

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи



Дорогова Варвара Андреевна

**ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПЛЕНКИ:
СИНТЕЗ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

Специальность 1.4.4 Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в лаборатории химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

доктор химических наук
ЕЛШИНА Людмила Августовна

Официальные оппоненты:

ЗАХАРОВА Галина Степановна доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза;

КВАШНИН Дмитрий Геннадьевич доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (г. Москва), ведущий научный сотрудник центра компьютерного моделирования неорганических и композитных наноразмерных материалов;

СПИЦЫН Борис Владимирович доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (г. Москва), главный научный сотрудник лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Защита состоится 21 ноября 2024 года в 11:00

на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01

по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=6328>

Автореферат разослан «__» октября 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Аксенова Татьяна
Владимировна

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы

В последние годы в мире предпринято большое количество исследований, направленных на получение новых углеродных наноматериалов, и их применение в химических источниках тока, солнечных батареях и суперконденсаторах, при очистке воды, а также в биомедицине. Помимо хорошо известных и изученных углеродных наноматериалов (графен, оксид графена, углеродные нанотрубки, наноалмазы, карбин), которые, как правило, состоят из одной аллотропной модификации углерода, получают и исследуют углеродные нанокомпозитные материалы, которые являются смесью различных аллотропных модификаций углерода.

В настоящее время разработаны многочисленные методы формирования углеродных пленок, большая часть которых касается синтеза графена и его оксида.

Не требующим высоких давлений и критических температур способом изготовления углеродных наноматериалов с большой удельной поверхностью является электрохимическое восстановление углеродсодержащих соединений в расплавленных солях (карбонатах, хлоридах щелочных металлов или их смесях). Получаемые продукты оказываются в значительной степени загрязненными аморфным углеродом. Очевидный прогресс при использовании солевых расплавов в качестве реакционной среды для синтеза наметился в ИВТЭ УрО РАН, где удалось получить в чистом виде наноалмазы, графен и графен, допированный бором [1 – 3].

Настоящая диссертация посвящена разработке метода синтеза в расплавленных солях углеродных пленок с высокоразвитой поверхностью, обладающих комплексом свойств, которые не были присущи как природным аллотропным модификациям, углерода, так и материалам, синтезированным предыдущими исследователями. Изучение свойств таких иерархически структурированных углеродных пленок, выяснение механизма их формирования и определение направлений возможного применения являются **актуальными задачами**.

Целью настоящего исследования является синтез иерархически структурированных углеродных пленок при взаимодействии жидких металлов (алюминия, магния, цинка) с D – глюкозой в расплаве хлоридов щелочных металлов, определение их морфологии, состава, структуры, а также восстановительных и адсорбционных свойств.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработка метода синтеза и получение иерархически структурированных углеродных пленок (ИСУП), не связанных с подложкой (“free standing films”).
2. Всесторонняя аттестация микроструктуры, химического и фазового состава, определение удельной поверхности полученных пленок.
3. Установление механизма синтеза пленок.
4. Исследование влияния термического отжига на микроструктуру, химический и фазовый состав пленок.

5. Изучение восстановления бихромат-ионов и адсорбции ионов трехвалентного хрома на поверхности пленок в нейтральной среде.

6. Изучение восстановления перманганат-ионов и адсорбции продуктов их восстановления на поверхности ИСУП в щелочной, нейтральной и кислой среде. Сравнение восстановительных и адсорбционных свойств ИСУП, графена и термически восстановленного оксида графена.

7. Исследование процесса образования нанокomпозитов «наноуглерод – марганцевая шпинель» в нейтральной и щелочной средах в зависимости от pH среды и температуры.

Научная новизна:

1. При взаимодействии D-глюкозы с жидкими активными металлами (Mg, Al, Zn) в расплаве хлоридов щелочных металлов синтезирована новая углеродная структура – иерархически упорядоченная карбин–графен–наноалмазная пленка толщиной до 1 мкм.

2. Предложен механизм образования полученной пленки.

3. Доказана термическая стабильность ИСУП, содержащих до 20% углерода в sp – гибридном состоянии при нагревании до 660 °C на воздухе.

4. Исследовано влияние металла в ряду Zn –Al –Mg на структуру и физико-химические свойства углеродного нанокomпозита ИСУП, различающиеся с гладкой стороны и стороны, обладающей развитой поверхностью.

5. Синтезирован нанокomпозиционный материал NaMn_2O_4 /ИСУП.

6. Показана возможность 100% восстановления ионов бихромата и высокой адсорбции ионов Cr (III) на поверхности ИСУП в нейтральной среде.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Предложен новый метод получения нанокomпозиционного углеродного материала ИСУП в среде расплавленных солей на поверхности расплавленных активных металлов – алюминия, магния и цинка и механизм образования ИСУП.

2. Обосновано использование ИСУП в качестве углеродного адсорбента для очистки вод от ионов тяжелых металлов – Cr (VI) и Mn (VII).

3. Предложен метод синтеза перспективного катодного материала химических источников тока – шпинелей состава NaMn_2O_4 на поверхности ИСУП при температуре 40°C.

Методология и методы исследования

В работе для изучения микроструктуры, химического и фазового состава ИСУП, состоящих из углерода в sp , sp^2 и sp^3 гибридном состоянии, использовали методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Оже – спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР).

Удельную поверхность углеродных наноматериалов – ИСУП и ИСУП – оксидных композитов определяли по методу БЭТ. Термическую стабильность ИСУП исследовали методом синхронного термического анализа, включающего термогравиметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию с одновременным анализом образующихся газов методом масс – спектрометрии. Атомно – абсорбционный метод химического анализа был использован для определения исходного и остаточного количества ионов Cr (VI) и Mn (VII) в водных растворах после взаимодействия с углеродными наноматериалами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ синтеза иерархически структурированных углеродных пленок при взаимодействии глюкозы с расплавленным металлом (Al, Mg, Zn) под слоем расплава состава CsCl – NaCl – KCl.
2. Результаты аттестации микроструктуры, химического и фазового состава иерархически структурированных углеродных пленок.
3. Данные по влиянию термического отжига на микроструктуру, химический и фазовый состав ИСУП.
4. Экспериментальные результаты процессов восстановления ионов бихромата и адсорбции ионов Cr (III) на поверхности ИСУП в нейтральной среде.
5. Экспериментальные результаты процессов восстановления ионов перманганата и адсорбции соединений четырехвалентного марганца на поверхности ИСУП в нейтральной и щелочной среде.
6. Данные по образованию шпинелей состава NaMn_2O_4 на поверхности ИСУП при химическом взаимодействии с водным раствором перманганата натрия в зависимости от температуры, времени взаимодействия и pH среды.

Личный вклад автора состоит в подборе, изучении и анализе литературных данных, в синтезе иерархически структурированных углеродных пленок, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Постановка цели и задач, обсуждение и анализ экспериментальных результатов выполнены совместно с научным руководителем д.х.н. Елшиной Л.А.

Достоверность результатов исследования обеспечена высокой воспроизводимостью экспериментов, использованием комплекса аттестованных высокоточных современных приборов и методов исследования, согласованностью результатов, полученных разными методами, апробацией результатов в высокорейтинговых рецензируемых изданиях, а также сделанными докладами на российских и международных конференциях.

Апробация работы:

Основные результаты работы доложены на следующих всероссийских и международных конференциях: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург 2016 г.),

XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) (Москва, 2018 г.), Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике [Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов] (Екатеринбург, 2017 г.), Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций (Екатеринбург, 2016 г.), XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) (Москва, 2017 г.), Проблемы теоретической и экспериментальной химии (Екатеринбург, 2017 г.), Международный молодежный научный форум «Ломоносов – 2021» (Москва, 2021 г.), Международный молодежный научный форум «Ломоносов – 2022» (Москва, 2022 г.), Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022» (Минск, Республика Беларусь, 2022 г.), BIT's 5th Annual World Congress of Smart Materials (Rome, Italy, 2019 г.), International congress on Advanced materials. Science and Engineering AMSE (Osaka, Japan, 2019 г.), XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2023 г.).

Публикации:

Основные результаты диссертационной работы изложены в 22 публикациях, в том числе 7 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, 7 рекомендуемых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и 15 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура работы:

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, которое содержит сделанные по работе выводы и списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 156 страницах, включая 88 рисунков и 35 таблиц. Библиографический список содержит 187 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования, приведены положения, выносимые на защиту, дана оценка достоверности полученных результатов, сведения об апробации научной работы, приведена информация о личном вкладе автора и структуре диссертационного исследования.

В первой главе приведен литературный обзор с описанием природных форм углерода, который проявляет себя в разных аллотропных модификациях, обладающих разнообразными свойствами. Причина этой особенности углерода заключается в его способности существовать в трех типах гибридизации, а именно sp , sp^2 и sp^3 – карбин (чаоит), графен (графит, фуллерен,

углеродные нанотрубки), алмаз (кубический и гексагональный – лонсдейлит). Аморфные углероды образуют еще один большой класс аллотропных модификаций углерода, они обычно состоит из смеси sp^2 и sp^3 гибридного углерода с небольшими примесями sp гибридного углерода и лишены кристаллической структуры.

Во второй главе приведены основные методы физико-химического анализа и приборы, на которых проводилась аттестация нового углеродного наноматериала, а именно, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Оже-спектроскопии, КР (Раман) – спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света), синхронного термического анализа.

В третьей главе приведен метод синтеза иерархически структурированных углеродных пленок, не связанных с подложкой (“free standing films”), при химическом взаимодействии глюкозы с расплавленными металлами (магний, алюминий и цинк) под слоем расплавленных хлоридов щелочных металлов с атмосферой воздуха над расплавом. Схема синтеза иерархически структурированных углеродных пленок (ИСУП) представлена на рисунке 1.

Взаимодействие жидких металлов с глюкозой под слоем расплавленных хлоридов щелочных металлов протекает по реакциям (1) – (3). Уравнения реакций были записаны с учетом всех образующихся продуктов взаимодействия расплавленных металлов с глюкозой. Величины изменения энергии Гиббса реакций в системе «расплавленный металл-глюкоза» под слоем расплавленных хлоридов щелочных металлов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Величины изменения энергии Гиббса реакций, протекающих в системе «расплавленный металл-глюкоза»

Реакция	ΔG_{700° , кДж/моль	ΔG_{750° , кДж/моль	ΔG_{800° , кДж/моль
$6Mg + C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6C + 6MgO + 6H_2 \uparrow$ (1)	-2604.15	-2558.78	-2499.92
$6Zn + C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6C + 6ZnO + 6H_2 \uparrow$ (2)	-1127.98	-1084.79	-1028.16
$4Al + C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6C + 2Al_2O_3 + 6H_2 \uparrow$ (3)	-2364.51	-2320.5	-2263.07

Структура ИСУП, образованных на разных металлах, а именно, алюминии, цинке и магнии, одинакова. Микрофотографии полученных пленок с линейными размерами от 100 мкм до нескольких мм приведены на рисунке 2. Полученные на всех исследованных металлах эти пленки гладкие – с одной стороны (Рисунок 2в) и обладают сложной кристаллической иерархической структурой – с другой стороны (Рисунок 2б). Кристаллиты расположены в виде непрерывных ступеней с углом между ними, равным 90° . Средний размер кристаллита равен 2 мкм, а глубина составляет порядка 1 мкм. Толщина ИСУП составляет 1 мкм. Проведенный микрорентгеноспектральный анализ гладкой и развитой сторон показал, что обе стороны пленки, синтезированные на алюминии, цинке и магнии, состоят из чистого углерода.



Рисунок 1 – Схема синтеза иерархически структурированной углеродной пленки (ИСУП)

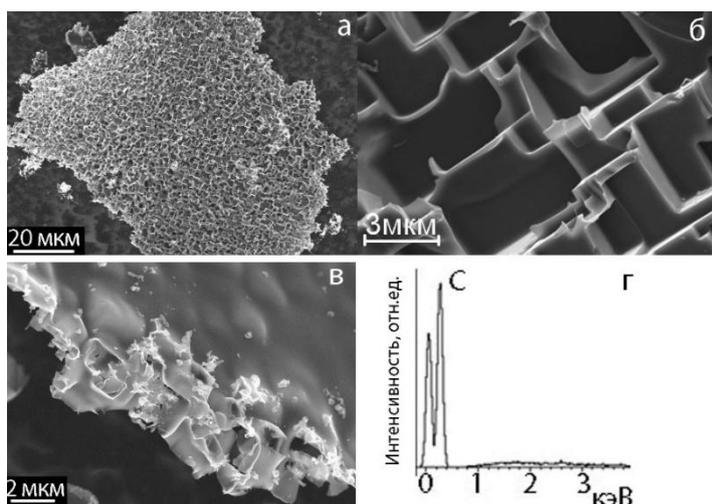


Рисунок 2 – СЭМ изображение: а – общий вид пленки; б – развитая сторона пленки; в – гладкая сторона пленки, г – энергодисперсионный спектр

Удельная поверхность ИСУП, образованных на поверхности цинка, магния и алюминия, определенная после синтеза и промывания в дистиллированной воде, составляет $290 \text{ м}^2/\text{г}$, однако она увеличивается после промывания в разбавленной серной кислоте до $580 \text{ м}^2/\text{г}$, что связано с удалением остаточных количеств наноксидов металлов, образованных при синтезе по реакциям (1) – (3).

Для определения гибридных состояний, в которых находятся углерод в ИСУП, была применена КР спектроскопия. КР спектры ИСУП, синтезированных на всех исследованных металлах, были аналогичны, отличаясь соотношением интенсивностей полос спектра, а значит, и соотношением, различных гибридных состояний углерода.

Гладкой стороне пленки, синтезированной на алюминии, с частично вдавленными квадратными углублениями соответствует спектр, аналогичный спектру многослойного графена: на них имеются достаточно широкая колебательная полоса D (алмаз) на $1332\text{--}1336 \text{ см}^{-1}$, узкая полоса G (графит) на $1593\text{--}1601 \text{ см}^{-1}$, и полосы 2D на 2670 см^{-1} и D+G на 2900 см^{-1} , которые слиты в одну широкую полосу (Рисунок 3а). При разложении на лоренцианы измеренного спектра определяется еще одна колебательная полоса на 1519 см^{-1} и плечо на 1200 см^{-1} .

Полоса 1202 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})$ sp гибридного углерода или α -карбина, а полоса 1519 см^{-1} близка к высокочастотной полосе β -карбина 1521 см^{-1} . На рисунке 3б представлен типичный спектр развитой стороны ИСУП, синтезированной на алюминии, отличный от КР спектра гладкой стороны.

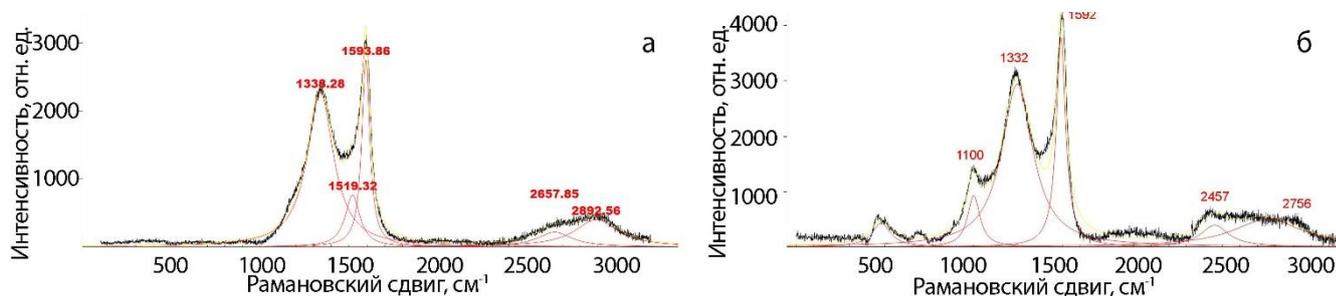


Рисунок 3 – КР спектр ИСУП, синтезированной на алюминии (а)гладкой стороны, (б) развитой стороны ИСУП

Помимо полос D на $1332\text{--}1338\text{ см}^{-1}$ и G на $1590\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, небольшое плечо на $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, соответствующее β -карбину превращается в хорошо выраженный пик, а в дальней области фиксируется полоса D'' кубического алмаза второго порядка на 2457 см^{-1} .

Отношение интенсивностей I_D/I_G при исследовании двумерных углеродных структур в КР спектре является показателем размера кристаллической фазы. Для оценки размера кристаллитов графена применяется формула (4) с использованием интенсивностей полос D и G в их максимумах [4]:

$$L_a = C(\lambda) \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} = 4.4 * 10^{-9}\text{ м} (0.83)^{-1} = 5.0\text{ нм} \quad (4)$$

где I_D и I_G интенсивности полос в максимуме; $C(\lambda)$ константа, зависящая от длины волны. Для данной длины волны лазерного излучения (514 нм) $C(\lambda)=4.4\text{ нм}$. Следовательно, размер кристаллитов графена в ИСУП составляет порядка 5.0 нм .

Край ИСУП тонкий, прозрачный (рисунок 4а), характерные полосы, идентифицированные на спектре тонкого края ИСУП (рисунок 4б), позволяют отнести изучаемую структуру к графену. Из соотношения интенсивностей пиков 2D и G $I_{2D}/I_G=0.61$ следует, что на краю ИСУП образовался двуслойный графен. Соотношение интенсивностей пиков D, характеризующего дефектность углеродной пленки, и G равно $I_D/I_G=0.42$, что свидетельствует о низкой дефектности графена.

Значит, синтезированные пленки иерархически структурированного углерода могут иметь структуру, содержащую фрагменты карбиноподобного цепочечного углерода, многослойного графена и sp^3 гибридного углерода (алмаз, лонсдейлит), т.е. состоять из углерода в $sp/sp^2/sp^3$ гибридном состоянии, при этом прозрачные края пленки состоят из двуслойного графена, который является строительным материалом для образования ИСУП на поверхностях жидких металлических капель в среде расплавленных хлоридов.

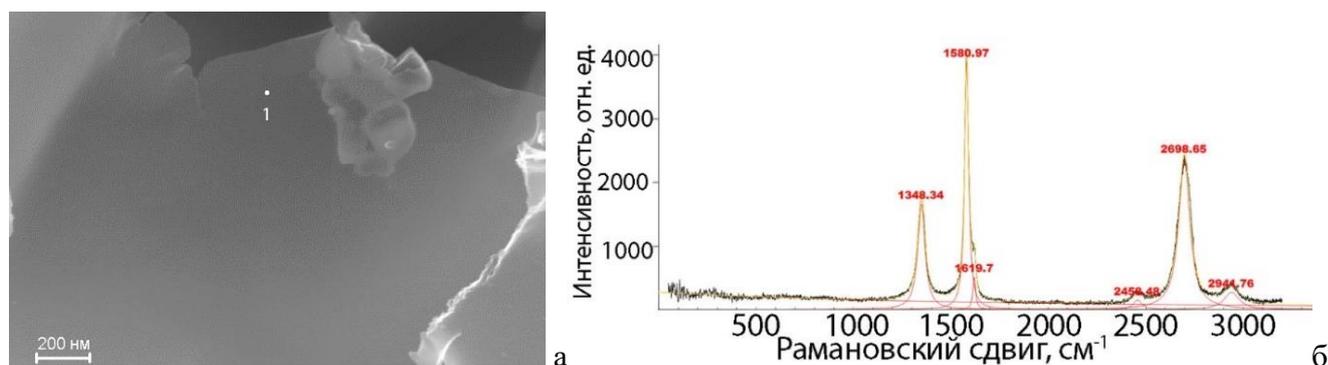


Рисунок 4 – Изображение во вторичных электронах тонкого края ИСУП (а) и КР спектр (б) прозрачного тонкого края ИСУП, синтезированного на алюминии, измеренный в точке 1 на фото

Общий вид обзорных спектров РФЭС (Рисунок 5а) и спектра высокого разрешения углерода C1s ИСУП, полученных на алюминии (ИСУП-Al), магнии (ИСУП-Mg) и цинке (ИСУП-Zn), аналогичен. Существенные отличия наблюдаются только в соотношении углерода в различных гибридизациях в пленке.

По данным, полученным разложением РФЭ спектров высокого разрешения C1s (Рисунок 5б), ИСУП состоят из углерода в sp , sp^2 и sp^3 гибридизированных состояниях. По приведенным в таблице 2 содержаниям различных гибридизированных форм углерода в ИСУП, синтезированных на всех трех металлах, вычисленным из спектра C1s, количество углерода в sp^2 гибридизированном состоянии практически в два раза превышает количество углерода в sp^3 гибридизированном состоянии и в четыре раза больше, чем количество углерода в sp гибридизированном состоянии. Следовательно, в процессе синтеза ИСУП преимущественно реализуется sp^2 гибридизированное π -связанное состояние. Также в спектре содержатся пики углерода, указывающие на существование связей карбонильных и карбоксильных C–O, C=O, O–C=O.

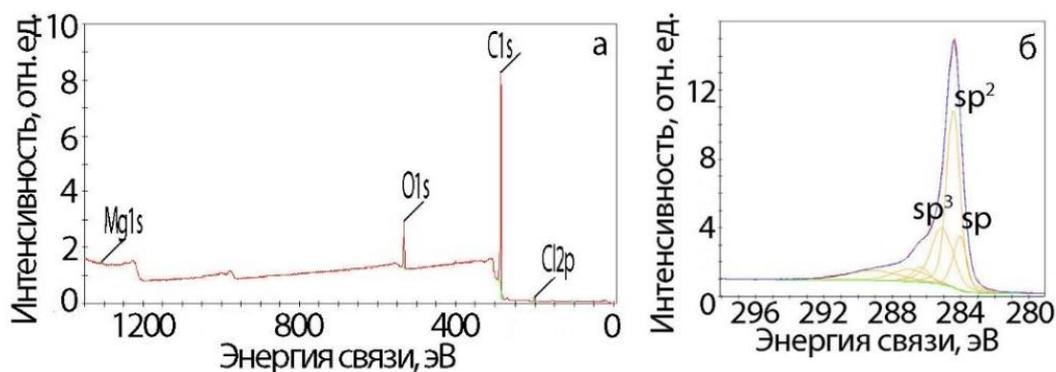


Рисунок 5 – (а) Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр ИСУП, синтезированной на магнии, (б) спектр высокого разрешения C1s ИСУП, синтезированной на магнии

Таблица 2 – Сравнительная оценка спектра высокого разрешения C1s ИСУП, синтезированных на магнии, алюминии и цинке

	ИСУП-Mg, ат.%	ИСУП-Al, ат.%	ИСУП-Zn, ат.%
C1s sp	11.7	10.41	9.59
C1s sp ²	38.9	37.71	32.74
C1s sp ³	20.7	12.91	12.32
C1s C=O	4.2	15.55	11.10
C1s C-O	6.9	10.42	9.82
C1s C-OOH	8.3	10.41	7.8

Посредством просвечивающей электронной микроскопии было исследовано строение углеродной пленки ИСУП при продвижении от края к центру (Рисунок 6).

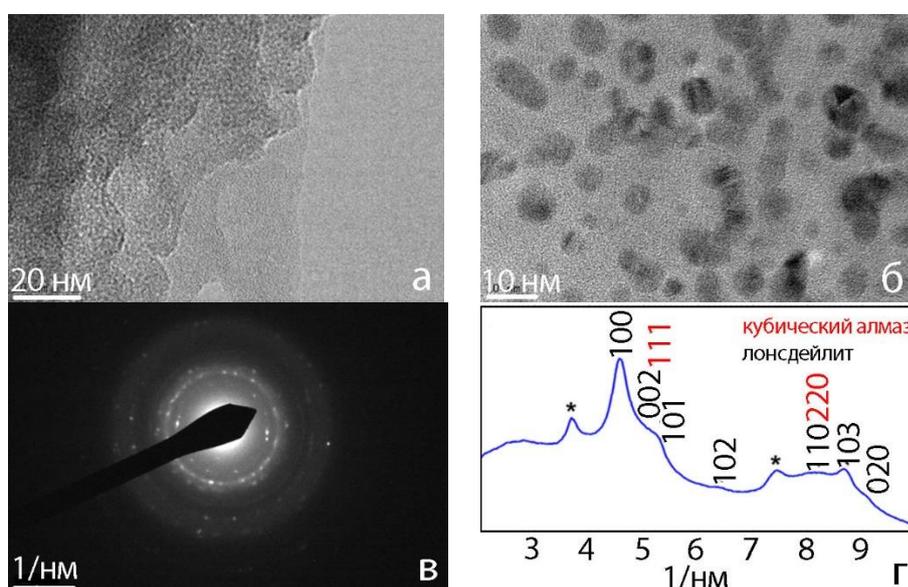


Рисунок 6 – ПЭМ изображение ИСУП-Zn (а,б), SAED (в), дифрактограмма ИСУП-Zn (г).

Край ИСУП-Zn тонкий, прозрачный (Рисунок 6а), при продвижении от края пленки к центральным частям в ней становятся заметны включения черного цвета, что является следствием рассеяния от кристаллических плоскостей, которое вносит дифракционный контраст (рисунок 6б) и указывает на образование кристаллической фазы размером от 5 до 10 нм. В соответствии с проведенными исследованиями дифракционной картины на отдельных кристаллах (SAED) они представляют собой наноалмазную фазу с преобладанием фазы лонсдейлита – гексагонального алмаза и кубического алмаза.

На рисунке 7 представлены ПЭМ изображение высокого разрешения черного включения ИСУП-Al и дифракционную картину включения. Как видно из расшифровки дифрактограммы в таблице 3, углерод в составе даже одной отдельно взятой частицы ИСУП состоит из трех разных аллотропных модификаций углерода – графита (sp²), чаолита или карбина (sp), и кубического алмаза (sp³). Размеры отдельных включений в ИСУП, синтезированной на алюминии, больше, чем в синтезированной на цинке и составляет 5 – 20 нм.

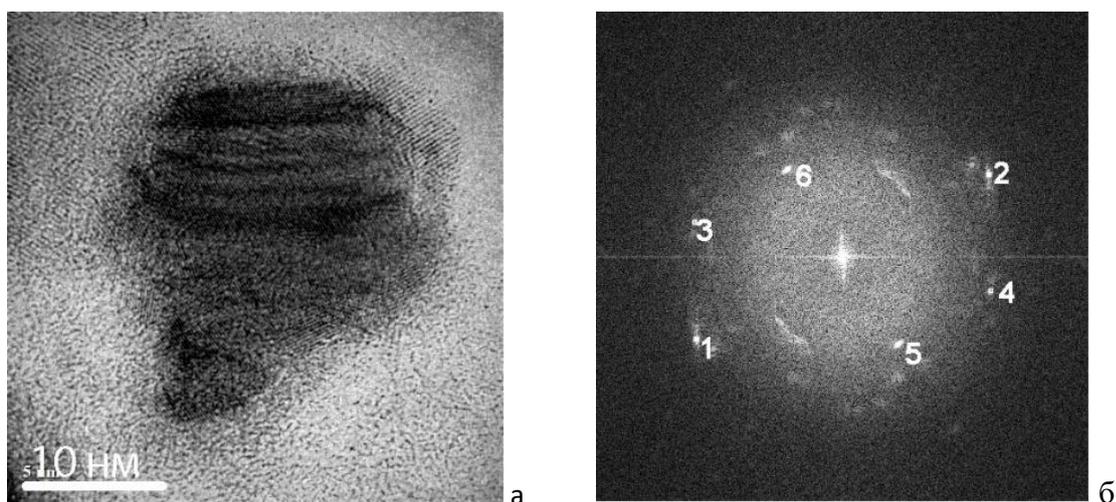


Рисунок 7 – ТЕМ изображение высокого разрешения черного включения ИСУП, синтезированной на алюминии (ИСУП-Al) (а) и SAED включения (б)

Таблица 3 – Результаты индексирования SAED-структур различных углеродных наноструктур в черном включении ИСУП-Al (номера точек соответствуют номерам на рисунке 7б)

	d-расстояние (нм)	Рекомендуемая позиция (1/нм)	Градусы к точке l	Градусы к оси x	Амплитуда	Предполагаемая фаза
1	0.2005	4.988	0.00	-150.34	5327562.00	Куб. алмаз
2	0.2003	4.992	179.80	29.45	5327562.00	Куб. алмаз
3	0.2220	4.505	42.84	166.82	1547674.68	Чаоит (карбин)
4	0.2213	4.518	137.21	-13.13	1680534.20	Чаоит (карбин)
5	0.3224	3.101	92.28	-58.07	3642985.77	Графит
6	0.3248	3.079	87.83	121.82	3642985.77	Графит

Оксидные продукты реакции взаимодействия расплавленных металлов с глюкозой под слоем расплавленных солей представляют собой частицы наноксидов соответствующих металлов с размером кристаллитов не более 50 нм (Рисунок 8).

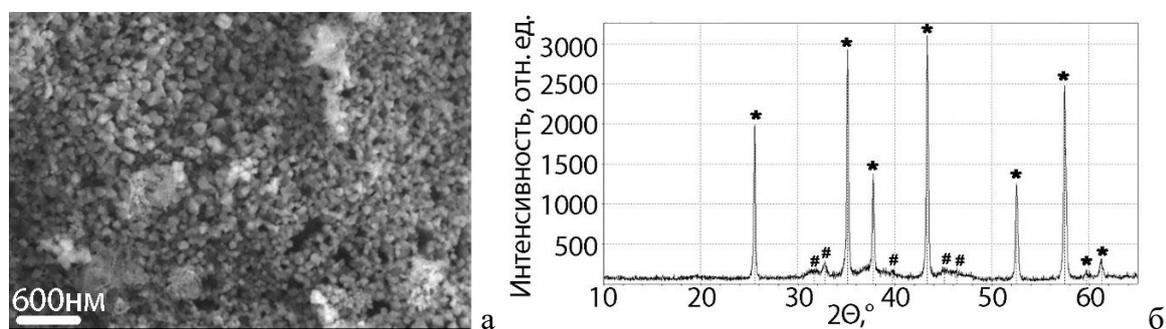


Рисунок 8 – Микрофотография во вторичном электронном излучении (а) и рентгенограмма (б) порошка продукта взаимодействия алюминия с глюкозой после отмывания в воде и последующего отжига при 500°C: * - α - Al_2O_3 , # - γ - Al_2O_3

В главе 4 представлен механизм образования иерархически структурированной ИСУП.

При нагревании до 500–700°C без доступа воздуха глюкоза подвергается пиролизу с выделением газообразных предельных углеводородов, в основном, метана, газообразного водорода и водяного пара. Водяной пар взаимодействует с поверхностью жидкого металла с образованием соответствующих оксидов металлов и выделением газообразного атомарного водорода. При этом на поверхности жидкой металлической капли не образуется слой оксида, нанодисперсные частицы оксида распределяются в объеме солевого расплава.

Так как при пиролизе глюкозы под слоем расплавленных хлоридов выделяется метан и водород, вероятно, формирование ИСУП происходит аналогично методу химического осаждения из газовой фазы. Активация газовой фазы создает высокую концентрацию активных углеродсодержащих частиц, которые, сталкиваясь с поверхностью нагретой подложки, распадаются с образованием атомов углерода. Атомарный водород при этом преимущественно стравливает формы аморфного углерода. При осаждении атома углерода из теплового потока с подавляющим преимуществом происходит sp^2 гибридизация электронных орбиталей.

По-видимому, неизоморфный рост углеродной пленки происходит на межфазной границе «расплавленный металл-расплавленная соль». Поэтому пленка, обращенная к поверхности металлического расплава, на которой происходит рост, остается гладкой, а пленка, нарастающая на межфазной границе «расплавленная соль-воздух», при постоянном выделении газообразного водорода формируется как наноалмазная со сложной структурной иерархией.

Теоретически показано [5], что 2 – 6 слойные пленки графена с адсорбированными адатомами водорода на внутренних поверхностях могут образовывать алмазные пленки без активационного барьера, что подтверждено и экспериментальными данными.

При взаимодействии глюкозы с жидкими металлами первоначально на поверхности хлоридного расплава происходит образование двуслойного графена (Рисунок 4). После чего при дальнейшем увеличении содержания углерода и одновременном гидрировании его атомарным водородом происходящее присоединение водорода к атомам внешних слоев графена приводит к изменению их типа гибридизации с плоской (sp) и (sp^2) на тетраэдрическую (sp^3).

Возможность данного химически индуцированного перехода была изучена моделированием превращения многослойных графитовых кластеров в кластеры алмаза, имеющие поверхность (111). Была получена зависимость давления перехода графена в алмаз от среднего радиуса кластера (5) [5]:

$$P(R) = -393.4 \cdot R^{-1} + 3286.6 \cdot R^{-2} - 17899 \cdot R^{-3} + 4.76 \quad (5)$$

Активационный барьер перехода графитового кластера в алмазный будет иметь место только для кластеров больше 14 нм, в то время как меньшие частицы могут быть получены посредством химической функционализацией графеносодержащих материалов без использования высоких давлений.

Так как экспериментально обнаружено, что средний размер графенового кластера в нашей системе равен 5 нм и средний диаметр алмазных кристаллов составляет 5 – 20 нм, можно сделать вывод, что образование наноалмазно-графеновых пленок осуществимо в диапазоне температур 700 – 750 °С без применения повышенного давления.

В главе 5 изучено влияние отжига на электронное состояние, морфологию и термические свойства иерархически структурированных углеродных пленок, образованных в солевых расплавах на поверхности жидкого магния.

По данным СЭМ при отжиге ИСУП происходит изменение морфологии углеродной пленки (Рисунок 9а–в). При повышении температуры отжига до 450°С заметно уплощение и увеличение удельной поверхности углеродной пленки. Дальнейшее повышение температуры отжига до 500°С на воздухе приводит к разрушению иерархической структуры углеродных пленок, в них остаются только отдельные «ребра жесткости» с увеличением площади поверхности образца – до 761 м²/г.

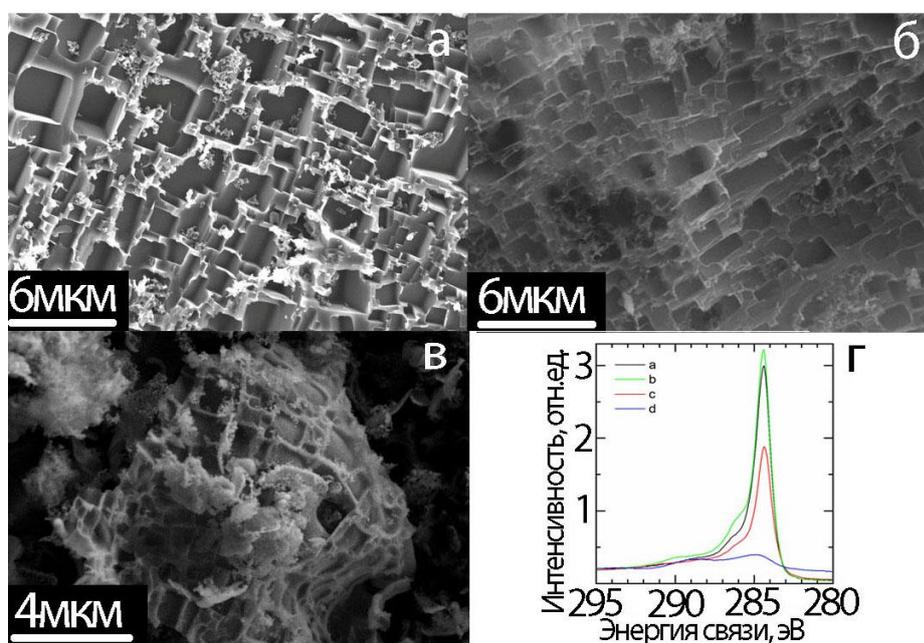


Рисунок 9 – Изображение во вторичных электронах ИСУП после отжига на воздухе при: а – 350°С; б – 450°С; в – 500°С; г- РФЭ спектры высокого разрешения 1s C: а – исходный ИСУП; б- ИСУП 350; с – ИСУП 450; d - ИСУП 500

Вид РФЭ спектров ИСУП, отожженных при температурах вплоть до 450°С (рисунок 9г), аналогичен спектру исходного ИСУП. На всех спектрах имеются пики sp , sp^2 и sp^3 гибридного углерода.

Таблица 4 – Полуколичественная оценка спектра РФЭС высокого разрешения 1s C ИСУП после отжига на воздухе (атомные %)

	Положение пика, эВ	ИСУП	ИСУП 350	ИСУП 450	ИСУП 500
C карбид	281.7				1.3
C sp	283.9	11.7	23.4	11.4	6.2
C sp^2	284.5	38.9	27.0	33.1	2.5
C sp^3	285.3	20.7	12.8	7.0	5.1
C–O	286.2	4.2	9.6	5.7	3.7
C=O	287.4	6.9	5.1	7.2	5.8
O –C=O	289.1	8.3	11.4	9.9	7.9

По данным РФЭС (таблица 4) при отжиге ИСУП резко уменьшается доля sp^3 гибридного углерода. При отжиге до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается доля sp углерода, она становится в 2 раза больше доли sp^3 гибридного углерода. При 1 ч отжиге при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит полное разрушение структуры иерархически структурированной пленки по данным СЭМ (рисунок 9в) и по данным фотоэлектронной спектроскопии (Рисунок 9г), так как на спектре высокого разрешения углерода наблюдается существенное изменение формы спектра $C1s$, уменьшение на порядок величины истинных интенсивностей линий в спектре углерода.

В главе 6 проведено исследование восстановительных свойств ИСУП, синтезированной на магнии, по отношению к ионам хрома (VI) в нейтральной водной среде.

Восстановительные и сорбционные свойства ИСУП изучали в статическом режиме при комнатной температуре. В качестве модельных были приготовлены растворы $K_2Cr_2O_7$ с $pH=7$, к которым добавляли навески ИСУП.

Показано, что восстановление ионов шестивалентного хрома на поверхности ИСУП в зависимости от массы навески ИСУП происходит за секунды на 100%, цвет раствора при этом изменяется на зеленый (Рисунок 10) и не происходит образование и выпадение осадка ни в растворе, ни на поверхности ИСУП (Рисунок 11), следовательно, ионы трехвалентного хрома Cr^{3+} существует в растворе в виде стабильных аквакомплексов.



Рисунок 10 – Оптическая фотография бюкса с ИСУП через 0.1 сек после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$ в нейтральной среде

По данным микрорентгеноспектрального анализа на развитой стороне ИСУП содержится до 18 мас. % хрома, в то время как на гладкой стороне хром обнаружен не был.

Были проведены эксперименты по определению степени восстановления и адсорбции в зависимости от концентрации растворов и массы навески ИСУП. По конечной (C_f) и начальной (C_i) концентрации ионов степень восстановления (R) примесей в воде по формуле (6):

$$R = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100\%, \quad (6).$$

Количество адсорбированных ионов рассчитывали по разнице их содержания в растворах до и после сорбции. Величину адсорбции (мг / г) рассчитывали по формуле (7):

$$a = \frac{c_i - c_f}{m} \times V, \quad (7),$$

где C_f – конечная и C_i – начальная концентрации ионов хрома, m – масса сорбента, г; V – объем анализируемого раствора, мл.

Адсорбционная способность композита ИСУП высока и, в зависимости от концентрации исходного бихромата, достигает 111 мг/г (Рисунок 12), что намного выше, чем у большинства углеродных волокон, углеродных наноматериалов и оксидных сорбентов, которые используются в качестве адсорбентов в настоящее время.

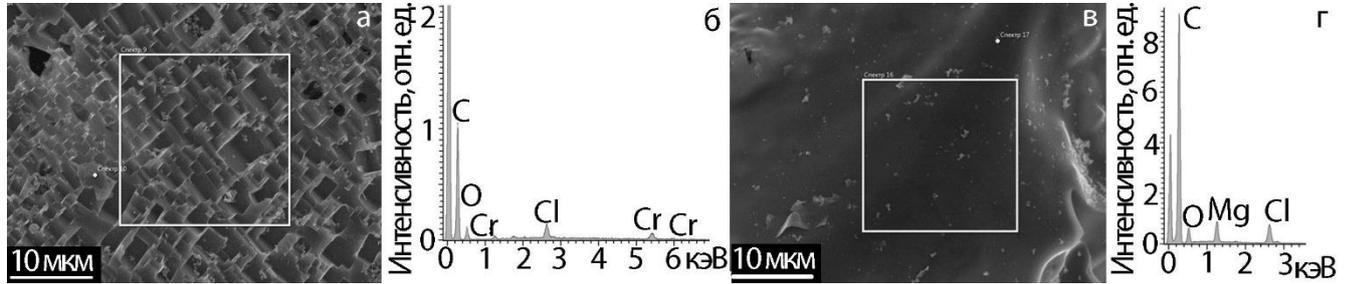


Рисунок 11 – Изображения во вторичных электронах (а, в) и рентгеновские энергодисперсионные (б, г) спектры развитой (а, б) и гладкой (в, г) сторон ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$

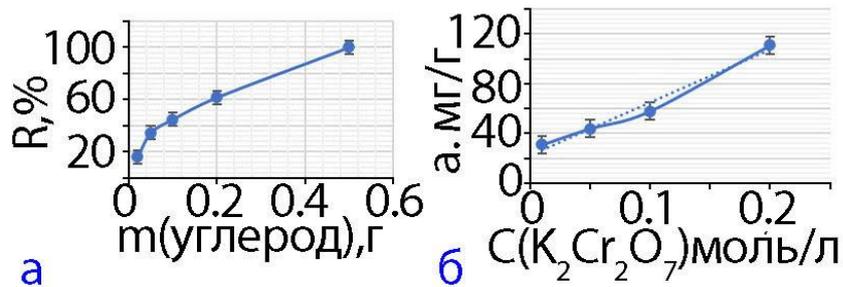


Рисунок 12 – Зависимость восстановительной (а) активности с использованием различных навесок ИСУП, и сорбционной активности ИСУП с различными концентрациями $Cr_2O_7^{2-}$ в линейных (б)

Углерод окисляется с образованием большого количества карбонильных (до 26%) и карбоксильных групп (до 6%) (Рисунок 13а) по данным РФЭС. При этом доля sp гибридного углерода остается постоянной, доля sp^2 гибридного углерода уменьшается с 39 % до 20%, доля sp^3 гибридного углерода уменьшается с 20 до 14% (Таблица 5).

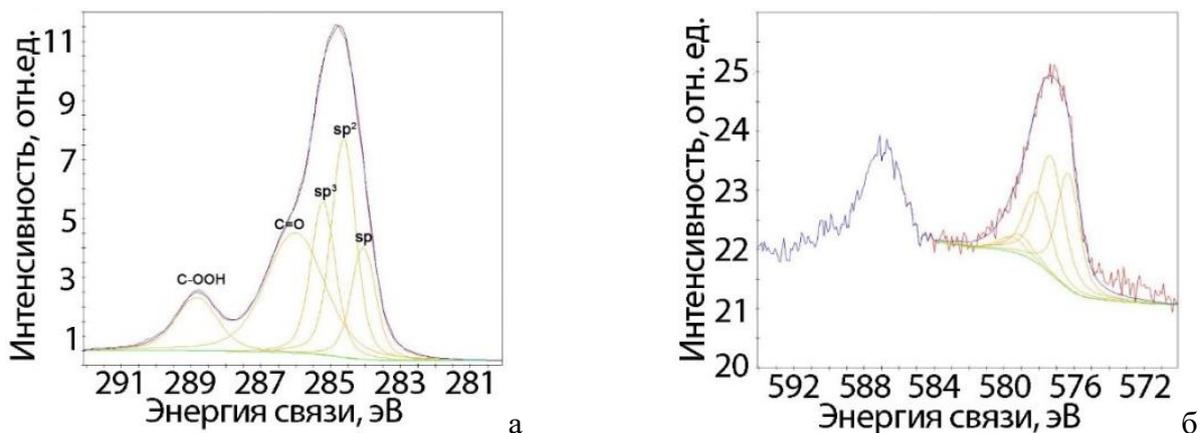


Рисунок 13 – РФЭ спектры высокого разрешения углерода C1s (а) и хрома Cr2p (в) ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$

Деконволюция (разложение) спектра Cr2p (Рисунок 13б) показывает только наличие пиков энергии Cr (III), что подтверждает полное восстановление ионов шестивалентного хрома до трехвалентного состояния в нейтральной среде.

Таблица 5 – Элементный состав и количественная оценка спектра РФЭС высокого разрешения 1s C ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
C1s sp	284.06	38091.12	0.83	10.14
C1s sp ²	284.63	74309.57	0.83	19.8
C1s sp ³	285.22	52099.12	0.83	13.89
C1s C=O	286.01	40859.8	1.98	25.93
C1s C-OОН	288.84	18018.04	1.42	8.21
Cr2p3 Cr(III)	576.34	1943.82	1.5	0.16
Cr2p3 Cr(III)	577.35	1982.69	1.8	0.2
Cr2p3 Cr(III)	578.13	1185.25	1.8	0.12

В главе 7 исследовано восстановление ионов марганца (VII) и избирательное осаждение нанокристаллов натрий-марганцевой шпинели на поверхности иерархически структурированных углеродных пленок в водных растворах перманганата натрия в широком диапазоне концентраций и pH – от 1 до 14 при температурах 20–80°C в статическом режиме.

При взаимодействии ионов MnO_4^- с ИСУП, возможно протекание окислительно-восстановительных реакций с восстановлением ионов семивалентного марганца до Mn (II), Mn(IV), Mn (VI) в зависимости от pH среды, в том числе, с образованием малорастворимых осадков – диоксида марганца либо марганцевой шпинели.

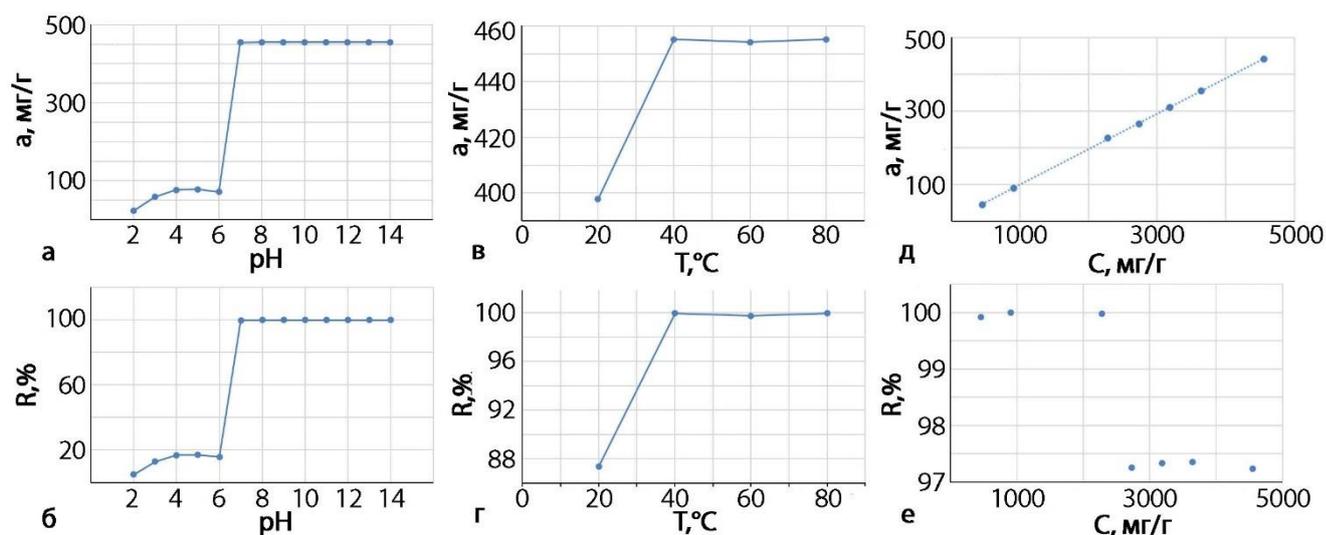


Рисунок 14 – Адсорбционная емкость углеродной пленки ИСУП (а, мг/г) и степень восстановления ионов MnO_4^- после взаимодействия ИСУП с раствором перманганата натрия в зависимости от pH (а, б), температуры (в, г) и концентрации перманганата натрия (д, е)

Восстановление и адсорбция по отношению к ионам перманганата, определенные по формулам (6) и (7), происходят пропорционально концентрации его в водном растворе (Рисунок 14 д и г). Вплоть до концентрации 0.05 М NaMnO_4 имеет место стопроцентное восстановление перманганат-ионов и осаждение продукта восстановления на поверхности ИСУП. Адсорбционная емкость ИСУП велика и составляет порядка 450 мг/г адсорбента (Рисунок 14 д).

При нейтральной и щелочной рН от 7 до 14 наблюдается 100% восстановление и адсорбция ионов марганца на поверхности ИСУП (Рисунок 14б). Повышение температуры взаимодействия ИСУП от 20 до 40°C приводит к увеличению восстановления и адсорбции ионов марганца с 87 до 100%.

При восстановлении ионов перманганата на развитой поверхности ИСУП происходит формирование многочисленных кристаллов натрий-марганцевой шпинели длиной до 100 нм и толщиной до 10 нм, в то время как на гладкой стороне пленки образуются только единичные кристаллы (Рисунок 15).

То есть, ИСУП проявляет различия не только визуально (гладкая и развитая стороны) и по соотношению различных гибридизаций углерода в них, но и по реакционной способности разных сторон несмотря на то, что химический состав гладкой и развитой сторон одинаков – они состоят из одного и того же химического элемента – 100% углерода.

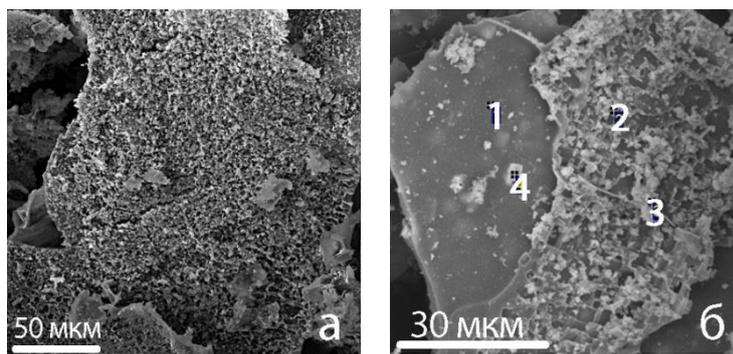


Рисунок 15 – Микрофотографии ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия при рН7 за 2 ч при 20°C: а – общий вид; б – электронная фотография пленки с развитой и гладкой сторон, в - таблица содержания элементов (мас. %) в различных точках пленки

Спектр	С	О	Na	Mn	в
1	58.26	27.50	0.59	13.78	
2	35.18	37.45	0.68	26.78	
3	15.73	31.96	1.02	51.25	
4	30.60	33.51	0.76	34.58	

Продукт взаимодействия ИСУП с 0.01 М раствором NaMnO_4 при рН 7 был высушен и отожжен в течение 4 ч при температуре 800°C для удаления углерода. Полученная рентгеновская дифрактограмма (Рисунок 16) полностью соответствует образованию шпинели состава NaMn_2O_4 с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ с характеристическими пиками 18.03° (111), 36.12° (311), 38.10° (222), 44.46° (400), 58.57° (511) и 64.69° (440).

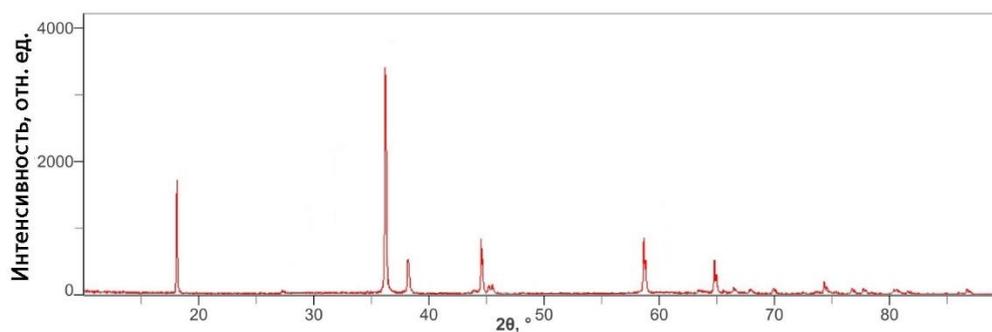


Рисунок 16 – Рентгеновская дифрактограмма продукта взаимодействия ИСУП с 0.01 М раствором NaMnO_4 при pH 7 после отжига при температуре 800°C на воздухе в течение 4 часов

На КР спектрах (Рисунок 17а), снятых на развитой и гладкой сторонах ИСУП после взаимодействия с раствором NaMnO_4 , помимо определяемых на всех углеродных наноматериалах полос D и G имеется полоса на $\sim 630\text{--}640\text{ см}^{-1}$, на гладкой стороне эта полоса практически не определена, в то время как на развитой стороне она является доминирующей. Доминирующая полоса на 630 см^{-1} возникает из-за симметричных скручивающих вибраций связи Mn–O в октаэдрах MnO_6 (мода A_{1g}) [6] и характеризует образование шпинели NaMn_2O_4 .

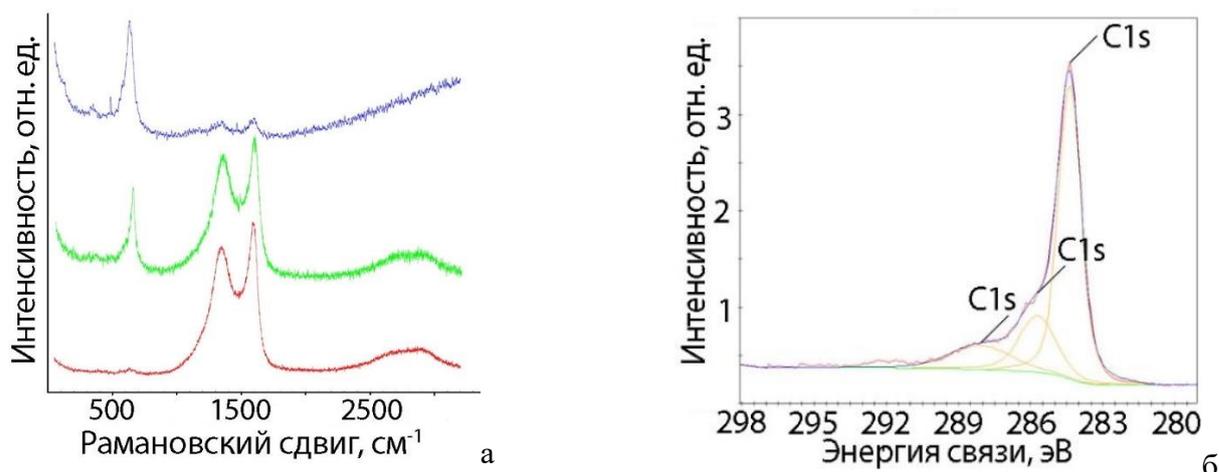


Рисунок 17 – а – КР спектры ИСУП после взаимодействия с 0.01% раствором NaMnO_4 при температуре 20°C при pH7: красная – гладкая сторона, зеленая – развитая сторона пленки с кристаллами, синяя – спектр места скопления кристаллов; б – спектр высокого разрешения C1s ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия при pH 14

Таким образом, методами КР спектроскопии и рентгенофазового анализа было доказано, что продуктом взаимодействия ИСУП с раствором перманганата натрия является шпинель состава NaMn_2O_4 .

В спектре углерода высокого разрешения C1s (Рисунок 17б) исчезает пик с энергией связи на 284 эВ, что говорит о полном расходовании карбинового углерода. Значит, sp углерод является самым активным и непосредственно участвует в процессе восстановления перманганат-ионов и адсорбции кристаллов натрий-марганцевой шпинели на поверхности ИСУП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика синтеза нового нанокристаллического материала посредством взаимодействия D-глюкозы с жидкими активными металлами (Mg, Al, Zn) в расплавленной эвтектике CsCl – KCl – NaCl при температуре 750°C, в результате которого образуются диспергированные в расплаве пленки (free standing films), состоящие из 100% углерода, толщиной до 1 мкм, длиной и шириной до нескольких миллиметров с удельной поверхностью до 590 м²/г и оксиды соответствующих металлов с размером кристаллитов не более 50 нм.

2. С помощью комплекса методов физико-химического анализа установлено, что сформированные пленки имеют сложную иерархическую структуру и состоят из углерода в sp, sp², и sp³ гибридных состояниях, которые соответствуют β-карбину, графену и кубическому (либо гексагональному) алмазу, соответственно. Одна сторона пленок гладкая, другая обладает развитой поверхностью, на которой кристаллиты алмазов расположены в виде непрерывных ступеней с углом между ними, равным 90°.

3. Количественные соотношения аллотропных форм углерода на двух сторонах пленок различны: гладкая сторона преимущественно состоит из sp² гибридного углерода, а в развитой стороне значительно увеличено содержание алмазной и карбиновой фазы. Размер кристаллитов sp² углерода был оценен как 5 нм по соотношению характеристических полос КР спектра.

4. Соотношение разных гибридных форм углерода определяется активностью металла, использованного при синтезе пленки. В ряду Zn – Al – Mg доля карбина остается практически постоянной, а доля нанокристаллического алмаза размером 5-20 нм растет и зависит от количества образующегося при взаимодействии расплавленного металла с глюкозой атомарного водорода, которое максимально для наиболее активного металла – магния.

5. Предложен механизм образования иерархически структурированной карбин – графен – нанокристаллической пленки. При взаимодействии глюкозы первоначально на поверхности жидкой металлической капли под слоем расплавленных солей образуется двуслойный графен, что было показано средствами СЭМ и КР спектроскопии. В ходе дальнейшего роста пленки происходит гидрирование графена атомарным водородом, который присоединяется к атомам внешних слоев графена, что приводит к изменению их типа гибридизации с плоской (sp²) на тетраэдрическую (sp³).

6. Методами синхронного термического анализа и РФЭС установлено, что отжиг ИСУП на воздухе при температуре до 450°C приводит к уменьшению содержания sp³ углерода от 20.7 ат. % до 7 ат. % и увеличению содержания sp гибридного углерода с 11 ат. % до 23 ат. %, при этом температура полного сгорания ИСУП увеличивается от 600°C при наличии 11 ат. % карбина до 660°C для пленки, содержащей 23 ат. % sp углерода.

7. Изучен процесс одновременного восстановления и адсорбции ионов бихромата на поверхности ИСУП в нейтральной среде. Восстановление хрома в 0.1 М растворе $K_2Cr_2O_7$ происходит на 100%, ионы Cr (III) сорбируются только на развитой стороне пленки в количестве 111 мг/г углерода, что в 50 раз выше, чем у графена и в 100 раз выше, чем у оксида графена в нейтральной среде.

8. Установлено, что синтезированные ИСУП при 100% восстановительной способности перманганат-ионов в нейтральной среде показали высокую адсорбционную емкость, которая составляет более 450 мг ионов перманганата/г ИСУП, что в 1.5 больше адсорбционной емкости термически восстановленного оксида графена и в 5 раз больше, чем у коммерческого графена.

9. В результате химического взаимодействия с раствором перманганата натрия в нейтральной и щелочной среде на развитой стороне иерархически структурированной углеродной пленки формируются нанокристаллы натрий-марганцевой шпинели размерами до 100×100 нм и толщиной до 10 нм, являющейся перспективным катодным материалом химических источников тока.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В данной работе основное внимание было сосредоточено на создании нового метода синтеза углеродных наноматериалов иерархически структурированных углеродных пленок при взаимодействии глюкозы с расплавленными активными металлами (алюминием, магнием и цинком) в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов, всесторонней аттестации состава и структуры полученных пленок, а также исследовании термической стойкости и восстановительной и адсорбционной способности ИСУП по отношению к поливалентным катионам – хрома и марганца.

Дальнейшее развитие направления настоящей диссертационной работы будет связано с исследованием синтеза углеродных наноматериалов в расплавленных солях с использованием других углеродных прекурсоров, таких как полисахара, органические кислоты, аминокислоты, возможностью управления структурой и составом углеродных наноматериалов, в том числе допированием азотом, а также продолжением исследования адсорбции катионов тяжелых металлов (никеля, меди, цинка) поверхностью ИСУП, в том числе созданием эффективных углеродных фильтров, и исследованием электрохимической активности композиционного наноматериала «ИСУП-натриевая шпинель» в качестве катодного материала химических источников тока.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yolshina L.A. Diamond synthesis in aluminum matrix in molten alkali-halide at ambient pressure/ L.A.Yolshina, R.V.Muradymov, E.G.Vovkotrub, S.V.Smirnov // *Diamond & Related Materials* –2015 – V.55 – P.1–11
2. Елшина Л.А. Электрохимический синтез графена в расплавленных солях / Л.А.Елшина, В.А. Елшина // *Расплавы* – 2020 –№6 – С. 578–588
3. Yolshina L.A. A novel electrochemical method for the synthesis of boron doped graphene in the molten salt electrolyte / L.A. Yolshina, E.G. Vovkotrub, V.A. Yolshina, A.M. Murzakaev // *Synthetic Metals* – 2015. – V.205 – P. 85–91
4. Sharma R. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy / R. Sharma, N. Chadha, P. Saini // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2017. – V. 55 – P. 625–629.
5. Antipina L. Yu. Converting Chemically Functionalized Few-Layer Graphene to Diamond Films: A Computational Study / L. Yu. Antipina, P. B. Sorokin // *J. Phys. Chem. C* – 2015. – V. 119. – P. 2828–2836.
6. Taddesse P. Investigation of structural, vibrational spectroscopic and properties study of LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ cathode materials / P. Taddesse, H. Gebrekiros, G. Semu, M. Duressa, Y. C. Chemed, N. Murali, K. Vijaya Babu // *Results in Materials*. – 2021. – V. 12, № 100224.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Yolshina, V.A. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films / V.A. Yolshina (**V.A. Dorogova**), L.A. Yolshina, V.A. Elterman, E.G. Vovkotrub, A.A. Shatunova, V.I. Pryakhina, N.A. Khlebnikov, N.V. Tarakina // *Materials and Design*. –2017. – №135. – P. 343–352. 0.5 п.л. / 0.2 п.л. (Scopus, Web of Science).
2. Elshina, L.A. Synthesis of a Nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powder in Molten Halides in the Temperature Range 700–800°C / L.A. Elshina, V.A. Elshina (**V.A. Dorogova**) // *Russian Metallurgy (Metally)*. –2020. – № 2. – P. 138–141. 0.2 п.л. / 0.1 п.л. (Scopus, Web of Science).
3. Yolshina, V.A. SEM and XPS Study of Cr^{6+} Removal from Wastewater via Reduction and Adsorption by Hierarchically Structured Carbon Composite in Neutral Media / V.A. Yolshina (**V.A. Dorogova**), L.A. Yolshina, V.I. Pryakhina // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2021. – №31(8). – P. 3624–3635. 0.65 п.л./0.3 п.л. (Scopus, Web of Science).
4. Yolshina, L.A. Study of thermal stability of hierarchical structured carbon composite flakes / L.A. Yolshina, V.A. Yolshina (V.A. Dorogova), S.V. Pershina, V.I. Pryakhina // *Diamond and Related Materials*. – 2021. – № 119. –108556. 0.5 п.л./ 0.2 п.л. (Scopus, Web of Science).
5. Dorogova, V.A. Synthesis of Hybrid Carbon Nanocomposites with Potassium Spinel KMn_2O_4 at Low Temperatures in a Neutral Medium / **V.A. Dorogova**, L.A. Yolshina // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2022. – № 8. – P. 919–926. 0.4 п.л./ 0.1 п.л. (Scopus, Web of Science).
6. Dorogova, V. A. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Reduction and Adsorption Capacities of Carbon Nanomaterials Using the Formation of Mn (VII) Ions / **V. A. Dorogova**, L. A. Elshina, V. I. Pryakhina // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2023. – № 8. – P. 1112–1121. 0.5 п.л./ 0.2 п.л. (Scopus, Web of Science).

7. Dorogova, V. A. Reduction of MnO_4^- ions and selective deposition of sodium-manganese spinel nanocrystals on the surface of hierarchically structured carbon films in aqueous solutions / **V.A. Dorogova**, L.A.Yolshina, V.I. Pryakhina, E.G. Vovkotrub // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2024. – № 8. – P. 3527–3546. 1.16 п.л./0.5 п.л. (Scopus, Web of Science).

Тезисы

1. Елшина В.А. Синтез цинк-графеновых композитов, их аттестация и коррозионно-электрохимическое поведение/ В.А. Елшина (**В. А. Дорогова**) // Сборник трудов. XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". – Москва, Россия. – 2017. – С. 29-31. 0.0575 п.л.
2. Елшина В.А. Синтез иерархически-структурированной графен-наноалмазной пленки в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов / В.А. Елшина (**В. А. Дорогова**) // Сборник трудов. XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". – Москва, Россия. – 2018. – С. 198-199. 0.0575 п.л.
3. Елшина Л.А. Иерархически-структурированный графен-наноалмазный композит / Л.А. Елшина, Р.В. Мурадымов, В.А. Елшина (**В. А. Дорогова**), Э.Г. Вовкотруб, А.А. Шатунова, В.И. Пряхина, Д.В. Пелегов, В.Я. Шур // Сборник материалов. Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. – Екатеринбург, Россия. – 2016. – С. 155. 0.0575 п.л.
4. Елшина Л.А. Синтез новых цинк-графеновых композитных материалов/ Л.А. Елшина, В.А. Елшина (**В. А. Дорогова**), А.А. Шатунова // Сборник материалов. Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. – Екатеринбург, Россия. – 2016. – С. 155. 0.0575 п.л.
5. Елшина Л.А. Синтез в солевом расплаве иерархически упорядоченной пленки наноалмаз-графен/ Л.А. Елшина, Р.В. Мурадымов, В.А. Елшина (**В. А. Дорогова**), Э.Г. Вовкотруб, А.А. Шатунова, В.И. Пряхина, П.С. Зеленовский, Б.Н. Слаутин, Д.В. Пелегов, В.Я. Шур, Н.А. Хлебников // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. – Екатеринбург, Россия. – 2016. – С. 280. 0.0575 п.л.
6. Елшина Л.А. Механизм формирования 2D и 3D углеродных материалов в расплавленной металлической матрице под слоем солевого расплава/ Л.А. Елшина, Р.В. Мурадымов, В.А. Елшина (**В. А. Дорогова**), В.А. Эльтерман, А.Г. Квашничев, Э.Г. Вовкотруб // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. – Екатеринбург, Россия. – 2016. – С. 70. 0.0575 п.л.
7. Елшина Л.А. Синтез новых катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов/ Л.А. Елшина, Р.В. Мурадымов, В.А. Елшина (**В. А. Дорогова**), Г.В. Нечаев, Б.Н. Слаутин, В.И. Пряхина, Д.В. Пелегов, П.С. Зеленовский, В.Я. Шур // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии Тезисы докладов в 5 томах. Уральское отделение Российской академии наук. – Екатеринбург, Россия. – 2016. – С. 361, 0.0575 п.л.
8. Дорогова В.А. Синтез гибридных нанокompозитов углерод-шпинель KMn_2O_4 / **В.А. Дорогова** // Сборник материалов. Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2022»

- Москва Функциональные материалы и наноматериалы III (аспиранты и молодые ученые). – Москва, Россия. –2022. – С. 17. 0.0575 п.л.
9. Елшина В.А. Исследование термической стабильности иерархически структурированного углеродного композита/ В.А.Елшина (**В. А. Дорогова**) // Сборник материалов. Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021» Функциональные материалы III (аспиранты) – Москва, Россия. –2021. – С. 17. 0.0575 п.л.
 10. Дорогова В.А. Синтез гибридного нанокompозита «иерархически- структурированные углеродные пленки – натрий-марганцевая шпинель /**В.А. Дорогова**, Л.А. Елшина, Э.Г. Вовкотруб// Сборник материалов XIX. Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. – Екатеринбург. – 2023. – С. 320-323. 0.23 п.л.
 11. Дорогова В.А. Синтез функциональных нанокompозитов на основе структурированного с калиевой шпинелью KMn_2O_4 в нейтральной среде / **В.А. Дорогова** // Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022». – Минск, Белорусия. – 2022. – С.444-447. 0.23 п.л.
 12. Yolshina L. A. Novel graphene-based carbon materials/ L. A. Yolshina, R. V.Muradymov V. A.Yolshina (**V.A. Dorogova**) // BIT's 5th Annual World Congress of Smart Materials. –Rome, Italy. – 2019. – P.237. 0.0575 п.л.
 13. Yolshina L. A. Raman spectroscopy study of graphene formed by “in situ” chemical interaction of an organic precursor with a molten aluminum/ L. A. Yolshina, R.V.Muradymov V.A.Yolshina (**V.A. Dorogova**), E.G.Vovkotrub// International congress on Advanced materials. Science and Engineering AMSE. – Osaka, Japan. – 2019. – P.224. 0.0575 п.л.
 14. Елшина Л.А. Синтез, аттестация и коррозионно-электрохимическое поведение цинк-графеновых композитов / Л.А. Елшина, Р.В. Мурадымов, В.А. Елшина (**В. А. Дорогова**)// Сборник докладов Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). – Екатеринбург, Россия. – 2017. – С. 246-250. 0.23 п.л.
 15. Елшина Л.А. Механизм образования 2D и 3D углеродных материалов в расплавленных металлических матрицах / Л. А. Елшина, Р.В. Мурадымов, В.А. Елшина (**В. А. Дорогова**), Э.Г. Вовкотруб // Сборник докладов Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). – Екатеринбург, Россия. – 2017. – С. 254-257. 0.23 п.л.