

Получение растворными методами ультрадисперсных порошков WO_3 и С-содержащих композитов на их основе

Е. А. Трусова, К. В. Коцарева

Разработан модифицированный золь-гель метод получения ультрадисперсных порошков WO_3 с размером кристаллитов 10 – 80 нм с использованием гексаметилен-тетрамина и N,N-диметилоктиламина для стабилизации золь. Предложенный метод позволяет контролировать рост кристаллитов и получать порошки с заданным размером кристаллитов с точностью до 10 – 15 нм. Во всех случаях наблюдали формирование кристаллического WO_3 в виде смеси трех фаз с сингониями из следующего ряда: mP32, tP16, aP32 и pP30. Установлено, что использование пропитки волокнистого углерода раствором вольфрамата аммония приводит к получению наноструктурированного композита, в котором вольфрам диспергирован в волокне в виде ионов с разной степенью окисления (от 0 до 6+) или мелких кластеров. По мере удаления от поверхности волокна наблюдается повышение содержания вольфрама с одновременным понижением его степени окисления. Сделано предположение о наличии в глубине волокнистого углерода как связей $W(<<1+)-O$, так и $W(<<1+)-C$. Тестирование разработанного W-углеродного композита в газо- и жидкофазной конверсии гексана с водородом, а также в низкотемпературной гидроочистке бензиновой фракции показало, что он является перспективной моделью для разработки на его основе низкотемпературного катализатора процессов облагораживания углеводородного сырья.

Ключевые слова: модифицированный золь-гель синтез, N,N-диметилоктиламин, гексаметилен-тетрамин, наноструктурированный WO_3 , гетероструктура “волокнистый углерод – нано- WO_3 ”, каталитическая гидроочистка на наноструктурированных композитах.

The modified sol-gel method with using of hexamethylenetetramine and N,N-dimethyloctylamine as sol stabilizers was developed for obtaining of ultradispersed WO_3 powders with crystallite size 10 – 80 nm. The proposed method allows to control the crystallite growth and to obtain the powders with given crystallite size an accuracy of 10 – 15 nm. The formation of crystalline WO_3 as the mixture of the three phases with syngonies of the following series: mP32, tP16, aP32 and PP30 was observed in all cases. It has been found that using the impregnation of carbon fiber with ammonium tungstate solution results in the obtaining the nanostructured composites, in which tungsten is dispersed in the carbon fiber as ions at various oxidation states (from 0 to 6+) or as small clusters. The increasing of tungsten content and simultaneous decreasing in its oxidation state were observed with increasing of the distance from fiber surface. It was suggested the presence of both bonds $W(<<1+)-O$ and $W(<<1+)-C$ in the recess of carbon fiber. The testing of the developed W-carbon composite in gas and liquid phase conversion of hexane with hydrogen as well as in the low temperature hydrotreatment of gasoline fraction showed that it is promising model for the development based on it a low-temperature catalyst for the hydrocarbon feed refining processes.

Keywords: Modified Sol-Gel Method, N,N-dimethyloctylamine, Hexamethylenetetramine, Nanostructured WO_3 , Heterostructure “carbon fiber – nano- WO_3 ”, Catalytic hydrotreatment on nanostructured composites.

Введение

В последнее десятилетие различные композиты типа “углерод – оксид металла” (металл — Al, Co, Cu, Mo, Mn, Ni, Ru, Sn, Ti, V, W, Zn) были разработаны путем комбинации наночастиц оксидов и 0-, 1-, 2- и

3D размерных форм углерода (наночастицы с размером менее 1 нм, нанотрубки и нановолокна, графен и восстановленный окисленный графен, трехмерные пористые nanoархитектуры, соответственно), о чем свидетельствует ряд обзоров в международной периодике [1 – 4]. Такие материалы обладают

повышенной электроемкостью и являются перспективными для создания на их основе электродов суперконденсаторов и высокопроизводительных систем хранения энергии [4, 5].

Установлено явление синергизма по удельной емкости, плотности энергии, плотности мощности, скорости и циклической стабильности для композитов такого рода [6]. Этот эффект повышения емкости достигается благодаря сочетанию (комбинации) двух явлений: “распорки” слоев графена и окислительно-восстановительных реакций, обусловленных его высокой химической активностью. Композиты типа “оксид металла – графен (оксид графена)” получают как в виде наноструктурированных пленок [7–9], так и в виде чешуек графена или оксида графена, декорированных наночастицами оксидов [10–12]. В этих соединениях наночастицы оксидов металлов (SnO_2 , MnO_2 , RuO_2) химическим путем были прикреплены к чешуйкам графена.

Химические и физические способы получения композитов на основе оксида или восстановленного графена и наночастиц металлов многообразны [14–19]. Так, был предложен экспресс-метод нанесения наночастиц палладия, золота и родия на оксид графена с использованием водных растворов тетра-хлорпалладиевой кислоты, золотохлороводородной кислоты и хлорида родия, соответственно [20]. Теоретические исследования возможной структуры слоя металла на поверхности углеродных нанотрубок с помощью квантовохимических расчетов, проведенные методом теории функционала плотности, показали, что равномерное однослойное покрытие из скандия или титана может образовываться на трубках с диаметром менее 10 нм, тогда как ванадий может равномерно покрывать нанотрубки любого диаметра [21].

В настоящее время широко признается, что наноструктурированные полупроводники, имеют потенциальные преимущества в качестве базовых материалов для фотоэлектрохимических ячеек и фотокатализаторов по сравнению с сыпучими материалами. Это обусловлено тем, что наноструктурированные материалы имеют большую удельную поверхность, высокую способность к разделению и переносу заряда, а также повышенную реакционную и каталитическую активность [22, 23]. В настоящее время особое внимание исследователи и разработчики уделяют одномерным (1D) монокристаллическим структурам, так как их теоретически обоснованное использование может решить многие проблемы фотогенерирования на границах зерен и созданию новых материалов с улучшенными электрон-транспортными свойствами [24–26].

Ранее мы сообщали о разработке общих принципов лабораторной технологии получения ультрадисперсных порошков оксидов металлов VI и VIII групп, основанной на модифицированном золь-гель методе с использованием гексаметилентетрамина (ГМТА) и N,N-диметилоктиламина (ДМОА) [27]. Разработанная технология позволяет получать порошки оксидов металлов с заданными морфологическими параметрами с точностью до 20–30 нм.

В настоящем исследовании общие разработанные принципы были положены в основу способа получения ультрадисперсных порошков WO_3 и развиты для получения на их основе гетероструктур, содержащих наноуглеродные формы, в качестве которых была использована широкая фракция волокнистого углерода (ВУ).

Экспериментальная часть

Исходную соль — вольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{O}_5\text{W}_{12}\text{O}_{36} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ растворяли в деионизованной воде (ГОСТ 6709-72, удельная электрическая проводимость $< 1,0$ мкСм/см) при перемешивании и подогреве (60°C) на магнитной мешалке. Параллельно приготавливали органическую фазу: водно-спиртовые растворы ГМТА и ДМОА, которые были использованы в качестве стабилизаторов золя. Количество стабилизатора по отношению к W-содержащему исходному брали в мольном отношении 1–6, чтобы изучить его влияние на морфологию.

Потом исходные растворы соединяли, получая таким образом водно-органическую фазу, перемешивали при температуре 60–80 °C до образования коллоида и далее упаривали до того момента, когда смесь загустевала с образованием геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и прокачивали в муфельной печи в атмосфере воздуха, используя различные графики повышения температуры. На заключительном этапе термообработки продукт выдерживали при 500°C в течение 1 ч.

В качестве наноуглеродной формы была использована широкая фракция ВУ с диаметром 5,5–500 нм, размером кристаллитов графита ~3 нм и размером пор до 240 нм. Его пропитку W-содержащими растворами осуществляли в несколько этапов, доводя содержание вольфрама в композите ВУ-W до 33,7 масс.% (в пересчете на WO_3). На заключительном этапе композит прокачивали при 500°C .

Для исследования фазового состава и морфологии полученных систем были использованы рентгеновская дифракция (ДРОН-3 с монохроматизированным CuK_α - и CoK_α -излучением), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (ЕМ-301

фирмы Philips, LEO912 AB OMEGA), элементный анализ (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Optima-5300) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) (PHI 5500 ESCA, Perkin Elmer).

Каталитическое тестирование полученного композита ВУ-W было проведено на примере газо- и жидкофазной конверсии гексана. Газофазную конверсию гексана с H₂ проводили в микрореакторе идеального вытеснения в интервале температур 100 – 250°C при объемной скорости 600 ч⁻¹. Жидкофазную конверсию гексана проводили при температуре 60°C и перемешивании на магнитной мешалке. Продукты реакции анализировали на газовых хроматографах “Кристалл-2000” и “Кристалл-4000”.

Результаты и обсуждение

Порошки WO₃

Ультрадисперсные порошки WO₃ были получены модифицированным золь-гель методом с использованием в качестве стабилизаторов золя ГМТА и ДМОА при величинах мольного отношения ГМТА/(NH₄)₁₀O₅W₁₂O₃₆ и ДМОА/(NH₄)₁₀O₅W₁₂O₃₆ в реакционной смеси в широком интервале значений: от 1 до 6. По данным элементного анализа, содержание

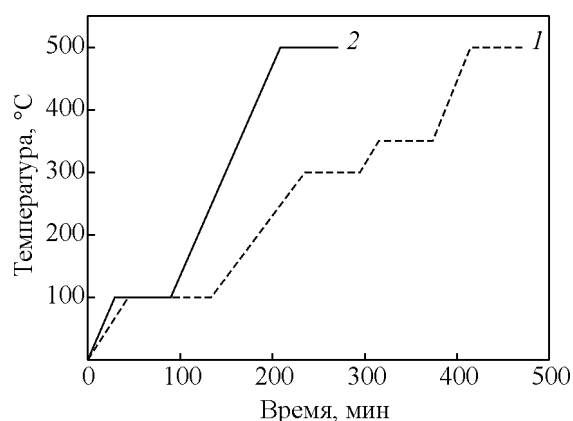


Рис. 1. Графики прокаливания W-содержащих гелей-интермедиатов [27]. 1, 2 – режимы термообработки 1 и 2.

остаточного углерода во всех образцах составляло не более 0,08 масс. %.

Анализ данных табл. 1 показывает, что оба стабилизатора золя позволяют получать нанопорошки со средним размером частиц менее 80 нм. Однако при использовании для стабилизации золей ГМТА кристаллиты WO₃ имеют размеры в среднем на 10 – 20 нм меньше, чем при использовании ДМОА. При этом величина мольного отношения стабилизатор/(NH₄)₁₀O₅W₁₂O₃₆ в интервале 2 – 6 мало сказыва-

Таблица 1

Условия синтеза и данные рентгеновской дифракции для ультрадисперсных порошков WO₃

№	Стабилизатор золя	Мольное отношение стабилизатор/W-содержащее исходное	Режим термообработки	Средний размер кристаллитов, нм	Доля микродеформаций, %
1	ГМТА	1/1	1	80	0,49
2	ГМТА	1/1	2	51	0,50
3	ГМТА	2/1	1	54	0,51
4	ГМТА	2/1	2	49	0,51
5	ГМТА*	3/1	1	52	0,79
6	ГМТА*	3/1	2	53	0,77
7	ГМТА	4/1	1	39	0,54
8	ГМТА	4/1	2	39	0,59
9	ГМТА	5/1	1	38	0,54
10	ГМТА	5/1	2	35	0,56
11	ГМТА	6/1	1	37	0,62
12	ГМТА	6/1	2	28	0,51
13	ДМОА	1/1	1	70	0,39
14	ДМОА	1/1	2	56	0,37
15	ДМОА	2/1	1	69	0,44
16	ДМОА	2/1	2	76	0,43
17	ДМОА	3/1	1	75	0,42
18	ДМОА	3/1	2	69	0,39
19	ДМОА	4/1	1	67	0,42
20	ДМОА	4/1	2	72	0,40
21	ДМОА	5/1	1	73	0,41
22	ДМОА	5/1	2	70	0,37
23	ДМОА*	6/1	1	63	0,33
24	ДМОА*	6/1	2	31	0,37

*[28]

вается на дисперсности получаемого WO_3 в обоих случаях. График прокаливания геля-интермедиата (рис. 1), как правило, также не оказывает существенного влияния на дисперсность прокаленного порошка WO_3 за исключением минимального и максимального значений мольного отношения ГМТА/W-содержащее исходное, равных 1 и 6, соответственно (табл. 1).

На рис. 2а представлены дифрактограммы порошков WO_3 , полученных при различных значениях мольного отношения ГМТА/ $(NH_4)_{10}O_5W_{12}O_{36}$. Все порошки были однофазными и имели общую формулу WO_3 , доля микродеформаций не превышала 0,79% (табл. 1). При этом сделать надежный выбор между различными модификациями не позволяла огромная ширина линий, маскирующая мелкие различия и являющаяся следствием высокой дисперсности частиц. Рассмотрим вид мультиплетов в области значений 2θ : 22 – 25 град. Если в образце 1 (табл. 1, рис. 2а, дифрактограмма 1), по результатам расчета по методу Ритвельда, WO_3 присутствовал в двух модификациях: mP32 — 63 масс.% и tP16 — 37 масс.%, то по мере роста величины мольного отношения ГМТА/ $(NH_4)_{10}O_5W_{12}O_{36}$ в исходной реакционной смеси доля tP16 значительно снижалась (рис. 2а, дифрактограммы 2 – 12).

На рис. 2б представлены дифрактограммы порошков WO_3 , полученных при различных начальных величинах мольного отношения ДМОА/ $(NH_4)_{10}O_5W_{12}O_{36}$. Все порошки были однофазными и имели общую формулу WO_3 , доля микродеформаций не превышала 0,44% (табл. 1). Некоторые различия в форме мультиплетов в области значений 2θ : 22 – 25 град. можно объяснить тем, что в некоторых порошках присутствовал WO_3 с различной сингонией. Так, дифрактограммы 1 – 10 на рис. 1б соответствуют, согласно расчету по методу Ритвельда, сингонии mP32, при этом не исключается присутствие примеси rP30. Более точному определению характера сингонии препятствует большая ширина рефлексов, обусловленная высокой дисперсностью частиц (табл. 1). Выделяются порошки WO_3 (табл. 1), полученные при начальном мольном отношении ДМОА/ $(NH_4)_{10}O_5W_{12}O_{36}$, равном 6/1, дифракционная картина в этих случаях соответствует триклинной фазе aP32, возможно, с присутствием 40 масс.% фазы tP16.

На рис. 3 показаны микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, образцов порошков WO_3 № 12 и 24 (табл. 1), синтезированных с использованием ГМТА и ДМОА, соответственно. Как видно, порошки в обеих сериях состояли из кристаллитов правильной формы с размерами от 10 нм, однако,

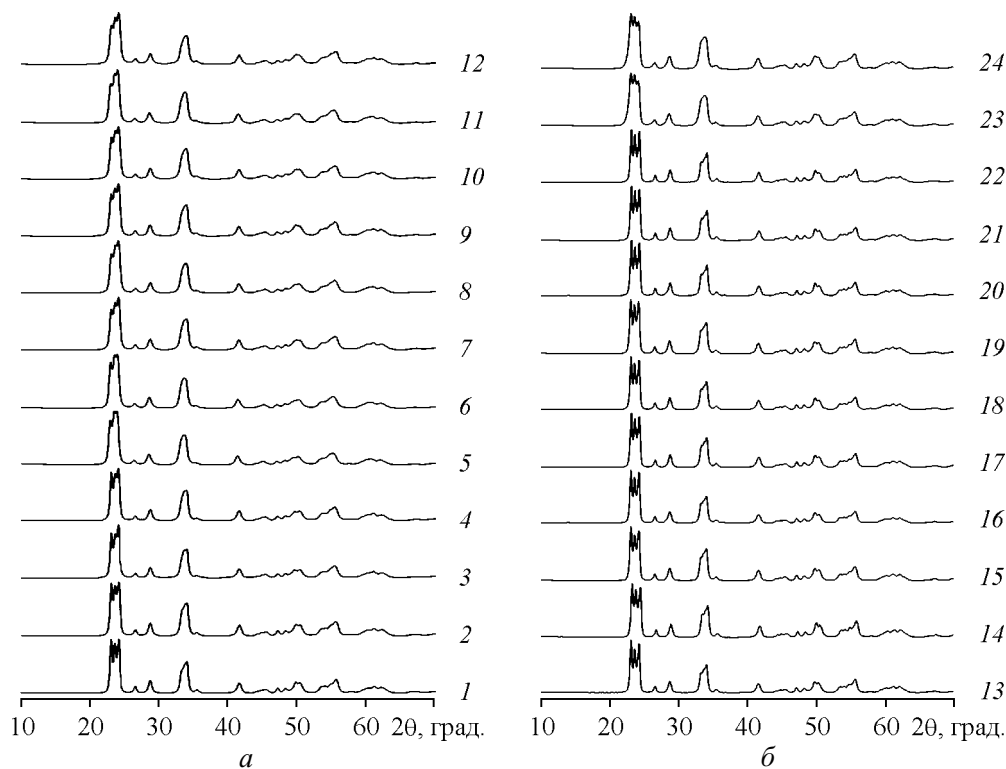


Рис. 2. Дифрактограммы ультрадисперсных порошков WO_3 (нумерация соответствует табл. 1), полученных при различных значениях мольного отношения: а – ГМТА/ $(NH_4)_{10}O_5W_{12}O_{36}$, б – ДМОА/ $(NH_4)_{10}O_5W_{12}O_{36}$.

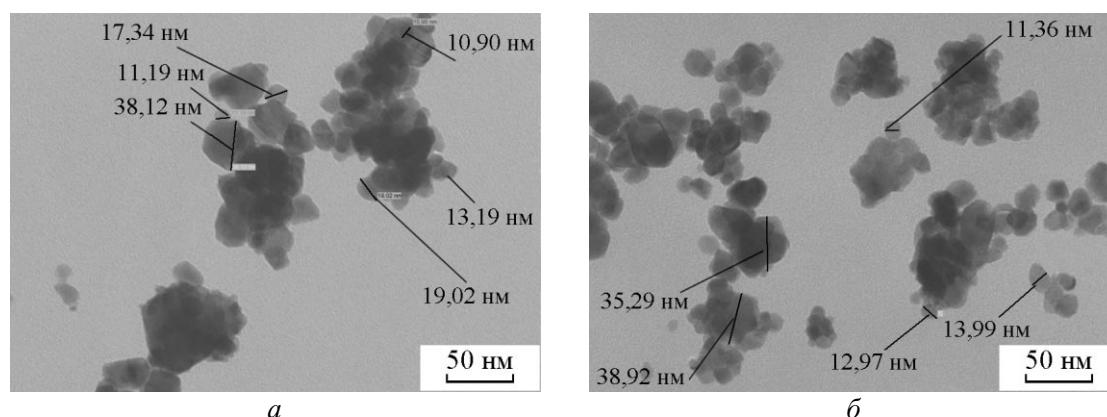


Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии ультрадисперсных порошков WO₃, синтезированных с использованием: а – ГМТА, б – ДМОА.

при использовании ГМТА частицы WO₃ были менее однородными по размерам, а также присутствовало заметное количество более крупных конгломератов.

Композит ВУ–WO₃

Композит на основе ультрадисперсного WO₃ и ВУ с широким распределением по диаметру (5,5 – 500 нм) был получен путем пропитки последнего водным раствором (NH₄)₁₀O₅W₁₂O₃₆. По данным элементного анализа, содержание WO₃ в композите составляло 33,7 масс.%. По данным РФЭС, вольфрам был распределен в объеме ВУ неравномерно, и его степень окисления зависела от глубины проникновения в объем ВУ.

С использованием ионного (Ag⁺) травления со скоростью 20 Å/мин было показано, что на поверхности содержание вольфрама составляло 2,3 – 2,6 ат.%, тогда как на глубине ~40 нм оно увеличивалось в полтора раза и достигало 3,9 ат.%. При этом степень окисления вольфрама уменьшалась от 6+ на поверхности волокна практически до величины <<1+ на глубине 40 нм (табл. 2). С высокой вероятностью можно предположить наличие на этой глубине связей W – O и W – C с участием атомов вольфрама с низкой степенью окисления. При этом доля вольфрама с низкой степенью окисления достигала 43 ат.%. На микрофотографии композита УВ-WO₃ (рис. 4), полученной с помощью ПЭМ, показано несколько волокон с внешним диаметром около 90 нм. Как отчетливо видно на рис. 4, на поверхности ВУ отсутствуют металлсодержащие частицы, они сосредоточены внутри композита, и их размер не превышает нескольких нанометров.

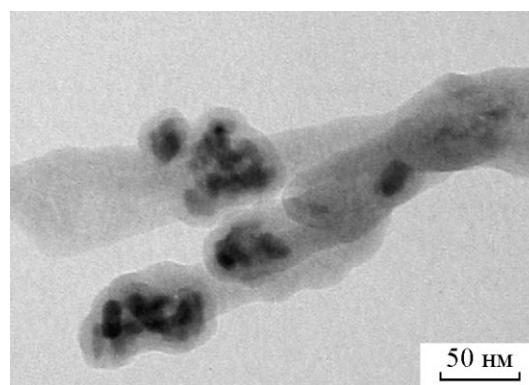


Рис. 4. ПЭМ микрофотографии композита УВ-WO₃.

На микрофотографии композита УВ-WO₃ (рис. 4), полученной с помощью ПЭМ, показано несколько волокон с внешним диаметром около 90 нм. Как отчетливо видно на рис. 4, на поверхности ВУ отсутствуют металлсодержащие частицы, они сосредоточены внутри композита, и их размер не превышает нескольких нанометров.

Тестирование композита ВУ-WO₃ в процессах конверсии гексана

Каталитическое тестирование полученного композита ВУ-WO₃ было проведено на примере газо-

Таблица 2

Результаты РФЭС анализа композита ВУ-WO₃

Состояние поверхности	Содержание, масс.%			Распределение вольфрама по степени окисления, ат. %		
	С	W	O	W ^{δ+} (δ+ <<1)	WO ₂ (4+)	WO ₃ (6+)
Исходное	78,0 – 79,5	2,3 – 2,6	15,1 – 16,1	0	0	100
После травления Ag ⁺ (на глубине ~40 нм)	73,7	3,9	12,0	43	22	35

Сводная таблица результатов тестирования катализатора ВУ- WO_3 в газофазной конверсии C_6H_{14} с H_2 (по данным газовой хроматографии)

Температура, °С	Конверсия, %	Состав жидкого продукта, масс.%			
		ΣC_5	Метилпентаны	Метилциклопентан	Изогептан
100	≤ 1	0	100	0	0
150	4	0	100	0	0
200	96	40	47	9	4
250	94	52	33	6	9

и жидкофазной конверсии гексана. Газофазную конверсию гексана с H_2 проводили в микрореакторе идеального вытеснения в интервале температур 100–250 °С при объемной скорости 600 ч⁻¹. Анализ полученных результатов приведен в табл. 3, он показывает, что катализатор относится к низкотемпературным, так, при 200–250 °С степень превращения на нем достигала 94–96%. Все продукты представляли собой углеводороды изо-строения C_5 – C_7 , причем образование гептана в конверсии с H_2 ранее наблюдали только на цеолитных катализаторах, модифицированных палладием или редкоземельными элементами [29].

Для сравнения конверсию гексана на том же катализаторе исследовали в жидкой фазе при температуре 60 °С и перемешивании. Практически единственным продуктом конверсии был 2-метилпентан, при этом степень превращения достигала 69–75%. Тестирование полученного композита ВУ- WO_3 в конверсии бензиновой фракции при 60 °С показало практически полное превращение углеводородов C_6 - C_7 и бензола, а основными продуктами являлись углеводороды C_7 - C_9 изо-строения и алкил- и полиалкил-ароматические компоненты.

Выводы

Предложены растворные методы синтеза — модифицированный золь-гель синтез и пропитка, для получения наноструктурированных материалов на основе WO_3 . Разработанный модифицированный золь-гель метод позволяет получать ультрадисперсные порошки WO_3 с размером кристаллитов 10–80 нм. При этом размер кристаллитов можно контролировать и направлять его изменения с шагом 10–15 нм. Во всех случаях формируется WO_3 с набором из трех сингоний из следующего ряда: mP32, tP16, aP32 и pP30. Установлено, что при пропитке ВУ раствором вольфрамата аммония $(NH_4)_{10}O_5W_{12}O_{36} \cdot 4H_2O$ формируется наноструктурированный композит, в котором вольфрам диспергирован в виде ионов с разной степенью окисления (от 0 до 6+) или мелких кластеров. При этом по мере удаления от поверхности волокна

наблюдается повышение содержания вольфрама с одновременным понижением его степени окисления. Сделано предположение о наличии в глубине УВ как связей $W(<<1+)-O$, так и $W(<<1+)-C$. Тестирование разработанного композита в газо- и жидкофазной конверсии гексана с водородом, а также в низкотемпературной гидроочистке бензиновой фракции показало, что он является перспективной моделью для разработки его основе низкотемпературного катализатора процессов обогащения углеводородного сырья для производства высокооктановых и низкосернистых топлив.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты №№ 13-03-00350_a, 14-02-00517_a, и 14-03-31007 мол_a.

Литература

- Hu C., Lu T., Chen F., Zhang R. A brief review of graphene-metal oxide composites and applications in photocatalysis. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 2013, v. 1, no. 1, p. 21–39.
- Walter M.G., Warren E.L., McKone J.R., Boettcher S.W., Mi Q.X., Santori E.A., Lewis N.S. Solar water splitting cells. *Chem. Rev.*, 2010, v. 110, p. 6446–6473.
- Wu Z., Zhou G., Yin L.C., Ren W., Li F., Cheng H.M. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 2012, v. 1, p. 107–131.
- Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию. *Успехи химии*, 2011, т. 80, № 8, с. 784–804.
- Rakhi R.B., Wei Chen, Dongkyu Cha, Alshareef. High performance supercapacitor using metal oxide anchored graphene nanosheet electrodes. *J. Mater. Chem.*, 2011, v. 21, p. 16197–16204.
- Zhu J., Zhu T., Zhou X., Zhang Y., Lou X.W., Chen X., Zhang H., Hoon Hng H., Yan Q. Facile synthesis of metal oxide/reduced graphene oxide hybrids with high lithium storage capacity and stable cyclability. *Nanoscale*, 2011, v. 3, p. 1084–1089.
- Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitor: a review. *Nanoscale*, 2013, v. 5, p. 72–88.

8. Chen Z., Santoso I., Wang R., Xie L.F., Mao H.Y., Huang H., Wang Y.Z., Gao X.Y., Chen Z.K., Wee A.T.S., Chen W. Surface transfer hole doping of epitaxial graphene using MoO₃ thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, v. 96, p. 213104 – 213106.
9. Srivastava S., Jain K., Singh V.N., Singh S., Vijayan N., Dilawar N., Gupta G., Senguttuvan T.D. Faster response of NO₂ in graphene-WO₃ nanocomposites. *Nanotechnology*, 2012, v. 23, p. 205501 – 205507.
10. Huang L., Wang Y., Tang J., Wang H., Wang H., Qiu J., Wang Y., Liu J., Liu J. Synthesis of graphene/metal nanocomposite film with good dispersibility via solvothermal method. *Sci.*, 2012, v. 7, p. 11068 – 11075.
11. Шаляпина А.Я., Соловьева А.Ю., Запорожец М.А., Хохлов Э.М., Плотниченко В.Г., Савилова С.В., Егоров А.В., Николайчик В.И., Буслая Е.Ю., Рустамова Е.Г., Авилон А.С., Губин С.П. Наночастицы оксида цинка на поверхности чешуек графена. *Журнал неорганической химии*, 2013, т. 58, № 3, с. 406 – 412.
12. Mwakikunga B.W., Forbes A., Sideras-Haddad E., Scriba M., Manikandan E. Assembly and properties of C:WO₃ nano-platelets and C:VO₃/V₂O₅ triangular capsules produced by laser solution photolysis. *Nanoscale Res. Lett.*, 2010, v. 5, p. 389 – 397.
13. Hu J., Ramadan A., Luo F., Qi B., Deng X., Chen J. One-step molybdate ion assisted electrochemical synthesis of a MoO₃ decorated graphene sheets and its potential applications. *J. Mater. Chem.*, 2011, v. 21, p. 15009 – 15014.
14. Guerret-Piecourt C., Le Bouar Y., Lolseau A., Pascard H. Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes. *Nature*, 1994, v. 372, p. 761 – 764.
15. Suh W.H., Suslick K.S. Magnetic and porous nanospheres from ultrasonic spray pyrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 12007 – 12010.
16. Joo S.H., Choi S.J., Oh I., Kwak J., Liu Z., Terasaki O., Ryoo R. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, 2001, v. 412(6843), p. 169 – 172.
17. Tsang S.C., Chen Y.K., Harris P.J.F., Green M.L.H. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature*, v. 372, p. 159 – 162.
18. Kim K., Lee S.H., Yi W., Kim J., Choi J.W., Park Y., Jin J.-I. Efficient field emission from highly aligned graphitic nanotubes embedded with gold nanoparticles. *Adv. Mater.*, 2003, v. 15, p. 1618 – 1622.
19. Zhou G., Wang D.-W., Yin L.-C., Li N., Feng Li F., Cheng H.-M. Oxygen bridges between NiO nanosheets and graphene for improvement of lithium storage. *ACS Nano*, v. 6, no. 4, p. 3214 – 3223.
20. Иони Ю.В., Любимов С.Е., Корлюков А.А., Антипин М.Ю., Даванков В.А., Губин С.П. Активность наночастиц палладия, нанесенных на оксид графена в реакции Сузуки – Мияура. *Изв. Академии наук. Серия химическая*, 2012, №9, с. 1810 – 1812.
21. Кузубов А.А., Краснов П.О., Кожевникова Т.А., Попов М.Н., Артюшенко П.В. Особенности декорирования углеродных нанотрубок атомами переходных металлов. *Химическая физика*, 2011, т. 30, № 1, с. 89 – 93.
22. Van De Krol R., Liang Y., Schoonman J. Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides. *J. Mater. Chem.*, 2008, v. 18, p. 2311–2320.
23. Hochbaum A.I., Yang P.D. Semiconductor nanowires for energy application. *Chem. Rev.*, 2010, v. 110, p. 527 – 546.
24. Law M., Greene L.E., Johnson J.C., Saykally R., Yang P.D. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nat. Mater.*, 2005, v. 4, p. 455 – 459.
25. Qian F., Wang G.M., Li Y. Solar-driven microbial photoelectrochemical cells with a nanowire photocathode. *Nano Lett.*, 2010, v. 10, p. 4686 – 4691.
26. Wang G.M., Yang X.Y., Qian F., Zhang J.Z., Li Y. Double-Sided CdS and CdSe Quantum Dot Co-Sensitized ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Nano Lett.*, 2010, v. 10, p. 1088 – 1092.
27. Trusova E.A., Kotsareva K.V. Laboratory technology of VI and VIII groups metals oxides ultradispersed powders, ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam. *Physics, chemistry and application of nanostructures*, 2013, p. 271 – 274.
28. Трусова Е.А., Коцарева К.В., Шелехов Е.В., Куцев С.В. Получение модифицированным золь-гель методом ультрадисперсных порошков оксидов кобальта, никеля, молибдена, вольфрама и композитов на их основе. *Российские нанотехнологии*, 2014, № 1 – 2, с. 80 – 88.
29. Rabo J. A. *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. J. A. Rabo. ACS Monograph, v. 171, Washington, D.C., 1976, p. 332 – 349.

Статья поступила в редакцию 17.01.2014 г.

Трусова Елена Алексеевна — *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (г. Москва), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области разработки и синтеза неорганических наноматериалов. E-mail: trusova03@gmail.com.*

Коцарева Клара Викторовна — *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (г. Москва), аспирант, младший научный сотрудник, специализируется в области разработки и синтеза неорганических наноматериалов. E-mail: kotsareva.k@gmail.com.*