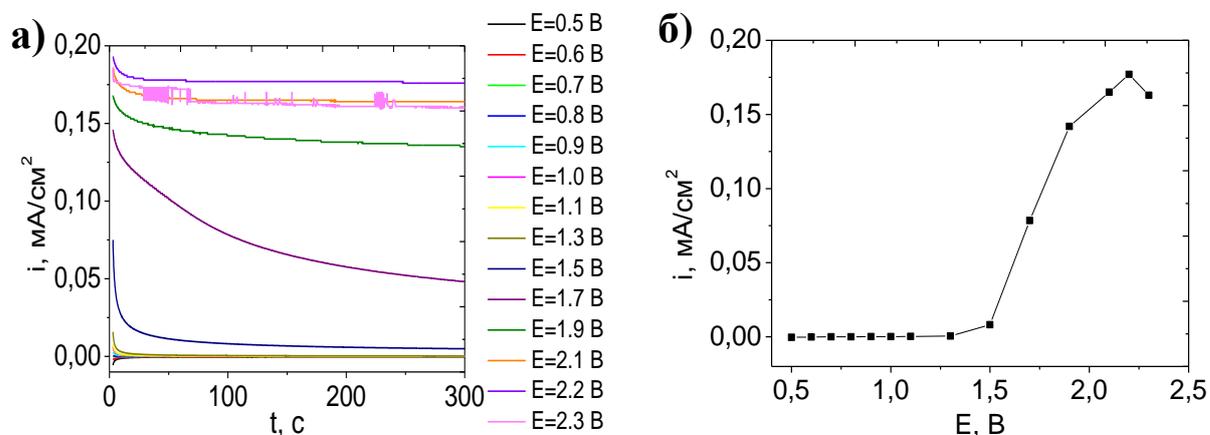


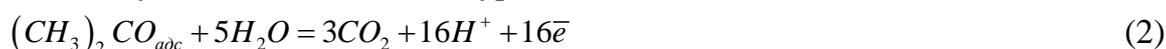
Рис. 12. Хроноамперограммы (транзиенты) окисления ацетона ($C=0.134$ М) на $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ электроде в растворе серной кислоты при различных потенциалах (а), зависимость плотности тока окисления от приложенного потенциала ($t=100$ с) (б).

В первой области потенциалов может происходить реакция 1:



Для этой реакции требуется один электрон. Это согласуется с числом электронов, рассчитанных по уравнению Тафеля для стационарного процесса. Радикал $\text{HO}\cdot$ может дальше окислять адсорбированный на поверхности ацетон, или, упрочняя связь кислорода с поверхностью платины, образовывать малоактивные частицы $(\text{OH}-\text{Pt})_{\text{3D-решетка}}$. Продуктами окисления ацетона в этой области потенциалов могут являться радикалы, которые в дальнейшем окисляются в продукты типа пировиноградной кислоты. Скорость процесса мала, так как концентрация окислителя - радикалов $\text{HO}\cdot$ не превышает 20% всей поверхности и около 20% поверхности платины не участвует в процессе окисления из-за «отравления» прочносвязанными продуктами.

Во второй области, при более высоких потенциалах, значительно возрастает ток. Возрастает наклон Тафелевской зависимости до 0.2, что свидетельствует о смешанном механизме электроокисления ацетона при этих потенциалах. На основании результатов, представленных на рис. 12б, было проведено окисление ацетона в потенциостатических условиях при потенциалах 1.9 и 2.2 В. Окисление ацетона в этих условиях описывается уравнением 2:



Сопоставление количества электричества, пропущенного через систему с изменением концентрации ацетона, измеренной по УФ спектрам ацетона в растворе серной кислоты, показало, что при анодном воздействии образуются кроме CO_2 , продукты неполного окисления: уксусная и муравьиная кислоты.

В третьей области происходит спад тока, возможно, вследствие изменения состава и структуры электрода.

Электрохимическое поведение ацетона при циклировании потенциала

Известно, что основным фактором воздействия анодно-катодной активации платины является десорбция загрязнений с поверхности электрода. Методом анодно-катодной активации может стать циклирование потенциала, которое эффективно в регенерации поверхности платины как у сенсоров для определения наличия ацетона в биологических жидкостях, так и у катализаторов для топливных элементов, использующих 2-пропанол.

На рис. 13 представлены циклические вольтамперограммы Pt/TiO₂/Ti электрода в присутствии ацетона (C=0.134 М) при различных скоростях развертки потенциала в области потенциалов -0.2 - +1.2 В.

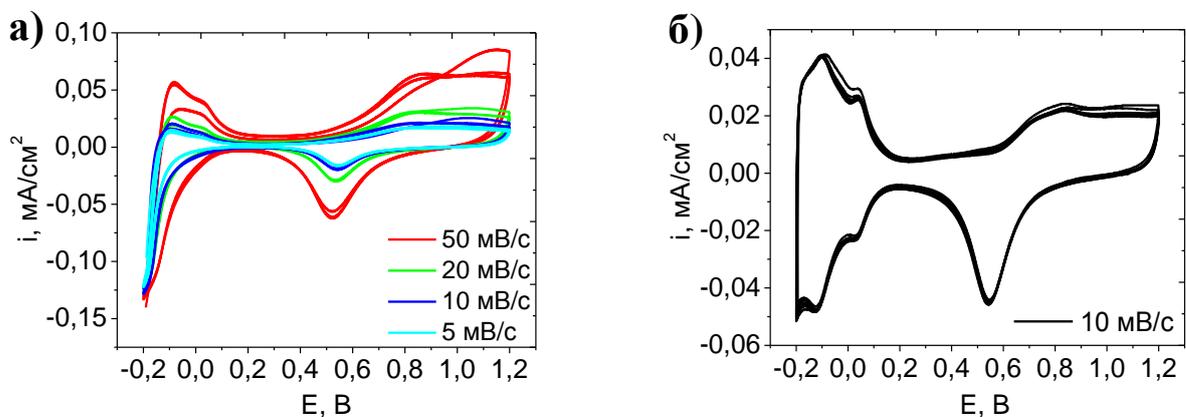
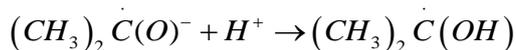


Рис. 13. ЦВА Pt/TiO₂/Ti электрода в 0.5 М Н₂SO₄ в присутствии ацетона (C=0.134 М) при различных скоростях развертки потенциала (а) и ЦВА Pt/TiO₂/Ti электрода в 0.5 М Н₂SO₄ при v=10 мВ/с (б).

Потенциал начала циклирования (-0.2 В по х.с.) выбран, чтобы избежать побочной реакции восстановления оксида титана. Сравнение ЦВА Pt/TiO₂/Ti (рис. 13б) в растворе фона и в присутствии ацетона (рис. 13а) показывает, что при потенциале -0.1 В на катодной ветви ЦВА появляется подъём тока в виде волны. Наличие волны можно связать с реакцией восстановления молекулы ацетона, приводящего к образованию анион-радикала или радикала по реакции 3:



Анализ формы катодной и анодной ветви ЦВА в области потенциалов от +0.1 до -0.2 В позволяет заключить, что катодный процесс, соответствующий волне, происходит необратимо и может сопровождаться быстрой химической стадией. Значения потенциалов волны и полуволны позволили определить число электронов (n). Вычисленное по формуле число электронов примерно равно 1.

Число электронов, значение потенциала волны, необратимость процесса подтверждают предположение об образовании анион-радикала.

Исследование эфирного экстракта продукта восстановления ацетона на Pt/TiO₂/Ti электроде методом газо-жидкостной хроматографии показало наличие в растворе пинакола (2,3-диметил-2,3-бутандиол), который получается в результате рекомбинации радикалов по реакции 4:



Циклирование потенциала при высоких скоростях развертки (500-1000 мВ/с) показало, что на платинированной платине менее четко выражены водородная и двойнослойная области по сравнению с композитным электродом. Это может быть связано с различной блокировкой поверхности электродов хемосорбированными частицами. Использование в качестве носителя наноструктур оксида титана уменьшает степень заполнения поверхности платины прочносвязанным веществом. Для композитного электрода согласно модельным расчетам [2] может уменьшаться энергия поверхностной диффузии и поэтому часть прочносвязанного хемосорбированного вещества, отравляющего активную поверхность платины, переходит на подложку TiO₂. Этот результат согласуется с данными, показанными ранее (рис. 11). Электрод Pt/TiO₂/Ti может найти применение в датчиках для определения ацетона в биологических средах.

В главе 5 рассмотрены получение и каталитическая активность композитных Pt/ПЛФ катализаторов в реакции парциального окисления метана (ПОМ).

Электрохимическое модифицирование поверхности ПЛФ в ионных жидкостях

Влияние плотности тока и времени на морфологию поверхности ПЛФ

Исходный фехральный сплав обладает поверхностью, почти не имеющей адсорбционных центров, поэтому использование его в качестве носителя требует увеличения удельной поверхности, создания соответствующей морфологии и изменения состава поверхностного слоя, что может быть достигнуто путем предварительной обработки. В работе использовали как исходные (ПЛФ1), так и подвергнутые химическому травлению в соляной кислоте образцы (ПЛФ2). Химическое травление проводили с целью удаления поверхностных оксидов. Анодное модифицирование проводили в ионной жидкости ВММ-NTf₂.

Из рис. 14 можно заключить, что варьирование тока приводит к получению различных наноструктур на поверхности ПЛФ. В случае высоких плотностей тока наблюдаются как процессы травления для ПЛФ1, так и полирования для ПЛФ2. При воздействии средними плотностями тока видно образование гексагональных ячеек неправильной формы для ПЛФ2 и полированную поверхность для ПЛФ1.

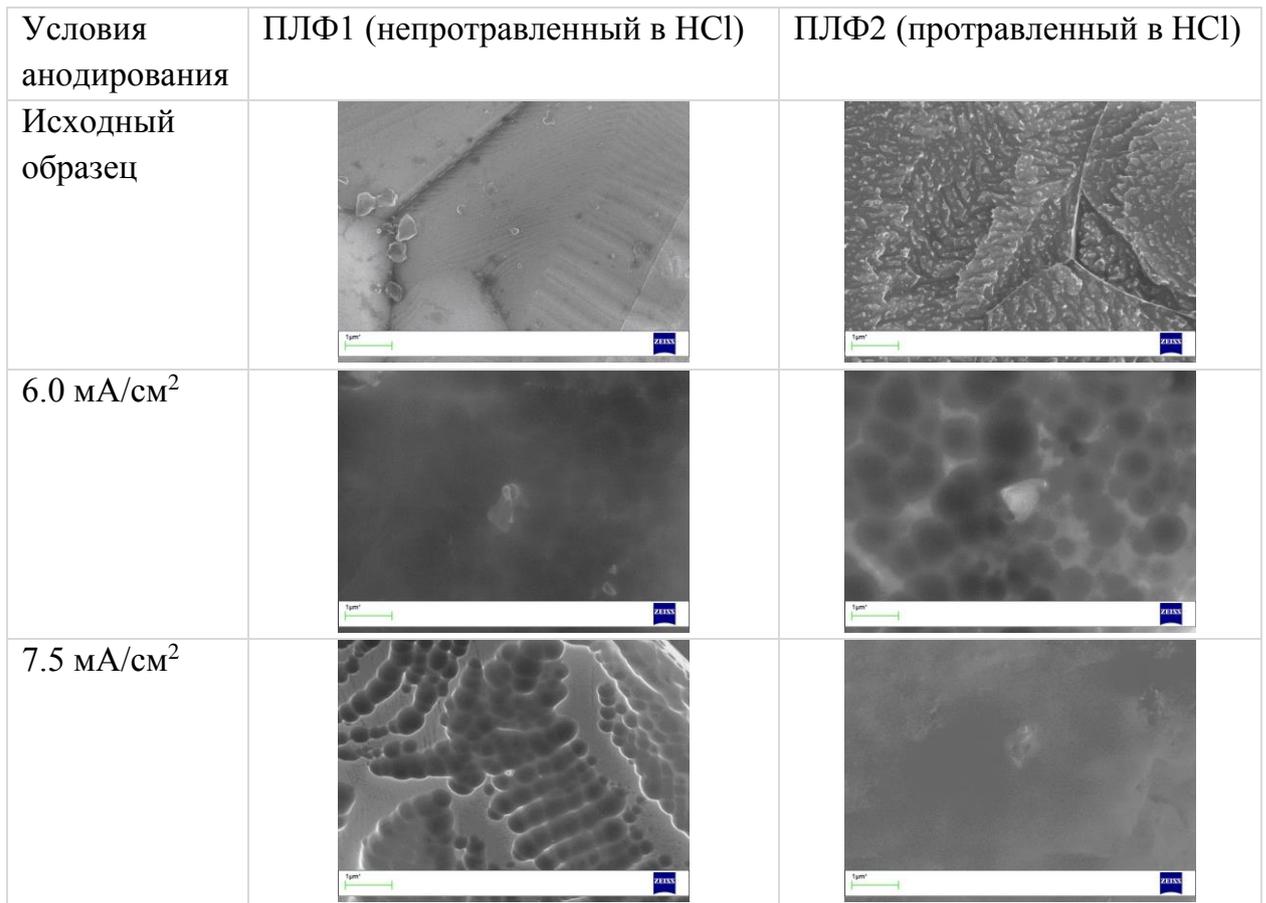


Рис. 14. Фотографии сканирующей электронной микроскопии участков поверхности исходных и после анодного модифицирования в ВММ-NTf₂ образцов ПЛФ1 и ПЛФ2 через 600 с при различных плотностях тока: 6.0 мА/см², 7.5 мА/см².

Влияние электрохимического модифицирования поверхности образцов ПЛФ на толщину поверхностного оксида и относительный элементный состав образцов ПЛФ

На толщину поверхностного оксида и, как следствие, на величину поверхности носителя и адгезию может оказывать влияние процесс травления и анодного модифицирования поверхности в ионной жидкости. С целью установить влияние электрохимического модифицирования поверхности фехраля в ВММ-NTf₂ на толщину поверхностного оксида были измерены транзиенты (E-t зависимости) при постоянном токе. По наклону транзиентов в начальный момент времени (до 10 мс) была оценена толщина поверхностного слоя оксида на металле по формуле. Поскольку поверхностный оксид на фехрале имеет сложный состав, это затрудняет нахождение конкретной величины диэлектрической проницаемости оксида ϵ . Вследствие этого представлялось более корректным определять изменение толщины при различных воздействиях, а не точное значение δ .

Исследование электрохимического модифицирования поверхности ПЛФ в ионной жидкости показало, что для непротравленных ПЛФ1 толщина поверхностного оксида после анодной обработки уменьшается. При тех же

условиях на предварительно протравленной в соляной кислоте ПЛФ2 толщина поверхностного оксида возрастает.

Таблица 1. Относительный элементный состав образцов ПЛФ

Элементный состав, масс. %	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
ПЛФ1	0.71	0.45	17.92	0.12	68.38	9.66	2.87
ПЛФ2	0.14	0.30	18.14	0.25	68.66	9.78	2.98
ПЛФ2 + ИЖ $i=6.0 \text{ мА/см}^2, t=600 \text{ с}$	0.08	0.36	18.00	0.26	67.61	9.77	3.90

Химическое травление и электрохимическое модифицирование ПЛФ в ионной жидкости приводит к уменьшению поверхностного содержания алюминия и возрастанию содержания молибдена (табл. 1).

УФ спектры поверхности фехраля показали, что на поверхности сплава присутствует Fe(III), видимо в составе оксида железа или шпинели CrFeO_3 . Эти данные коррелируют с результатами анализа методом РФЭС для исходных и модифицированных платиной композитных катализаторов. Во всех образцах железо на поверхности находится в двух состояниях - Fe^0 и Fe_2O_3 и/или Fe_3O_4 , хром - в состоянии Cr_2O_3 и/или CrO_2 , платина - в металлическом состоянии.

Каталитическая активность Pt/ПЛФ катализаторов в реакции ПОМ

В табл. 2 приведены результаты каталитических исследований реакции ПОМ на катализаторах с различным содержанием платины и на исходных носителях ПЛФ1 и ПЛФ2.

Из табл. 2 видно, что сама матрица фехраля обладает определенной каталитической активностью в реакции ПОМ. Добавление платины увеличивает каталитическую активность композитного катализатора, хотя степень конверсии метана не сильно зависит от процентного содержания платины. Исключение составляют образцы с низким содержанием платины 1.56% Pt/ПЛФ1 и 0.17% Pt/ПЛФ2 (табл. 2). Для этих катализаторов качество синтез-газа удовлетворяет условиям последующего синтеза, например, метанола. По-видимому, высокая каталитическая активность определяется бóльшим значением дисперсности платины. Для образцов 1.56% Pt/ПЛФ1 и 0.17% Pt/ПЛФ2 частицы платины представляют собой агломераты частиц размером 10 нм, что соответствует дисперсности 10% и 12%, соответственно (по сравнению с 1.7% дисперсности для 39.9% Pt/ПЛФ1).

При низких температурах (700°C) преобладает реакция полного окисления метана с образованием CO_2 . При увеличении температуры до 900°C примерно в четыре раза возрастает конверсия метана и селективность по CO.

Таблица 2. Сравнительное содержание платины (расчет на участок поверхности размером $10 \times 10 \times 1$ нм) и каталитическая активность композитных катализаторов на основе пористого фехраля с нанесенной платиной

Катализатор	Средняя концентрация Pt на участке поверхности, масс. % и общий масс. % к навеске фехраля	Конверсия CH_4 , об. % (900 °C)	Селективность по CO, %	Удельная каталитическая активность, (моль CH_4 /моль Pt·ч)
Исходный образец ПЛФ1 (S=15 см ²)	-	30.5	71.7	-
1.56% Pt/ПЛФ1	1.56±0.2 0.001	41.6	81.7	284.1
12.4% Pt/ПЛФ1	10.2±1 1.0	60.8	62.7	49.5
39.9% Pt/ПЛФ1	39.9±2 1.0	57.6	61.4	15.4
45.0% Pt/ПЛФ1	45.0±2 1.0	57.9	60.8	13.8
Исходный образец ПЛФ2	-	40.0	81.5	-
0.17% Pt/ПЛФ2	0.17±0.05 0.001	90.4	98.1	$5.6 \cdot 10^3$
0.55% Pt/ПЛФ2	0.55±0.2 1.0	56.0	63.7	$1.1 \cdot 10^3$
43.4% Pt/ПЛФ2	43.4±2 1.0	56.8	58.9	14.0

Распределение частиц платины по размеру, сравнение поверхности исходного катализатора 0.17±0.05 масс. % и поверхности катализатора после испытаний приведены на рис. 15.

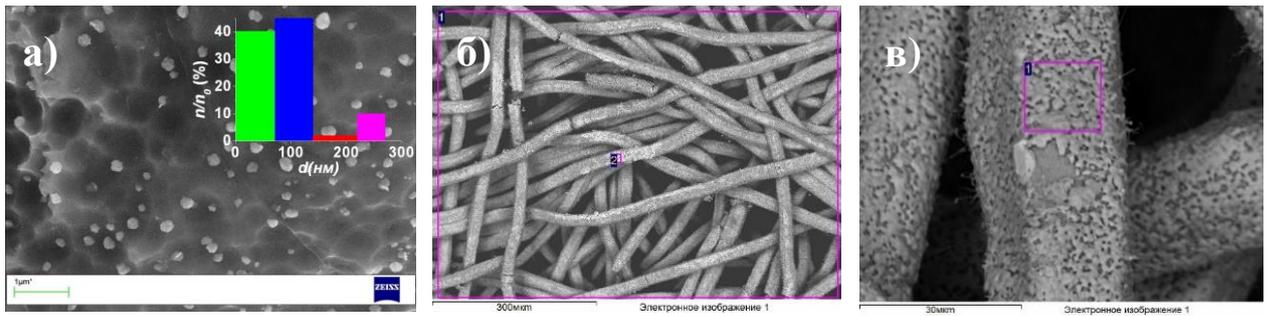


Рис. 15. Фотографии сканирующей электронной микроскопии фрагментов поверхности исходного катализатора 0.17 ± 0.05 масс. % Pt (а), распределение частиц платины по размеру (вставка) и поверхность катализатора после испытаний (б,в).

Таблица 3. Содержание элементов поверхностного слоя отработанных катализаторов 1.56% Pt/ПЛФ1 и 2.2% Pt/ПЛФ2

	C	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Pt
1.56% Pt/ПЛФ1								
масс. %	1.50	11.06	6.89	0.12	71.99	7.00	-	1.45
2.2% Pt/ПЛФ2								
масс. %	1.54	4.74	5.92	0.24	77.78	8.33	-	1.50

Образование сажи (до 10-20 масс. %) и других продуктов уплотнения является главной причиной очень быстрой дезактивации гранулированных катализаторов на оксидных носителях (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2), делающей невозможным их промышленное использование. Из табл. 3 видно, что для катализаторов на основе ПЛФ характерно крайне низкое сажеобразование, в отличие от нанесенных оксидных катализаторов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые структурированные катализаторы парциального окисления метана в синтез-газ на основе низкопроцентных Pt/ПЛФ систем. Получены композитные Pt/ПЛФ катализаторы путем подбора условий модифицирования поверхности фехраля при анодном электрохимическом воздействии в ионных жидкостях. Установлено, что наиболее эффективным является катализатор с содержанием платины 0.17 ± 0.05 масс. %. Показано, что для катализаторов на основе ПЛФ характерно крайне низкое сажеобразование.
2. Впервые проведено анодное модифицирование поверхности фехраля в ионной жидкости и найдены условия формирования различных наноструктур.
3. Композитные Pt/TiO₂/Ti электроды, полученные электроосаждением платины на наноструктуры оксида титана, устойчивы в области потенциалов до 2.2 В и использование в качестве носителя наноструктур оксида титана уменьшает степень отравления платины продуктами.
4. Исследованы закономерности электрохимического синтеза наноструктур диоксида титана в гидрофильной (BMIM-Cl) и гидрофобной (BMIM-NTf₂) ионных жидкостях и установлено образование на поверхности Ti самоорганизованных ячеек в процессе анодирования в ионной жидкости. Показано, что наноструктуры оксида титана могут быть получены в ионных жидкостях только в присутствии достаточного количества кислородсодержащих частиц (H₂O, пропиленгликоль).
5. На основании проведенных физико-химических исследований предложена общая схема роста нанотрубок оксида на поверхности металла в ионной жидкости при анодном воздействии.
6. Установлено, что в процессе электрохимической обработки в ионной жидкости BMIM-NTf₂ на поверхности никеля наблюдается образование упорядоченных структур оксида никеля в виде нанотрубок.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Роот Н.В., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Кудрявцев И.К., Лебедева О.К. Влияние условий анодирования на морфологию наноксида титана // Журнал физической химии. - 2017. - Т. 91. - № 2. - С. 213-216.
2. Lebedeva O., Kultin D., Kudryavtsev I., Root N., Kustov L. The Role of Initial Hexagonal Self-Ordering in Anodic Nanotube Growth in Ionic Liquid // Electrochemistry Communications. - 2017. - Vol. 75. - P. 78-81.
3. Кустов Л.М., Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Роот Н.В., Казанский В.Б. Электрохимическое модифицирование стали наночастицами платины // Доклады Академии наук. - 2016. - Т. 470. - № 2. - С. 297-301.
4. Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е., Лебедева О.К., Роот Н.В., Культин Д.Ю., Кустов Л.М. Формирование регулярной ячеистой структуры на поверхности сплава Zr₆₇Ni₃₀Si₃ при электрохимической полировке в ионных жидкостях // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2016. - Т. 65. - № 12. - С. 2801-2804.
5. Lebedeva O., Kultin D., Root N., Guseynov F., Dunaev S., Melo F., Kustov L. First successful synthesis of polypyridines in ionic liquid: Role of 1 butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate as electrolyte // Synthetic Metals. - 2016. - Vol. 221. - P. 268-274.
6. Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Культин Д.Ю., Лебедева О.К., Роот Н.В. Способ приготовления катализатора для получения синтез-газа из метана, катализатор, приготовленный по этому способу, и способ получения синтез-газа из метана с его использованием (заявка на выдачу патента на изобретение) // Патент RU № 2016138729. - 2017.
7. Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Роот Н.В., Кустов Л.М., Джунгурова Г.Е., Калмыков К.Б., Дунаев С.Ф. Электрохимический способ получения наноразмерных структур оксида титана (IV) // Патент RU № 2602126 С2. - 2016.
8. Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Роот Н.В., Кустов Л.М., Джунгурова Г.Е., Калмыков К.Б., Дунаев С.Ф. Электрохимический способ получения наноразмерных структур оксида никеля (II) // Патент RU № 2592892 С1. - 2016.
9. Культин Д.Ю., Лебедева О.К., Роот Н.В., Кудрявцев И.К., Орехов А.С., Кустов Л.М. Новый механизм саморганизации формирования нанотрубок из оксида титана // Международный симпозиум «Дифракционные методы в характеристике новых материалов» (МГУ, Москва, 31 мая - 2 июня 2017): Сб. трудов - 2017. - С. 111-112.
10. Роот Н.В., Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Тарасов А.Л., Kiwi-Minsker L. Получение композитного катализатора на основе пористого фехраля с нанесенной платиной и его каталитические свойства в реакции парциального окисления метана // Международная конференция «Наноматериалы: новые методы синтеза» (МГУ, Москва, 16-18 мая 2017): Сб. трудов - 2017. - С. 59-60.
11. Kultin D.Yu., Kustov L.M., Lebedeva O.K., Ritter U., Root N.V. Synthesis of surface oxide nanostructures on the metals under electrochemical treatment in ionic liquids and their electrocatalytic properties // XVI International Scientific Conference with elements of school of young scientists (MTU (MIREA), Moscow, 10–15 October 2016): Сб. трудов – 2016. - Vol. 1. - С. 39-39.
12. Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Роот Н.В. Синтез поверхностных наноструктур оксида титана в ионных жидкостях // V Международная конференция-школа по химической технологии (ВолГТУ, Волгоград, 16-20 мая 2016): Сб. трудов - 2016. - С. 477-479.

13. Root N., Lebedeva O., Kultin D. Effect of Anodization Parameters on Morphology of TiO₂ Nanoparticles // 3rd International Symposium "Nanomaterials and Environment" (MSU, Moscow, 8-10 June 2016): Сб. трудов - 2016. - С. 26.
14. Kustov L., Lebedeva O, Kultin D., Root N., Kazansky V. Electrochemical Modification of Steel by Platinum Nanoparticles in Ionic Liquid // 3rd International Symposium "Nanomaterials and Environment" (MSU, Moscow, 8-10 June 2016). С. 32.
15. Lebedeva O., Root N., Kultin D., Orekhov A., Kudryavtsev I. Self-Organized Hexagonal Nanostructures as Reactor for Nano-formations: the Evidence of Growth of Nanotubes from within the Nanocells // 3rd International Symposium "Nanomaterials and Environment" (MSU, Moscow, 8-10 June 2016): Сб. трудов - 2016. - С. 23.
16. Root N., Lebedeva O., Kultin D. «Green» synthesis of surface nanostructures of metal oxides in ionic liquids // 2nd International Symposium "Nanomaterials and Environment" (MSU, Moscow, 23-25 June 2015): Сб. трудов - 2015. - С. 58-59.
17. Kudryavtsev I. K., Root N.V., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu Anodic Self-Organization and Ionic Liquids // 2nd International Symposium "Nanomaterials and Environment" (MSU, Moscow, 23-25 June 2015): Сб. трудов - 2015. - С. 42.
18. Root N., Lebedeva O., Kultin D. Ionic liquids for the removal of aromatic nitrogen- and sulfur-containing compounds from hydrocarbon mixtures // International Symposium "Nanomaterials and Environment" (MSU, Moscow, 13-14 June 2013): Сб. трудов - 2013. - С. 35.

Список цитируемой литературы:

1. Гришина Т.М., Боровский Ю.А. Электролитические свойства платины и диоксида свинца в реакции деструкции ацетона // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. - 1998. - Т. 39. - № 2. - С. 122-126.
2. Hapel M., Dela I., Hapel T., Luo J., Zhong C. J. Novel dynamic effects in electrocatalysis of methanol oxidation on supported nanoporous TiO₂ bimetallic nanocatalysts // Electrochimica acta. - 2007. - Vol. 52. - № 18. - P. 5529-5547.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность доц., к.х.н. Лебедевой Ольге Константиновне, с.н.с., к.х.н. Культунину Дмитрию Юрьевичу за помощь в проведении экспериментальных исследований и детальном обсуждении результатов, в.н.с., к.ф.-м.н. Кудрявцеву Игорю Константиновичу - за ценные консультации, в.н.с., к.х.н. Калмыкову Константину Борисовичу - за проведение анализа образцов методами СЭМ и ЭДМА, с.н.с., к.х.н. Красовскому Владимиру Георгиевичу - за проведение анализа продуктов превращения ацетона методами газо-жидкостной хроматографии, ядерного магнитного резонанса, с.н.с., к.х.н. Тарасову Андрею Леонидовичу - за проведение каталитических исследований полученных образцов в высокотемпературной каталитической реакции парциального окисления метана, д.х.н., проф. Яценко Александру Васильевичу - за ценные советы и замечания, к.ф.-м.н. Орехову Андрею Сергеевичу - за проведение анализа образцов методом ПЭМ. Особую признательность хотелось бы выразить научному руководителю работы - проф., д.х.н. Кустову Леониду Модестовичу.