

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-4-155-163

УДК 544.08

## УСТАНОВКА ДЛЯ ПОДГОТОВКИ И ПРОВЕДЕНИЯ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

## LABORATORY SETUP FOR PREPARATION AND CONDUCTING FTIR EXPERIMENTS ON CARBON NANOMATERIALS

**Михайлова Екатерина Сергеевна**<sup>1,3</sup>,

ассистент, email: MihaylovaES@iccms.sbras.ru

**Mikhailova Ekaterina S.**<sup>1,3</sup>, assistant

**Исмаилов Зинфер Ришатович**<sup>1,2,3</sup>,

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой, email: Zinfer1@mail.ru

**Ismagilov Zinfer R.**<sup>1,2,3</sup>,

Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head of the department

**Кузнецов Вадим Владимирович**<sup>2,3</sup>,

инженер, email: vadimk@catalysis.ru

**Kuznetsov V.V.**<sup>2,3</sup>, the engineer of laboratory

**Подъячева Ольга Юрьевна**<sup>2,3</sup>,

доктор хим. наук, научный сотрудник, email: pod@catalysis.ru

**Podyacheva O. Yu**<sup>2,3</sup>, D. Sc., Researcher

**Чичкань Александра Сергеевна**<sup>3</sup>,

кандидат техн. наук, научный сотрудник, e-mail: AlexCsh@yandex.ru

**Chichkan Aleksandra S.**<sup>3</sup>, C. Sc. (Chemistry), Researcher

**Сальников Антон Васильевич**<sup>2,3</sup>,

инженер 1-й категории, email: salnikov@catalysis.ru

**Salnikov Anton V.**<sup>2,3</sup>, engineer of 1-st category

**Чесноков Владимир Викторович**<sup>2,3</sup>,

доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник, email: chesn@catalysis.ru

**Chesnokov Vladimir V.**<sup>2,3</sup>, D. Sc., Leading researcher

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>1</sup>T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, ul. Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 5

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, Russian Federation

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, просп. Советский, 18

<sup>3</sup> Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of SB RAS, 650000, Kemerovo, 18, pr. Sovi-etsky, Russian Federation

**Аннотация.** В статье приведены данные по созданию вакуумной установки, предназначенной для подготовки углеродных наноматериалов и проведения ИК спектроскопических исследований поверхностных кислотных свойств УНМ. Подробно излагается методика работы на установке, в том числе методика для проведения экспериментов по адсорбции различных молекул на поверхности УНМ.

**Abstract.** The paper presents the data on development and construction of a vacuum setup for preparation of carbon nanomaterials (CNM) and conducting FTIR spectroscopic study of surface acidic properties of CNM. Methods of the setup operation as well as experimental methods of adsorption of different molecules on the surface of CNM are described in details.

**Ключевые слова:** углеродные наноматериалы, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, ИК спектроскопия.

**Keywords:** carbon nanomaterials, carbon nanofibers, carbon nanotubes, FTIR.

Исследование углеродных наноматериалов является одним из перспективных и интенсивно развивающихся направлений нанотехнологии. Актуальность данного направления определяется высоким потенциалом УНМ для применения в нанoeлектронике, катализе, создании новых композитных материалов, газовых и биологических сенсоров, сорбентов и многих других приложений.

Синтез УНМ, допированных гетероатомами (в основном азотом) открывает возможность разработки принципиально новых материалов, отличающихся уникальными физическими, химическими, оптическими или электронными свойствами [1-13].

Синтезируемые и исследуемые углеродные наноматериалы могут быть разделены на углеродные нановолокна (УНВ) и углеродные нанотрубки (УНТ).

В углеродных нановолокнах (УНВ) на внешнюю поверхность волокна выходят множественные края графитовых плоскостей, что повышает степень взаимодействия поверхности с активными компонентами и делает УНВ особенно привлекательными для использования в катализе или создания перспективных композитов другого назначения.

Углеродные нанотрубки по своим структурным особенностям обычно разделяются на одностенные и многостенные [14]. Длина УНТ может варьироваться от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон, в то время как диаметр однослойных УНТ составляет от 1 до 10 нм. Диаметр многослойных нанотрубок значительно больше, чем однослойных и составляет от 5 до нескольких сотен нанометров. Углеродные нанотрубки имеют очень большую удельную поверхность, относительно высокую механическую прочность (прочность углеродных нановолокон в несколько раз превышает прочность стали) и электро и термопроводность, сравнимую с медью [15-16].

Для характеристики структурных и поверхностных свойств УНМ применяются традиционные методы исследования: РФА, СЭМ, ПЭМ, РФЭС, ИКС, Рамановская спектроскопия [15].

Каждый метод позволяет получать данные о структурных свойствах УНМ и характеризовать химию поверхности синтезированных материалов и имеет ограничения при работе с углеродными материалами.

Важной характеристикой УНМ является идентификация органических функциональных групп на поверхности УНМ, имеющих характеристические полосы колебаний в спектре, которые исследуются методом ИК спектроскопии. ИК спектроскопия не дает информацию о концентрации функциональных групп, поскольку некоторые ИК сигналы слабоинтенсивны [15], однако позволяет получать ценную информацию о наличии на поверхности исследуемых материалов важных для химии функ-

циональных групп [17-19].

Использование ИК спектроскопии для характеристики УНВ различной структуры ("рыбья кость", бамбукоподобная структура) и различной предобработки образцов (окислительная, восстановительная обработка при разных температурах) описано в работах [20-22]. Авторы наблюдали в образцах УНВ эволюцию карбоксилатных соединений на поверхности углеродных материалов.

Так, например, McPhail и др. исследовали эволюцию нитрозо-групп на поверхности одностенных углеродных нанотрубок. ИК спектроскопия использовалась для доказательства включения органических соединений в структуру углеродных нанотрубок, прослеживая за образованием полос поглощения в ИК спектре, ответственных за колебания NO ( $1577\text{ см}^{-1}$ ), моноаминов ( $1749$  и  $1720\text{ см}^{-1}$ ) или COOH соединений [23].

Громов и др. использовали комбинацию ИК и Рамановской спектроскопии для наблюдения за включения поверхностных аминных групп в структуру монослойных УНТ в процессе активации УНТ  $\text{SOCl}_2$  с образованием промежуточного соединения в реакции [24].

С другой стороны, синтезированные новые УНМ могут обладать уникальными поверхностными кислотными свойствами, включая Льюисовскую и Бренстедовскую кислотность, что позволяет использование их в качестве катализаторов различных кислотно-основных процессов. Существуют отработанные методики исследования кислотных свойств поверхности твердых катализаторов методом ИК спектроскопии адсорбированных молекул-зондов [25]. Применяемые методики требуют предварительной очистки поверхности исследуемых материалов от адсорбированной воды или других соединений, затрудняющих доступ адсорбированных молекул к поверхностным кислотным центрам или идентификацию их полос поглощения в ИК спектре.

Наиболее распространенным способом применения ИК спектроскопии для характеристики углеродных наноматериалов является прессование исследуемого образца с бромидом калия. В этом случае нежелательная вода или карбоксильные группы остаются в ИК-спектре. Для удаления нежелательных соединений с поверхности образцов традиционно используется предварительная термовакuumная обработка. Osswald и др. описывали методику нагрева образцов в течение 24 часов при температуре близкой к температуре кипения воды и показали, что проявляющиеся в спектре О-Н колебания относятся скорее к колебаниям адсорбированной воды, чем к многослойным углеродным нанотрубкам [26].

В работе [27] проводится сравнение применимости метода ИК спектроскопии диффузного отражения и просвечивающей ИК спектроскопии для

исследования УНВ и УНТ, синтезированных разложением метана на  $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  катализаторах. Показано, что на поверхности синтезированных образцов присутствуют не только С-Н группы, но и карбоксил-, кетон- или хинон-подобные кислородсодержащие группы, образующиеся на дефектных центрах в процессе роста углеродных волокон. Наиболее применимым для характеристики углеродных материалов методом является просвечивающая ИК спектроскопия, требующая высокотемпературной вакуумной подготовки образцов для удаления адсорбированной воды. Для выполнения таких исследований нужна специальная кювета, возможность проводить термовакuumную обработку образцов, система напуска газов, и это возможно только созданием установки.

Здесь приведены данные по созданию вакуумной установки, предназначенной для подготовки углеродных наноматериалов и проведения ИК спектроскопических исследований поверхностных кислотных свойств УНМ. Подробно излагается методика работы на установке, в том числе методика для проведения экспериментов по адсорбции различных молекул на поверхности УНМ.

#### Описание вакуумной установки

Установка предназначена для проведения термовакuumной обработки образцов УНМ и проведения ИК-спектроскопических экспериментов по ад-

сорбции индивидуальных газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}$ ) в количестве 1-200 мм.рт.ст. при температурах от  $-196^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$ . В состав установки входят вакуумметр термодатный ВТ-3 с манометрическим преобразователем ПМТ-2, регистратор температуры ТРМ200, форвакуумный насос. Установка позволяет проводить термовакuumную обработку образцов при давлении до  $1 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст. и температуре до  $400^\circ\text{C}$ .

Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Внешний вид установки приведен на рис. 2.

#### Установка включает

- внутренние газовые баллоны (1) емкостью 1 л для хранения используемых газов и регулируемого напуска индивидуальных газов в спектроскопическую кювету;
- ловушку с вымораживанием (9), установленную после вакуумного насоса и предназначенную для предотвращения попадания паров масла в систему;
- U-образный жидкостный манометр (6) для измерения давления газа в системе;
- места для подсоединения ИК-спектроскопической кюветы и дополнительного внешнего оборудования (11), включая дополнительную ловушку для вымораживания, дополнительные газовые баллоны;
- место подключения манометрического

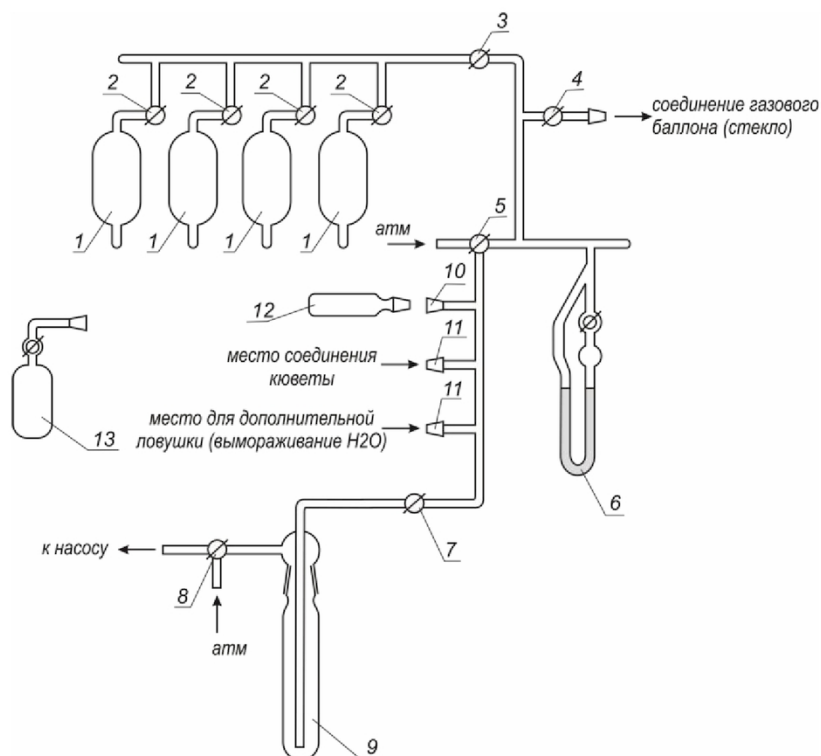


Рис. 1. Принципиальная схема вакуумной установки: 1 – баллон газовый; 2, 3 – кран вакуумный угловой; 4, 5, 7 – кран вакуумный двухходовой; 6 – U-образный жидкостный манометр; 8 – кран вакуумный; 9 – ловушка с вымораживанием; 10, 11 – шлифы; 12 – ПМТ-2; 13 – баллон.

Fig. 1. Schematic diagram of the vacuum setup: 1 – gas cylinder; 2, 3 – angular vacuum valve; 4, 5, 7 – 2-port vacuum valve; 6 – U-type liquid manometer; 8 – vacuum valve; 9 – cooling trap; 10, 11 – ground-glass joints; 12 – PMT-2; 13 – additional gas container.



преобразователя ПМТ-2 (10) для измерения

напуск заданного количества газа из баллонов (1) в



Рис. 2. Внешний вид вакуумной установки.

Fig. 2. Photo of the vacuum setup.

вакуума в системе;

- место для подключения внешних газовых баллонов для напуска газов в систему;
- угловые вакуумные краны (2), предназначенные для напуска газов, хранящихся в баллонах (1) в систему;
- угловой вакуумный кран (3), предназначенный для перекрытия контура хранения газов от основной системы;
- угловой вакуумный кран (4) для напуска газов в систему из внешних подключаемых баллонов;
- двухходовой вакуумный кран (5), предназначенный для напуска атмосферного давления в систему;
- вакуумный кран (7) для подключения/отключения вакуумного насоса от системы;
- вакуумный кран с проходом под углом  $120^\circ$  (8) для напуска атмосферы в вакуумный насос (ловушку).

Монтаж установки произведен стеклянными трубками с внешним диаметром 8 мм.

Измерение давления в системе в диапазоне  $1 - 10^{-3}$  мм рт. ст. производится вакуумметром ВТ-3 с термпарным манометрическим преобразователем ПМТ-2, подключаемым к разъему (10) установки. Измерение давления в системе в диапазоне  $1 - 200$  мм рт. ст. производится жидкостным манометром (6), представляющим собой стандартный U-образный манометр, заполненный жидкостью (силиконовое вакуумное масло, дибутилфталат, ртуть и др.). Тип заполнителя определяется необходимым диапазоном измерения давлений.

Система коммутации кранов обеспечивает как проведение вакуумной обработки образцов, так и

ИК спектроскопическую кювету.

#### Описание ИК спектроскопической кюветы

Для проведения термовакуумной обработки образцов УНМ и исследования адсорбции индивидуальных газов на поверхности исследуемых образцов сконструирована и изготовлена специальная ИК спектроскопическая кювета. Схема кюветы представлена на рисунке 3.

ИК-спектроскопическая кювета предназначена для эксплуатации при давлениях в диапазоне от 700 до  $1 \cdot 10^{-3}$  мм. рт.ст. Кювета состоит из корпуса кюветы, ИК-спектроскопических стекол ( $\text{CaF}_2$ ) и держателя образцов.

ИК-спектроскопическая кювета позволяет проводить как высокотемпературную обработку образцов в вакууме при температурах до  $400^\circ\text{C}$ , так и адсорбцию газов на образце при температурах от температуры жидкого азота до  $400^\circ\text{C}$ .

Таблетированный исследуемый образец закрепляется на подвижном держателе образца и помещается в кювету. Для проведения термообработки держатель вместе с образцом перемещается в высокотемпературную часть кюветы, которая помещается в трубчатую печь, обеспечивающую нагрев образца до заданной температуры.

Для регистрации спектров держатель вместе с образцом перемещается в низкотемпературную часть кюветы, представляющую собой емкость в виде сосуда Дьюара с закрепленными с двух сторон ИК-спектроскопическими окнами. Кювета вместе с размещенным образцом помещается в ход луча ИК-спектрометра и производится запись спектра. Для регистрации спектров адсорбированных молекул при низких температурах в низкотемпературную часть кюветы заливается жидкий азот. Теплоизоляция залитого внутрь кюветы жидкого азота обеспе-



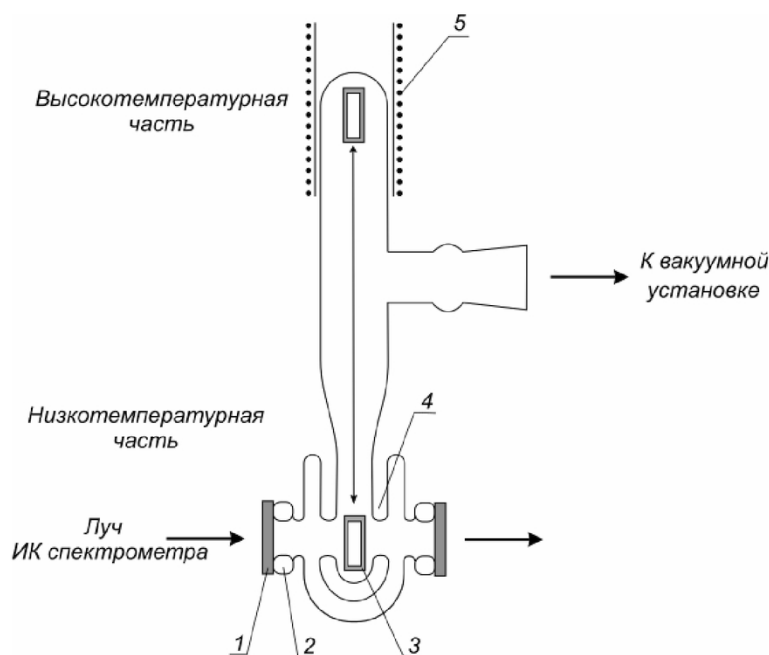


Рис. 3. Схема низкотемпературной ИК-спектроскопической кюветы для измерения кислотно-основных свойств нанотуглеродных материалов:

1 – ИК спектроскопическое стекло ( $\text{CaF}_2$ ); 2 – водяная рубашка для защиты стекол от воздействия низких температур; 3 – держатель с образцом; 4 – емкость для заливки жидкого азота; 5 – трубчатая печь.

Fig. 3. Schematic diagram of a FTIR spectroscopic cell for testing acidic properties of CNM:

1 – IR window ( $\text{CaF}_2$ ); 2 – water protection of IR windows; 3 – sample holder;

4 – flask for  $\text{LN}_2$ ; 5 – tubular furnace.

чивается вакуумом внутри самой кюветы.

Для защиты ИК-спектроскопических стекол от действия низких и высоких температур в конструкции кюветы предусмотрена защитная водяная рубашка.

#### Методика предобработки образцов для исследования методом ИКС

Для проведения ИК-спектроскопических экспериментов образцы УНМ предварительно тонко измельчаются. Затем прессуются в таблетки толщиной 10-20 мг/см<sup>2</sup> при давлении 50-100 атм. Спрессованная таблетка исследуемого материала устанавливается в держатель образцов и помещается в ИК спектроскопическую кювету.

Для удаления поверхностно адсорбированных соединений и воды образцы подвергаются предварительной высокотемпературной обработке в вакууме. Для этого держатель образцов перемещается в высокотемпературную часть кюветы. Кювета устанавливается на вакуумной установке и высокотемпературная часть кюветы помещается в трубчатую печь.

Тренировка образцов проводится в вакууме при давлении  $10^{-3}$  мм.рт.ст. и температуре 150-200 °С в течение 4 часов. После охлаждения держатель с образцом перемещается в низкотемпературную часть кюветы. Кювета помещается в ИК спектрометр и производится регистрация спектра.

#### Методика проведения экспериментов по адсорбции газов на УНМ

Для исследования адсорбции и взаимодействия различных газов с поверхностью УНМ применяется следующая методика.

Кювета с предварительно тренированным образцом УНМ располагается на вакуумной установке. Производится нагрев образца до температуры адсорбции исследуемого газа. Производится вакууммирование установки до давления  $10^{-3}$  мм.рт.ст. Напуск газов осуществляется из баллонов (1, рис. 1) в ИК спектроскопическую кювету с образцом. Давление адсорбируемого газа контролируется с помощью манометра (6, рис. 1).

#### ИК спектры углеродных наноматериалов, полученные с использованием установки

В качестве примера использования созданной установки для исследования углеродных наноматериалов использовались УНВ, синтезированные разложением смеси этилена и аммиака на катализаторе в проточном реакторе с виброожиженным слоем катализатора. На рисунке 4 представлены микрофотографии образцов УНМ и N-УНМ, полученные методом ПЭМ [28].

На рис. 5 представлены ИК спектры материалов, полученных без термовакуумной обработки исходного материала и после проведения предобработки образцов в вакууме при температуре 200°С в течение 4 часов.

Результаты показали, что проведение термовакуумной обработки образца УНМ приводит к практически полному удалению адсорбированной воды

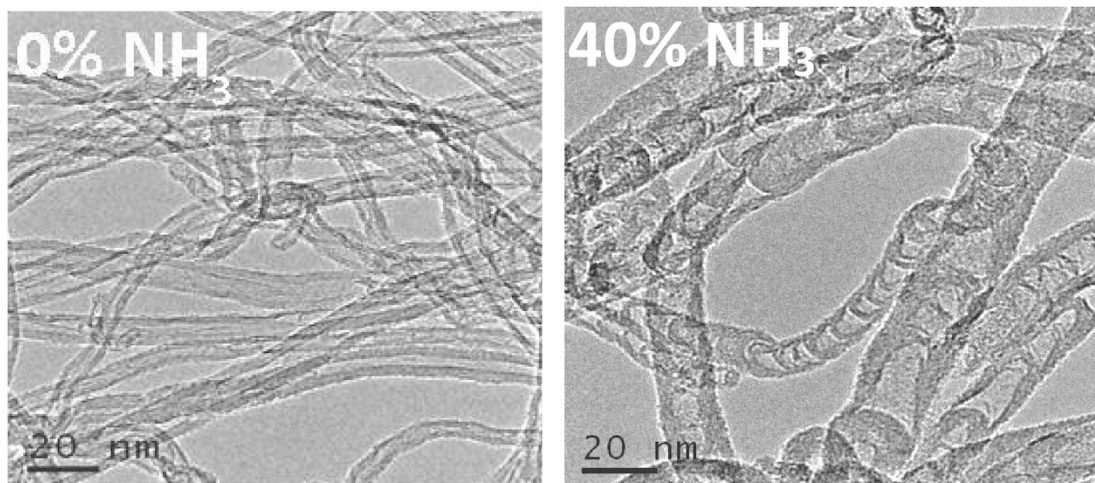


Рис. 4. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии образцов УНМ, синтезированных разложением чистого  $C_2H_4$  и смеси  $C_2H_4/NH_3$  [28].

Fig. 4. Microphotographs of transmission electron microscopy of samples of CNM synthesized by decomposition of pure  $C_2H_4$  and a mixture of  $C_2H_4 / NH_3$  [28].

с поверхности исследуемого образца. В спектре исчезают полосы поглощения  $1625$  и  $3350\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным и валентным колебаниям  $H_2O$ . В то время как характеристические полосы поглощения, относящиеся к колебаниям функциональных групп УНМ исследуемого материала, не изменяются.

#### Результаты

Для исследования углеродных наноматериалов методом ИК спектроскопии разработана и создана вакуумная установка, позволяющая проводить как термовакуумную обработку образцов при температурах до  $400^\circ\text{C}$ , так и адсорбцию индивидуальных газов при давлении до  $200\text{ мм. рт.ст.}$  и температу-

рах от температуры жидкого азота до  $400^\circ\text{C}$ .

Разработана и создана ИК спектроскопическая ювета, предназначенная для проведения высокотемпературной обработки образцов в вакууме при температурах до  $400^\circ\text{C}$  и для исследования адсорбции газов на поверхности УНМ методом ИК спектроскопии.

Разработаны методики проведения экспериментов по исследованию функциональных групп УНМ и адсорбции различных молекул на поверхности УНМ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).

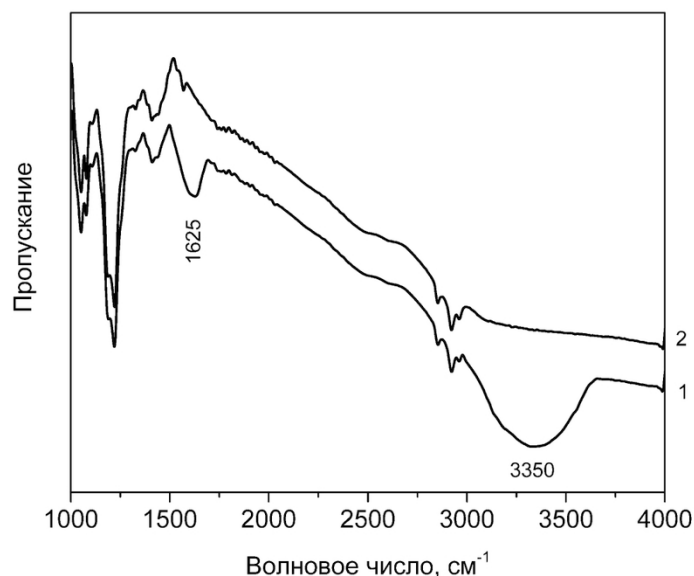


Рис. 5. ИК спектры УНВ без термовакуумной обработки (1) и после предобработки образца в вакууме при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 4 часов (2).

Fig. 5. FTIR spectra of CNF without thermal vacuum treatment (1) and after been treated in vacuum at  $400^\circ\text{C}$  for 4 hrs (2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Podyacheva, O. Yu. Nitrogen doped carbon nanomaterials: to the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis / O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov // *Catal. Today*. - 2015. - V. 249. - P. 12-22.
2. Жаркова, Г. М. Структурированные жидкокристаллические композиты, допированные углеродными нановолокнами / Г.М. Жаркова, С.А. Стрельцов, О.Ю. Подъячева // *Оптический журнал*. - 2015. - Т. 82. - № 4. - С. 74-79.
3. Кряжев, Ю. Г. Синтез наноструктурированных углеродных материалов, допированных гетероатомами азота и переходных металлов / Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева, З.Р. Исмагилов, О.Ю. Подъячева, Р.И. Квон, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов // *Химия твердых топлив*. - 2015. - Т. 1. - С. 3-8.
4. Ayusheev, A. B. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol / A.B. Ayusheev, O.P. Taran, I.A. Seryak, O.Yu. Podyacheva, C. Descorme, M. Besson, L.S. Kibis, A.I. Boronin, A.I. Romanenko, Z.R. Ismagilov, V.N. Parmon // *Appl. Catal. B*. - 2014. - V. 146. - P. 177-185.
5. Podyacheva, O. Yu. Catalytic and capacity properties of nanocomposites based on cobalt oxide and nitrogen-doped carbon nanofibers / O.Yu. Podyacheva, A.N. Stadnichenko, S.A. Yashnik, O.A. Stonkus, E.M. Slavinskaya, A.I. Boronin, A.V. Puzynin, Z.R. Ismagilov // *Chin. J. Catal.* - 2014. - V. 35. - P. 960-969.
6. Stonkus, O. A. Palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers: synthesis, microstructure, catalytic properties and self-sustained oscillations phenomena in CO oxidation reaction / O.A. Stonkus, L.S. Kibis, O.Yu. Podyacheva, E.M. Slavinskaya, V.I. Zaikovskii, A.H. Hassan, S. Hampel, A. Leonhardt, Z.R. Ismagilov, A.S. Noskov, A.I. Boronin // *ChemCatChem*. - 2014. - V. 6. - P. 2115-2128.
7. Podyacheva, O. Yu. In situ X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene-ammonia mixture on a Ni-Cu catalyst / O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov // *Carbon*. - 2013. - V. 52. - P. 486-492.
8. Podyacheva, O. Yu. A correlation between structural changes in a Ni-Cu catalyst during decomposition of ethylene/ammonia mixture and properties of nitrogen-doped carbon nanofibers / O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, A.I. Boronin, L.S. Kibis, S.V. Koscheev, E.Yu. Gerasimov, Z.R. Ismagilov // *J. Energy Chem.* - 2013. - V. 22. - P. 270-278.
9. Jia, L. Pt nanoclusters stabilized by N-doped carbon nanofibers for hydrogen production from formic acid / L. Jia, D.A. Bulushev, O.Yu. Podyacheva, A.I. Boronin, L.S. Kibis, E.Yu. Gerasimov, S. Beloshapkin, I.A. Seryak, Z.R. Ismagilov, J.R.H. Ross // *J. Catal.* - 2013. - V. 307. - P. 94-102.
10. Podyacheva, O. Yu. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-containing carbon nanofibers / O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.I. Boronin, L.S. Kibis, E.M. Slavinskaya, A.S. Noskov, N.V. Shikina, V.A. Ushakov, A.V. Ischenko // *Catal. Today*. - 2012. - V. 186. - P. 42-47.
11. Подъячева, О. Ю. In situ исследование эволюции фазового состояния Ni-Cu катализатора в процессе роста азотсодержащих углеродных нановолокон / О.Ю. Подъячева, А.Н. Шмаков, З.Р. Исмагилов, В.Н. Пармон // *ДАН*. - 2011. - Т. 439. - № 1. - С. 72-75.
12. Исмагилов, З. Р. Синтез азотсодержащих углеродных материалов для катодов твердополимерных топливных элементов / З.Р. Исмагилов, А.Е. Шалагина, О.Ю. Подъячева, Ч.Н. Барнаков, А.П. Козлов, Р.И. Квон, И.З. Исмагилов, М.А. Керженцев // *Кинетика и катализ*. - 2007. - Т. 48. - № 4. - С. 621-628.
13. Shalagina, A. E. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture / A.E. Shalagina, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva, R.I. Kvon, V.A. Ushakov // *Carbon*. - 2007. - V. 45. - P. 1808-1820.
14. Chesnokov, V. V. Synthesis of "Silica – Carbon Nanotubes" Composite and Investigation of Its Properties / V.V. Chesnokov, A.S. Chichkan, V.S. Luchihina, E.A. Paukshtis, V.N. Parmon, Z.A. Mansurov, Z.R. Ismagilov // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. - 2015. - V. 17. - No. 2. - P. 95-100.
15. Wepasnick, K. A. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces / K.A. Wepasnick, B.A. Smith, J.L. Bitter, D.H. Fairbrother // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2010. - V. 396. - P. 1003-1014.
16. Ebbesen, T. W. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes / T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio // *Nature*. - 1996. - V. 382. - P. 54-56.
17. Misra, A. FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes / A. Misra, P.K. Tyagi, M.K. Singh, D.S. Misra // *Diamond and Related Materials*. - 2006. - V. 15. - No. 1-2. P. 385-388.
18. Misra, A. FTIR spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes: a simple approach to study the nitrogen doping / A. Misra, P.K. Tyagi, P. Rai, D.S. Misra // *J Nanosci Nanotechnol*. - 2007. - V. 7. - No. 6. - P. 1820-1823.
19. Lefrant, S. Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites / S. Lefrant, M. Baibarac, I. Baltog // *J. Mater. Chem.* - 2009. - V. 19. - P. 5690-5704.



20. Klein, K. L. Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers / K.L. Klein, A.V. Melchko, T.E. McKnight, S.T. Retterer, P.D. Rack // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 103. – P. 061301.
21. Zhou, Jing-Hong Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR / Jing-Hong Zhou, Zhi-Jun Sui, Jun Zhu, Ping Li, De Chen, Ying-Chun Dai, Wei-Kang Yuan // *Carbon.* – 2007. – V. 45. – No. 4. – P. 785–796.
22. Pashaloo, F. Preparation and Characterization of Carbon Nanofibers via Electrospun PAN Nanofibers / F. Pashaloo, S. Bazgir, M. Tamizifar, M. Faghihiyani, S. Zakerifar // *Textile Science and Technology Journal.* – 2008. – V. 3. – No. 2. – P. 1-10.
23. McPhail, M. R. Charging nanowalls: adjusting the carbon nanotube isoelectric point via surface functionalization / M.R. McPhail, J.A. Sells, Z. He, C.C. Chusuei // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 14102–14109.
24. Gromov, A. Covalent amino-functionalisation of single-wall carbon nanotubes / A. Gromov, S. Dittmer, J. Svensson, O.A. Nerushev, S.A. Perez-Garcia, L. Licea-Jiménez, R. Rychwalski, E.E.B. Campbell // *J Mater Chem.* – 2005. V. 15. – P. 3334–3339.
25. Паукштис, Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе / Е.А. Паукштис. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992. – 255 с.
26. Osswald, S. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy / S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi // *J Raman Spectrosc.* – 2007. – V. 38. – No. 6. – P. 728–736.
27. Teng, Li-hua IR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers / Li-hua Teng, Tian-di Tang // *J Zhejiang Univ Sci A.* – 2008. – V. 9. – No. 5. – P. 720-726.
28. Suboch, A.N. Catalytic Synthesis and Studies of Nitrogen Doped Multiwall Carbon Nanotubes / A.N. Suboch, L.S. Kibis, O.A. Stonkus, D.A. Svintsitskiy, A.B. Ayushev, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva // *Chemistry for Sustainable Development.* – 2017. – V. 25. – P. 85-90.

## REFERENCES

1. Podyacheva, O. Yu. Nitrogen doped carbon nanomaterials: to the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis / O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov // *Catal. Today.* - 2015. - V. 249. - pp. 12-22.
2. Zharkova, G. M. Strukturirovannye zhidkokristallicheskie kompozity, dopirovannye uglerodnymi nanovoloknami / G.M. Zharkova, S.A. Strel'cov, O.Ju. Pod'yacheva // *Opticheskij zhurnal.* - 2015. - T. 82. - № 4. - pp. 74-79.
3. Krjazhev, Ju. G. Sintez nanostrukturirovannyh uglerodnyh materialov, dopirovannyh geteroatomami azota i perehodnyh metallov / Ju.G. Krjazhev, V.S. Solodovnichenko, I.V. Anikeeva, Z.R. Ismagilov, O.Ju. Pod'yacheva, R.I. Kvon, V.A. Drozdov, V.A. Liholobov // *Himija tverdyh topliv.* - 2015. - T. 1. - pp. 3-8.
4. Ayushev, A. B. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol / A.B. Ayushev, O.P. Taran, I.A. Seryak, O.Yu. Podyacheva, C. Descorme, M. Besson, L.S. Kibis, A.I. Boronin, A.I. Romanenko, Z.R. Ismagilov, V.N. Parmon // *Appl. Catal. B.* - 2014. - V. 146. - pp. 177-185.
5. Podyacheva, O. Yu. Catalytic and capacity properties of nanocomposites based on cobalt oxide and nitrogen-doped carbon nanofibers / O.Yu. Podyacheva, A.N. Stadnichenko, S.A. Yashnik, O.A. Stonkus, E.M. Slavinskaya, A.I. Boronin, A.V. Puzynin, Z.R. Ismagilov // *Chin. J. Catal.* - 2014. - V. 35. - pp. 960-969.
6. Stonkus, O. A. Palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers: synthesis, microstructure, catalytic properties and self-sustained oscillations phenomena in CO oxidation reaction / O.A. Stonkus, L.S. Kibis, O.Yu. Podyacheva, E.M. Slavinskaya, V.I. Zaikovskii, A.H. Hassan, S. Hampel, A. Leonhardt, Z.R. Ismagilov, A.S. Noskov, A.I. Boronin // *ChemCatChem.* - 2014. - V. 6. - pp. 2115-2128.
7. Podyacheva, O. Yu. In situ X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene-ammonia mixture on a Ni-Cu catalyst / O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov // *Carbon.* - 2013. - V. 52. - pp. 486-492.
8. Podyacheva, O. Yu. A correlation between structural changes in a Ni-Cu catalyst during decomposition of ethylene/ammonia mixture and properties of nitrogen-doped carbon nanofibers / O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, A.I. Boronin, L.S. Kibis, S.V. Koscheev, E.Yu. Gerasimov, Z.R. Ismagilov // *J. Energy Chem.* - 2013. - V. 22. - pp. 270-278.
9. Jia, L. Pt nanoclusters stabilized by N-doped carbon nanofibers for hydrogen production from formic acid / L. Jia, D.A. Bulushev, O.Yu. Podyacheva, A.I. Boronin, L.S. Kibis, E.Yu. Gerasimov, S. Beloshapkin, I.A. Seryak, Z.R. Ismagilov, J.R.H. Ross // *J. Catal.* - 2013. - V. 307. - pp. 94-102.
10. Podyacheva, O. Yu. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-containing carbon nanofibers / O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.I. Boronin, L.S. Kibis, E.M. Slavinskaya, A.S. Noskov, N.V. Shikina, V.A. Ushakov, A.V. Ischenko // *Satal. Today.* - 2012. - V. 186. - pp. 42-47.
11. Podyacheva, O. Ju. In situ issledovanie jevoljucii fazovogo sostojanija Ni-Cu katalizatora v processe

rosta azotsoderzhashhih uglirodnyh nanovolokon / O.Ju. Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov, V.N. Parmon // DAN. - 2011. - Т. 439. - № 1. - pp. 72-75.

12. Ismagilov, Z. R. Sintez azotsoderzhashhih uglirodnyh materialov dlja katodov tverdogopolimernyh toplivnyh jelementov / Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Ju. Podyacheva, Ch.N. Barnakov, A.P. Kozlov, R.I. Kvon, I.Z. Ismagilov, M.A. Kerzhencev // Kinetika i kataliz. - 2007. - Т. 48. - № 4. - pp. 621-628.

13. Shalagina, A. E. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture / A.E. Shalagina, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva, R.I. Kvon, V.A. Ushakov // Carbon. - 2007. - V. 45. - P. 1808-1820.

14. Chesnokov, V. V. Synthesis of "Silica – Carbon Nanotubes" Composite and Investigation of Its Properties / V.V. Chesnokov, A.S. Chichkan, V.S. Luchihina, E.A. Paukshtis, V.N. Parmon, Z.A. Mansurov, Z.R. Ismagilov // Eurasian Chemico-Technological Journal. - 2015. - V. 17. - No. 2. - pp. 95-100.

15. Wepasnick, K. A. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces / K.A. Wepasnick, B.A. Smith, J.L. Bitter, D.H. Fairbrother // Anal. Bioanal. Chem. - 2010. - V. 396. - pp. 1003-1014.

16. Ebbesen, T. W. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes / T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio // Nature. - 1996. - V. 382. - P. 54-56.

17. Misra, A. FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes / A. Misra, P.K. Tyagi, M.K. Singh, D.S. Misra // Diamond and Related Materials. - 2006. - V. 15. - No. 1-2. pp. 385-388.

18. Misra, A. FTIR spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes: a simple approach to study the nitrogen doping / A. Misra, P.K. Tyagi, P. Rai, D.S. Misra // J Nanosci Nanotechnol. - 2007. - V. 7. - No. 6. - pp. 1820-1823.

19. Lefrant, S. Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites / S. Lefrant, M. Baibarac, I. Baltog // J. Mater. Chem.. - 2009. - V. 19. - pp. 5690-5704.

20. Klein, K. L. Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers / K.L. Klein, A.V. Melchko, T.E. McKnight, S.T. Retterer, P.D. Rack // J. Appl. Phys. - 2008. - V. 103. - pp. 061301.

21. Zhou, Jing-Hong Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR / Jing-Hong Zhou, Zhi-Jun Sui, Jun Zhu, Ping Li, De Chen, Ying-Chun Dai, Wei-Kang Yuan // Carbon. - 2007. - V. 45. - No. 4. - pp. 785-796.

22. Pashaloo, F. Preparation and Characterization of Carbon Nanofibers via Electrospun PAN Nanofibers / F. Pashaloo, S. Bazgir, M. Tamizifar, M. Faghihisani, S. Zakerifar // Textile Science and Technology Journal. - 2008. - V. 3. - No. 2. - P. 1-10.

23. McPhail, M. R. Charging nanowalls: adjusting the carbon nanotube isoelectric point via surface functionalization / M.R. McPhail, J.A. Sells, Z. He, C.C. Chusuei // J. Phys. Chem. C. - 2009. - V. 113. - pp. 14102-14109.

24. Gromov, A. Covalent amino-functionalisation of single-wall carbon nanotubes / A. Gromov, S. Dittmer, J. Svensson, O.A. Nerushev, S.A. Perez-Garcia, L. Licea-Jiménez, R. Rychwalski, E.E.B. Campbell // J Mater Chem. - 2005. V. 15. - pp. 3334-3339.

25. Paukshtis, E. A. Infrakrasnaja spektroskopija v geterogennom kislotno-osnovnom katalize / E.A. Paukshtis. - Novosibirsk: Nauka, Sibirskoe otdelenie, 1992. - p.255.

26. Osswald, S. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy / S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi // J Raman Spectrosc. - 2007. - V. 38. - No. 6. - pp. 728-736.

27. Teng, Li-hua IR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers / Li-hua Teng, Tian-di Tang // J Zhejiang Univ Sci A. - 2008. - V. 9. - No. 5. - P. 720-726.

28. Suboch, A.N. Catalytic Synthesis and Studies of Nitrogen Doped Multiwall Carbon Nanotubes / A.N. Suboch, L.S. Kibis, O.A. Stonkus, D.A. Svintsitskiy, A.B. Ayusheev, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva // Chemistry for Sustainable Development. - 2017. - V. 25. - pp. 85-90.

Поступило в редакцию 7 июня 2017

Received 7 June 2017