

На правах рукописи

ХАНТИМЕРОВ СЕРГЕЙ МАНСУРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ**

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра Российской Академии наук (КФТИ КазНЦ РАН)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
КФТИ КазНЦ РАН
Сулейманов Наиль Муратович

Официальные
оппоненты: **Лебедев Николай Геннадьевич,**
доктор физико-математических наук, профессор
ФГАОУ ВПО «Волгоградский государственный
университет»

Гедмина Анна Владимировна,
кандидат химических наук,
заместитель директора
Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВПО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится « 2 » октября 2015 г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного
совета Д002.191.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки КФТИ
КазНЦ РАН, по адресу: 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, адрес сайта: [http://kfti.knc.ru/about-
institute/sovety/dissertation-council/announcements](http://kfti.knc.ru/about-institute/sovety/dissertation-council/announcements)

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим отправлять по адресу:
420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7.

Автореферат разослан «_____» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Хайбуллин Р.И.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Интерес исследовательских групп во всем мире к изучению каталитических и сорбционных свойств композитов на основе углеродных наноструктур (УНС) и металлических наночастиц связан с широким спектром их применений от базовых исследований до прикладных аспектов. Уникальные свойства углеродных наноструктур – высокая удельная поверхность, химическая и термическая стойкость, электропроводность позволяют использовать их в качестве эффективных носителей катализаторов, например, для электродных материалов в современных химических источниках тока, таких как топливные элементы (ТЭ) [1] и суперконденсаторы [2]. Так, например, использование композитных электродов углеродных наноструктур и металлических наночастиц дает возможность улучшить энергетическую емкость суперконденсаторов вследствие увеличения металлической составляющей электрода [3], а введение в состав электролита дополнительного реагента дает дополнительный вклад окислительно-восстановительных процессов в генерацию зарядов на активных металлических компонентах. Значительные перспективы углерод-металлические нанокомпозиты представляют при разработке малогабаритных низкотемпературных топливных элементов, использующих низкомолекулярные спирты (метанол, этанол) в качестве топлива. При этом одно из основных требований, предъявляемых к анодным катализаторам в таких ТЭ, – высокая активность в реакции окисления спирта. Таким образом, разработка метанольных и этанольных топливных элементов предполагает нахождение эффективных катализаторов их диссоциации. Как известно, в метанольном топливном элементе реакция диссоциации молекулы метанола на каталитическом электроде, содержащем Pt, протекает сложным путем, через образование промежуточных продуктов реакции (интермедиатов), таких как формальдегид, окись углерода, и конечного продукта водорода [4]. В данных процессах важное значение имеет кинетика реакции для каждого отдельного интермедиата, т.к. высокая производительность топливных элементов может быть достигнута только если все промежуточные соединения диссоциируют с высокой скоростью. Таким образом, важно знать константы скорости диссоциации интермедиатов для разработки эффективных катализаторов спиртовых ТЭ.

В последнее время ведутся интенсивные исследования по замене платиновых катализаторов. Так, например, вместо платины и ее сплавов можно использовать никель [5]. Основной интерес в данных работах представляют исследования механизма окисления спирта в щелочной среде и влияния размера каталитических частиц на их каталитическую активность.

Исследования сорбционных свойств углеродных наноструктур, в т.ч. углеродных нанотрубок (УНТ), интересны по следующей причине. Высокая химическая и механическая стойкость углеродных наноматериалов дополняется большой удельной поверхностью, образованной внутренними и внешними плоскостями углеродных трубчатых структур.

Существование полых наноразмерных каналов, в сочетании с поверхностными свойствами, быстро стимулировало работы по заполнению углеродных нанотрубок различными веществами, в том числе и водородом. Следует заметить, что, несмотря на многочисленные исследования сорбции водорода углеродными наноструктурами, имеющиеся литературные данные по сорбционной емкости весьма противоречивы. Это связано с тем, что остаются открытыми вопросы о физической и химической сорбции, роли внутренних полостей углеродных наноструктур, отсутствует фундаментальное понимание структуры и свойств водород-углеродных комплексов.

Большой интерес вызывают также исследования не только сорбционных, но и электрических и магнитных свойств УНС [6] и их изменение вследствие взаимодействия с водородом [7]. Так, недавние исследования, опубликованные в работе [8], показывают, что единичная углеродная плоскость может реагировать с атомарным водородом, который, локализуясь на углеродных π -орбиталях, приводит к переходу от sp^2 к sp^3 гибридизации зонной структуры графита и, соответственно, переходу металл-полупроводник-диэлектрик. Таким образом, исследование процесса взаимодействия водорода с углеродными наноструктурами является актуальной задачей современной науки и техники.

Актуальность выбранной тематики подтверждается также тем, что настоящая работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 07-08-12196-офи, № 09-08-01099-а и № 14-08-31384).

Целью настоящей работы является установление параметров каталитического окисления низкомолекулярных спиртов на композитных электродах на основе углеродных наноструктур и металлических наночастиц и выявление особенностей процесса взаимодействия водорода с коническими углеродными нанотрубками.

Для достижения поставленной цели **в работе решались следующие задачи:**

- проведение *in-situ* ЯМР и мюонных экспериментов по исследованию диссоциации метанола и детектированию промежуточных продуктов реакции его окисления на Vulcan XC-72/Pt-Ru нанокатализаторе;
- исследование электрокаталитических свойств композитов на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц в электролитических средах, содержащих низкомолекулярные спирты;
- исследование взаимодействия водорода с коническими углеродными нанотрубками и его влияния на их структурные и электронные свойства.

Научная новизна работы

1. Впервые *in situ* методами мюонной спиновой спектроскопии и ЯМР исследован процесс диссоциации метанола на углерод-металлическом нанокompозите Vulcan XC-72/Pt-Ru. Обнаружен сигнал мюонного спинового резонанса от формальдегида - промежуточного продукта диссоциации метанола, и определено время его существования в данной системе: 0,25 мкс. Методом ЯМР обнаружена линия протонного резонанса предположительно от

водорода, образовавшегося в процессе диссоциации метанола на поверхности углерод-металлического нанокompозита Vulcan XC-72/Pt-Ru.

2. Исследованы электрохимические свойства композитов на основе углеродных нанотрубок и наночастиц никеля, и обнаружена их электрокаталитическая активность к окислению низкомолекулярных спиртов в щелочной среде.

3. Впервые на конических углеродных нанотрубках получены гальваностатические кривые сорбции и десорбции водорода. Установлено, что электрохимическое наводороживание приводит к увеличению межплоскостного расстояния в углеродных нанотрубках данного типа. Впервые получены температурные зависимости проводимости наводороженных образцов конических углеродных нанотрубок. Установлено, что электрохимическое наводороживание приводит к уменьшению проводящих свойств конических углеродных нанотрубок. Данные изменения связаны с интеркаляцией водорода в межплоскостное пространство и его локализацией на π -связях графеновых плоскостей.

Научная и практическая значимость работы

Полученные результаты по исследованию электрокаталитической активности материалов на основе углеродных наноструктур и металлических (Ni, Pt/Ru) наночастиц к диссоциации низкомолекулярных спиртов могут быть использованы при разработке и создании материалов для электродов топливных элементов, использующих в качестве топлива метанол или этанол; при разработке топливных элементов, использующих смеси топлива и электролита в рабочем процессе, а также при разработке электрохимических конденсаторов нового поколения.

Результаты по исследованию взаимодействия конических углеродных нанотрубок с водородом представляют интерес при изучении взаимодействия водорода с другими углеродными наноструктурными материалами, изучении процессов электролитического интеркалирования водорода в углеродные наноматрицы и закономерностей образования углерод-водородных связей.

Методы исследования

В диссертационной работе для исследования образцов использовались следующие методы: рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), мюонная спиновая спектроскопия (μ SR), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), гальваностатические исследования и исследования проводимости образцов методом ван дер Пау.

Положения, выносимые на защиту

1. Метод мюонной спиновой спектроскопии позволяет детектировать формальдегид, являющийся промежуточным продуктом реакции диссоциации метанола на платино-рутениевом нанокатализаторе, нанесенном на углеродную подложку (Vulcan XC-72/Pt-Ru), и определить время существования формальдегида в данной системе.

2. На композитных электродах на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц наблюдается диссоциация низкомолекулярных спиртов в водно-щелочных растворах.

3. Электролитическое наводороживание приводит к изменениям структурных и электронных свойств конических углеродных нанотрубок, обусловленным локализацией водорода на π -связях графеновых плоскостей.

Достоверность результатов работы определяется комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, использованием современного оборудования для получения и исследования наночастиц, тщательным выбором образцов и всех деталей эксперимента, многократной повторяемостью экспериментальных результатов, а также их согласованностью с литературными данными.

Апробация работы

Результаты проведенных исследований были представлены в виде устных и стендовых докладов на Международных и Российских конференциях и симпозиумах: Итоговая конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН (Казань, 2006, 2015), Четвертая и Шестая Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики (Санкт-Петербург, 2007, 2010); 11-й международный семинар «Нанотехнологии в электронике, энергетике, экологии и медицине» (Санкт-Петербург, 2007); International Conference on Materials for Advanced Technologies (Singapore, 2007, 2009, 2011); VII международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2007); Всероссийская научно-практическая конференция «Физико-химические, биологические и медицинские аспекты нанотехнологий» (Астрахань, 2008); 18-th International Congress of Chemical and Process Engineering (Praha, Czech Republic, 2008); XI International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials», (Yalta, Ukraine, 2009); Всероссийская конференция «Безопасность при использовании наноматериалов и нанотехнологий» (Казань, 2009); 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (France, Nice, 2010); International Symposium «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications» (Moscow, 2010); V Международная молодежная научная конференция «Тинчуринские чтения» (Казань, 2010); Вторая Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для энергетики» (Москва, 2011); Международная научно-техническая конференция «ИМТОМ» (Казань, 2013); 3-rd International conference «Nanomaterials: Application & Properties» (Crimea, Ukraine, 2013); 8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites (Dresden, Germany, 2014).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 31 работах, из них 7 статей в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, одна глава в коллективной монографии, а также в материалах и тезисах вышеперечисленных конференций.

Личный вклад автора

Участие в обсуждении цели и задач представленной работы; проведение экспериментов методом циклической вольтамперометрии по исследованию каталитических свойств образцов на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц; проведение экспериментов методом мюонной спиновой спектроскопии; разработка электронного блока для потенциостата Экотест-ВА и проведение гальваностатических экспериментов; разработка и создание специальной установки и исследование проводящих свойств образцов конических углеродных нанотрубок; обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных; участие в написании, оформлении и подготовке статей в печать.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы; содержит 109 страниц текста, включая 37 рисунков и 3 таблицы. Библиография содержит 145 наименований.

Благодарности

Автор работы выражает благодарность научному руководителю Сулейманову Н. М. за постановку задачи и научное руководство; Куковицкому Е.Ф. и Шустову В.А. за приготовление образцов и их исследования методом рентгеновской дифракции; Зиганшиной С.А. и Бухараеву А.А. за помощь в проведении исследований каталитических свойств образцов и обсуждение результатов; Курбатовой Н.В. за исследования образцов методом КРС; Валидову А.А., Матухину В.Л. и Сахратову Ю.А. за обсуждение полученных результатов.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, показана новизна работы и практическая значимость полученных результатов, а также приведены сведения об апробации работы, ее структуре и объеме.

В первой главе приведен краткий литературный обзор физико-химических свойств углеродных нанотрубок, особенностей получения углерод/металлических нанокompозитов и их применения в электрохимических источниках тока. Также в данной главе рассматривается использование платины и никеля в качестве катализаторов в реакции окисления низкомолекулярных спиртов. Заключительная часть первой главы посвящена взаимодействию водорода с углеродными наноструктурными материалами.

Во второй главе рассматриваются экспериментальные методы и установки, использованные в ходе работы над диссертацией. В данной главе приводится также описание образцов, использованных в работе.

В третьей главе изложены результаты *in situ* μ SR и ЯМР-исследований диссоциации метанола на Pt/Ru наноразмерном катализаторе, нанесенном на углеродную подложку. Как известно, реакция диссоциации молекулы метанола на каталитическом электроде,

содержащем Pt, протекает сложным путем, через образование промежуточных продуктов реакции (интермедиатов), таких как формальдегид, окись углерода, и конечного продукта водорода. Поэтому эффективность метанольного топливного элемента существенно образом зависит от скоростей разложения интермедиатов в общем процессе диссоциации метанола. При этом, важное значение приобретает информация об этих процессах *in situ*, т.е. непосредственно в процессе разложения. Для проведения таких исследований в работе использовались методы мюонной спиновой спектроскопии и ЯМР, которые позволяют исследовать быстропротекающие процессы молекулярных превращений на поверхности каталитически активных материалов.

Для *in-situ* исследований динамики разложения метанола на углерод-металлических нанокатализаторах, в качестве последних использовался композит Vulcan XC-72/Pt-Ru, который представляет собой наночастицы Pt/Ru (размером менее 10 нм), нанесенных на углеродную чернь.

Мюонные эксперименты были проведены на мюонном пучке ($S\mu S$) Института им. П. Шеррера (PSI) в г. Виллиген (Швейцария) в продольном и поперечном магнитных полях. В основе мюонного метода лежит тот факт, что спин-поляризованные положительные мюоны имплантируются в исследуемый образец. Взаимодействие спина мюона с локальными магнитными полями изменяет поляризацию спина мюона, что позволяет исследовать статические и флуктуационные внутренние поля. Кроме того, во время термализации в веществе мюон может связать электрон, образуя атом мюония (μ^+e^-).

В слабых поперечных магнитных полях наблюдаются два перехода внутри триплета диаграммы Брейта - Раби, которые обусловлены присутствием мюония в веществе. Помимо сигналов от мюония, наблюдается и диамагнитная составляющая сигнала, связанная с мюонами, находящимися в диамагнитном окружении. При этом сигналы от мюония и диамагнитный сигнал имеют различные частотные характеристики (1.4 МГц/Гс - для мюония и 0.0136 МГц/Гс - для диамагнитного сигнала). Вследствие того, что масса мюона составляет примерно 1/9 массы протона, мюоний ведет себя как легкий изотоп водорода и участвует в похожих химических реакциях. В частности, мюоний может взаимодействовать с молекулой, имеющей ненасыщенную химическую связь, образуя мюонный радикал [10]. Мюонные исследования в продольном магнитном поле основаны на использовании процессов кроссрелаксации, приводящих к переносу поляризации от мюонных спинов к ядерным посредством сверхтонких взаимодействий с электронными спинами. При определенном магнитном поле происходит перенос поляризации от мюона к ядру в условиях квазипересечения уровней энергии общей квантовой системы, включающей спины мюона, электрона и ядер, а на графике исследуемой функции $\rho(B)$ наблюдается провал.

Мюонные эксперименты проводились следующим образом. Сначала исследовались образец катализатора. Затем образец с дегазированным метанолом. После этого метанол наносился на катализатор, и измерения проводились на полученных таким образом образцах. Сначала были проведены мюонные эксперименты в слабых поперечных магнитных полях.

На Рисунке 1а приведен спектр дегазированного метанола, полученный с помощью быстрого преобразования Фурье. Как видно из рисунка, наблюдаются три сигнала, наибольший из которых соответствует диамагнитному сигналу мюона, два других – это сигналы от мюония. На Рисунке 1б приведен спектр метанола, нанесенного на Pt-Ru/Vulcan XC-72 катализатор.

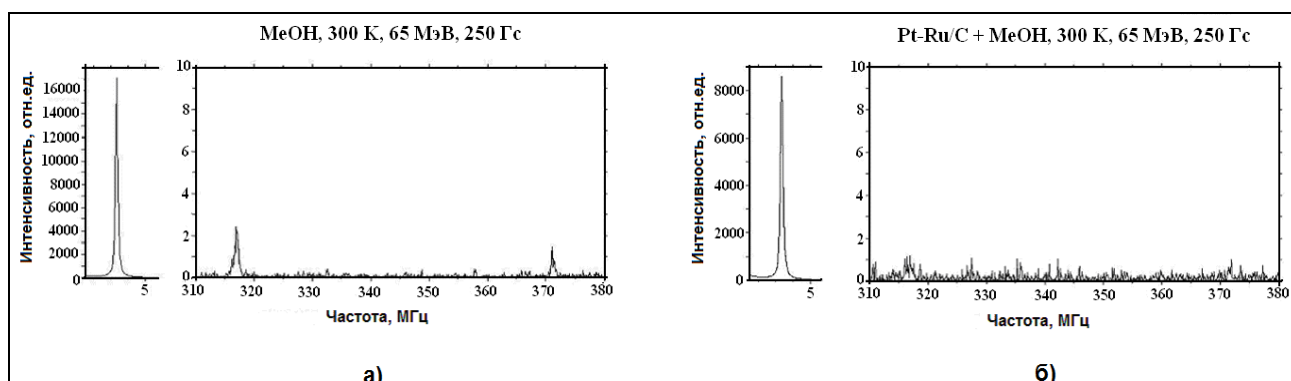


Рисунок 1 – Спектры метанола (а) и метанола, нанесенного на Pt-Ru/C катализатор (б), полученные с помощью быстрого преобразования Фурье.

После нанесения метанола на катализатор сигналы от мюония исчезли. Кроме того, амплитуда диамагнитного сигнала уменьшилась почти в два раза. Это может быть связано с тем, что образуются быстрорелаксирующие состояния мюона, наблюдать которые не удастся. Было принято решение провести мюонные исследования в продольном магнитном поле, что могло позволить наблюдать некоторые радикалы, ненаблюдаемые в исследованиях с поперечным магнитным полем, т.к. они не сильно зависят от короткого времени жизни прекурсора мюония. Эксперименты в продольном магнитном поле проводились при комнатной температуре, магнитное поле изменялось от 0 до 3 Тл. В результате проведенных экспериментов удалось впервые наблюдать кросс-релаксационный резонансный сигнал от образца Vulcan XC-72/Pt-Ru с нанесенным молекулярным слоем метанола. Резонансный сигнал наблюдается (Рисунок 2) в магнитном поле 2.018 Тл, которое определяется выражением

$$B_r = (A_\mu - A_p) / 2(\gamma_\mu - \gamma_p), \quad (1)$$

где A_μ и A_p представляют собой мюонную и протонную константы сверхтонкого взаимодействия, а γ_μ и γ_p – величины гиромагнитных отношений для мюона и протона, соответственно. Полученный сигнал приписан мюонному радикалу, образованному присоединением мюония к молекуле формальдегида в процессе термализации мюона в многофазной среде, содержащей промежуточные продукты реакции разложения метанола на исследуемом катализаторе.

Ширина линии резонансного сигнала составляла 35 мТл (350 Гс). При этом внутренняя исходная ширина резонансного сигнала мюонного радикала, которая определяется средним временем жизни мюона (2 микросекунды), составляет 6 мТл (60 Гс).

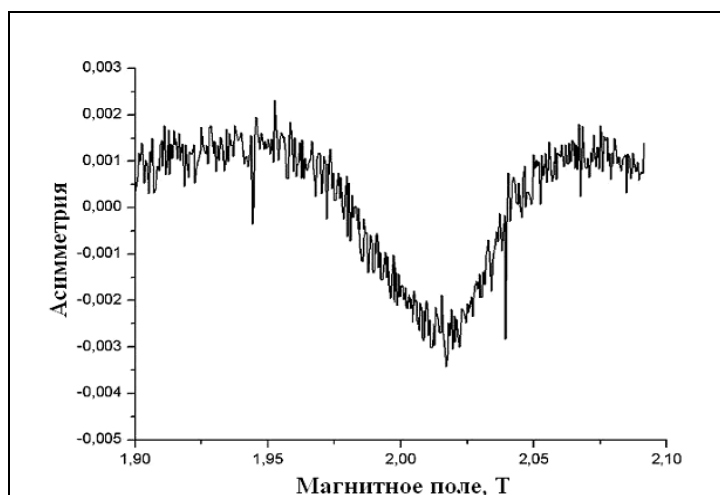


Рисунок 2 – Кросс-релаксационный резонансный сигнал мюонного радикала, образованного присоединением мюония к молекуле формальдегида.

Это означает, что имеется дополнительный вклад в ширину линии резонанса, обусловленный вкладом химических процессов диссоциации формальдегида на поверхности катализатора. Соотношение неопределенности Гейзенберга устанавливает связь между неопределенностью энергии системы (ΔE) и временным интервалом (Δt): $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$. В свою очередь, уравнение Планка $\Delta E = \hbar \Delta \omega$, связывает ΔE со средним временем жизни при переходе системы из одного состояния в другое: $\Delta t = 1/\Delta \omega$, где $\Delta \omega$ определяет частоту переходов или величину уширения спектральной линии в результате таких переходов. Величина дополнительного вклада в ширину линии резонанса, обусловленная вкладом химических процессов диссоциации формальдегида на поверхности катализатора, составляет 290 Гс в полевых единицах. Гиромагнитное отношение мюона равно 13.6 кГц/Гс. Таким образом, ширина линии резонансной линии, связанная с процессом диссоциации формальдегида до окиси углерода и водорода в частотных единицах составляет 3.944 МГц. Отсюда получаем, что среднее время химической реакции диссоциации молекулы формальдегида составляет 0.25 микросекунды.

Также в данной главе приведены результаты *in-situ* ЯМР-исследований диссоциации метанола на Vulcan XC-72-Pt/Ru катализаторе. На Рисунке 3а представлен ^1H ЯМР-спектр исходного метанола. Как видно, спектр состоит из двух узких резонансных линий с химические сдвигами 4,902 ppm и 3,292 ppm, соответствующими OH и CH_3 группам молекулы метанола, и дополнительной резонансной линии (химический сдвиг 4,065 ppm) от остаточных протонов дейтерированной воды, которая использовалась в качестве сигнала лока. В спектре ЯМР образца Vulcan XC-72/Pt-Ru с нанесенным метанолом (Рисунок 3б) отчетливо наблюдаются 2 резонансные линии с химическим сдвигом $\delta = 4.496$ ppm (ширина линии $\Delta \omega = 470$ Гс) и $\delta = 5.887$ ppm (ширина линии $\Delta \omega = 560$ Гс). Отсюда следует, что ^1H ЯМР спектр метанола, нанесенного на поверхность такого катализатора, состоит из двух сигналов, сдвинутых в сторону сильных магнитных полей относительно сигнала для исходного метанола. При этом, значения сдвигов составляют 0,985 и 1,204 ppm, соответственно, для групп OH и CH_3 . Такие небольшие сдвиги указывают слабое взаимодействие молекулы метанола с поверхностью углеродной сажи, что характеризуется физисорбированными молекулами, связанными силами Ван-дер-Ваальса. Что касается сигнала ЯМР с $\delta = 3.81$ ppm, то предполагается, что этот сигнал связан с водородом,

Это означает, что имеется дополнительный вклад в ширину линии резонанса, обусловленный вкладом химических процессов диссоциации формальдегида на поверхности катализатора. Соотношение неопределенности Гейзенберга устанавливает связь между неопределенностью энергии системы (ΔE) и временным интервалом (Δt): $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$. В свою очередь, уравнение Планка $\Delta E = \hbar \Delta \omega$, связывает ΔE со средним временем жизни при переходе

адсорбированном на поверхности углеродного носителя Vulcan XC-72. Похожий сигнал был обнаружен в работе [11], в которой методом ЯМР исследовалась адсорбция водорода на углеродных нанотрубках.

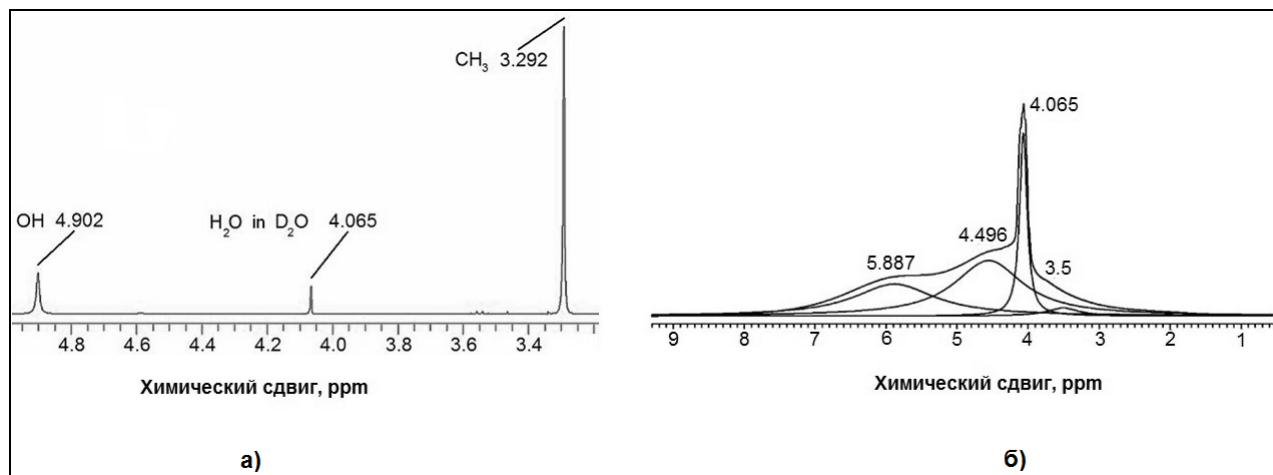


Рисунок 3 – ¹H ЯМР-спектры исходного метанола (а) и метанола, нанесенного на Vulcan XC-72/Pt-Ru катализатор (б).

Кроме того, аналогичный сигнал ЯМР был наблюден нами при исследованиях электрохимически наводороженных образцов углеродных нанотрубок [A1]. При наводороживании углеродных нанотрубок на их поверхности адсорбируется водород, который и дает рассмотренный выше сигнал поглощения.

В четвертой главе представлены результаты исследований электрокаталитических свойств композитов на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц. В качестве образцов были использованы композитные электроды, содержащие углеродные нанотрубки и наночастицы никеля, синтезированные методом химического парового осаждения на никелевой подложке при температуре синтеза 550 °С. При этом наночастицы никеля формируются на стенках и концах УНТ непосредственно в процессе синтеза.

Электрокаталитические свойства УНТ/Ni соединений были исследованы методом циклической вольтамперометрии при помощи потенциометрического комплекса Экотест-ВА с использованием трехэлектродной ячейки. В качестве рабочих электродов использовались композитные электроды на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц (площадь поверхности 0.2 см²). Платиновая фольга служила вспомогательным электродом, а хлорид-серебряный электрод использовался в качестве электрода сравнения. Было использовано несколько электролитов: 0.1 М КОН, 0.1 М КОН + 0.01 М СН₃ОН, 0.1 М КОН + 0.1 М С₂Н₅ОН, 0.1 М КОН + 0.02 М СН₃ОН, 0.1 М КОН + 0.02 М С₂Н₅ОН. На Рисунке 4 приведены циклические вольтамперограммы композита УНТ/Ni в 0.1 М КОН и в 0.1 М КОН + 0.02 М СН₃ОН.

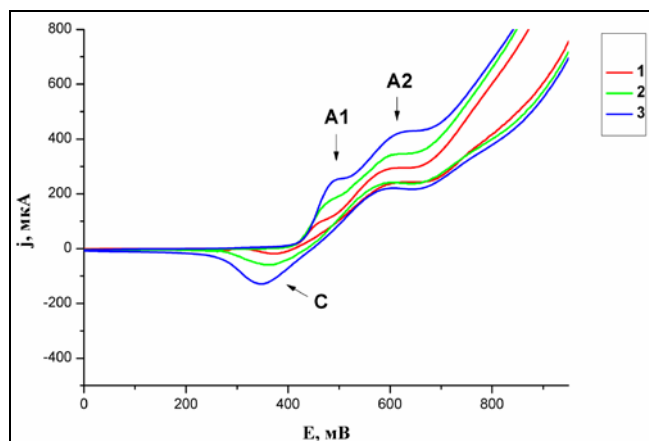
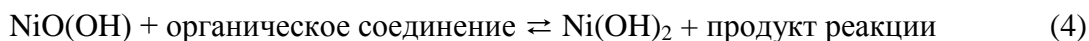


Рисунок 4 – Циклические вольтамперограммы электроокисления метанола в щелочи при различных скоростях развертки потенциала. 1 – 10 мВ/с, 2 – 20 мВ/с, 3 – 50 мВ/с.

что имеет место разложение спирта в щелочной среде на композитном УНТ/Ni электроде.

Схему электрокатализа в этом случае можно представить следующим образом:



Кроме того, наблюдается увеличение интенсивности окислительно-восстановительных пиков с ростом скорости развертки потенциала. При этом наблюдается линейная зависимость как для анодного, так и для катодного пиков. Это может быть связано с электрохимической активностью окислительно-восстановительной пары при поверхностно-контролируемом процессе и указывает на то, что преобразование $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ протекает значительно быстрее, чем окисление спирта.

В данной главе также было исследовано влияние размера никелевых частиц на их электрокаталитическую активность. Было установлено, что при переходе от массивного никеля к наночастицам наблюдается увеличение волны тока, обусловленного окислением спирта.

В пятой главе рассмотрено взаимодействие водорода с коническими углеродными нанотрубками кУНТ. Данный тип нанотрубок состоит из объединенных конических сегментов с открытыми концами. Такая структура, состоящая из открытых щелеподобных графеновых слоев, является идеальной для интеркаляции водорода.

Для проведения электрохимических исследований из углеродных нанотрубок формировались дисковые электроды. Масса углеродных нанотрубок в образце составляла 4,5 мг. Исследование сорбционной емкости образцов проводилось электрохимическим методом в трехэлектродной ячейке на базе потенциометрического комплекса Экотест-ВА,

Как видно из рисунка, в водном растворе щелочи наблюдается пара окислительно-восстановительных пиков при потенциалах 450 мВ (пик A1) и 350 мВ (пик C), которые приписываются окислительно-восстановительной паре $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, образующейся на поверхности катализатора в щелочной среде [12].

Было обнаружено, что при добавлении спирта (метанола или этанола) на вольтамперограмме наблюдается дополнительный пик тока при потенциале около 650 мВ. Это свидетельствует о том,

модернизированного регулируемым источником тока. В качестве рабочего электрода использовался образец с углеродными нанотрубками, помещенными во фторопластовое кольцо. Платиновая фольга служила вспомогательным электродом, а хлорид-серебряный электрод использовался в качестве электрода сравнения. Исследования проводились в водном растворе щелочи (3М КОН). Ток заряда и разряда составлял - 0,25 мА и 0,25 мА, соответственно. Были получены зарядно-разрядные кривые образца многослойных УНТ. Разрядная емкость для данного образца составила 41,62 мАч/г, что соответствует 0,156 вес.% водорода.

В рамках задачи исследования сорбционных свойств конических углеродных нанотрубок, особый интерес вызывают установление формы и позиции локализации водорода в углеродных нанотрубках и изучение физических свойств наводороженных образцов кУНТ. Для этого исходные и наводороженные образцы конических УНТ были исследованы методом комбинационного рассеяния света. На Рисунке 5 представлены спектры КРС исходных и наводороженных образцов конических УНТ. Как видно из рисунков, представленные спектры имеют ряд характерных полос. Во-первых, это G-полоса (1580 см^{-1}), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графитового слоя. Во-вторых, это D-полоса ($\sim 1350\text{ см}^{-1}$), интенсивность которой характеризует дефектность образца. Наблюдаемая в области 2700 см^{-1} полоса G' (2D) интерпретируется как первый обертоном D-полосы. Данная 2D-полоса имеет важное значение, т.к. ее частота близка к рамановской частоте валентных колебаний C–H связи ковалентно связанного водорода ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$). Как видно из рисунка, в наводороженном образце интенсивность линии значительно уменьшается по сравнению с исходным. Кроме того, пик сдвинулся в высокочастотную область на 10 см^{-1} .

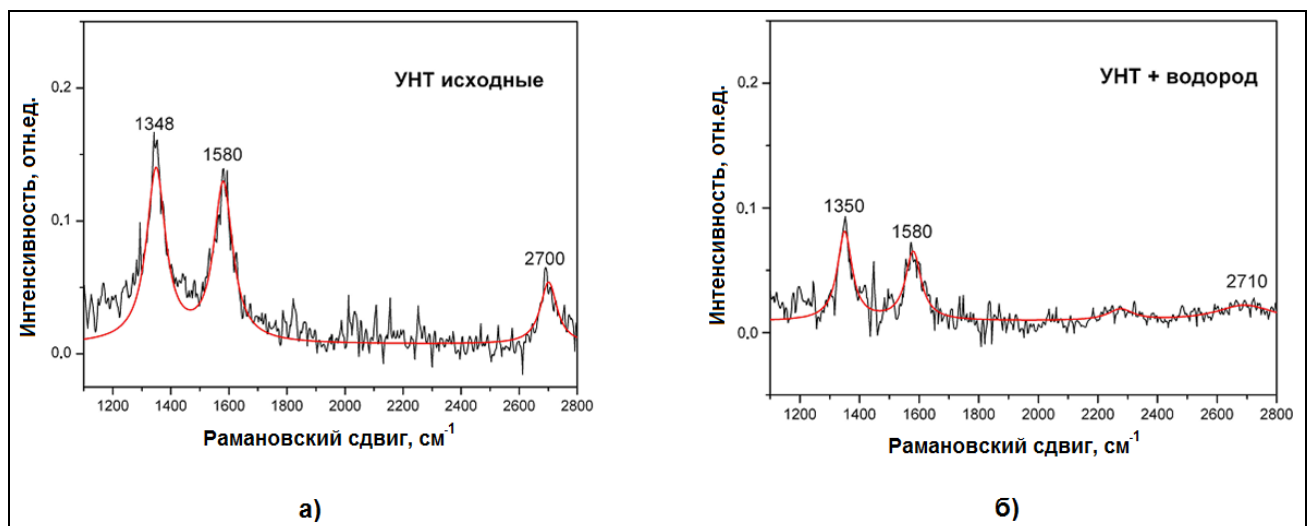


Рисунок 5 – Спектры КРС исходных (а) и наводороженных (б) конических УНТ.

Аналогичный результат был получен авторами работ [8, 13], в которых исследовалось взаимодействие водорода с единичной углеродной плоскостью – графеном, связывали этот факт с локализацией водорода на углеродных π -орбиталях и образованием химических C–H

связей. После высокотемпературного отжига и, как следствие, десорбции водорода, интенсивность линии восстанавливалась. На основании вышеизложенного можно предположить, что в нашем случае падение интенсивности 2D-полосы связано с сорбцией водорода путем образования С–Н связи и возможной локализации водорода в межплоскостном пространстве кУНТ. Кроме того, в данных работах интересной особенностью изучения процессов взаимодействия водорода с графеном явилось то, что обработка в водородной плазме приводила к локализации водорода на углеродных π -орбиталях листа графена с образованием химических С–Н связей. Это приводило к переходу от sp^2 к sp^3 гибридизации зонной структуры графита и, соответственно, переходу металл-полупроводник-диэлектрик. Нами было сделано предположение, что при использовании электролитического метода водород может интеркалировать в межплоскостное пространство конических УНТ и, как следствие, изменять межплоскостное расстояние в таких трубках и изменять (уменьшать) их проводимость. Для подтверждения данной гипотезы исходные и наводороженные образцы были исследованы методом рентгеновской дифракции, и была исследована их проводимость.

Было установлено, что электрохимическое наводороживание приводит к изменению профиля дифракционного пика ($2\theta = 26^\circ$), соответствующего межплоскостному расстоянию в УНТ (см. Рисунок 6). Для описания профиля данного пика его аппроксимирующая кривая раскладывалась на несколько компонент. Было установлено, что двух компонент вполне достаточно для тщательного описания профиля, а увеличение числа компонент не ведет к повышению точности подгонки. Эти две компоненты соответствуют частицам графита и, непосредственно, углеродным нанотрубкам, из которых состоит образец.

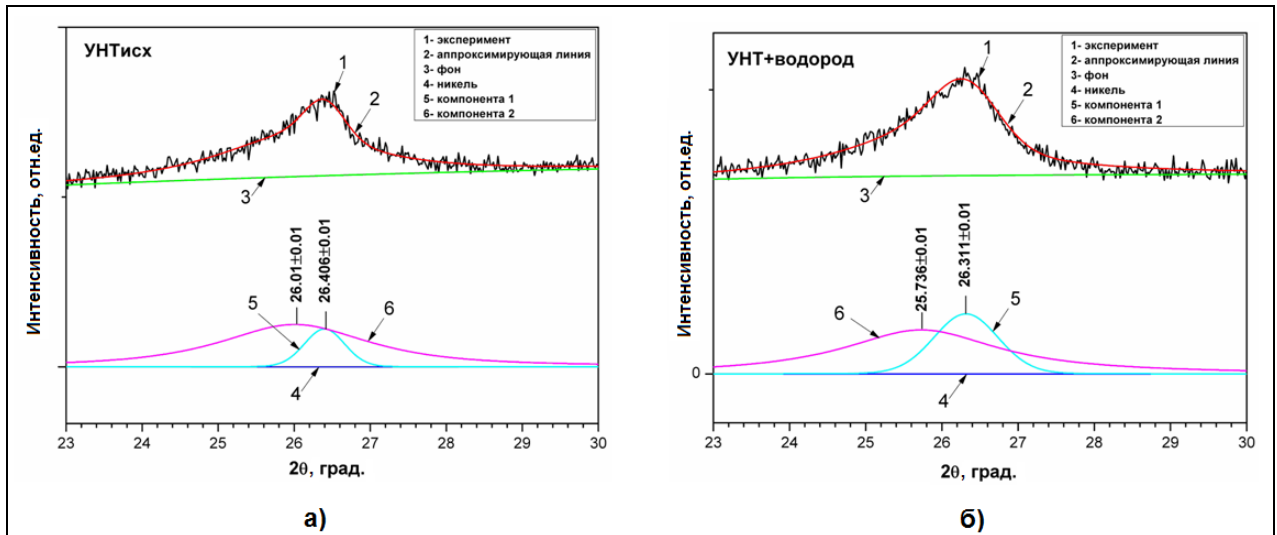


Рисунок 6 – Рентгенограммы исходного (а) и наводороженного (б) образцов конических углеродных нанотрубок

Проведенный анализ показал, что в наводороженных образцах меняется соотношение интенсивностей компонент дифракционного пика, а также их положение друг относительно друга (Таблица 1). В соответствии с уравнением Вульфа-Брегга, было рассчитано, что

наблюдается увеличение межплоскостного пространства с 3.42 Å до 3.48 Å. Кроме того, наблюдается увеличение микронапряжений ($\Delta d/d$) на 60%. Как известно, данные микронапряжения связаны с дефектом структуры и присутствием интеркалированных элементов. В недавней теоретической работе [14] авторами был сделан вывод о том, что наводороживание графена может привести к появлению нового материала - графана, и что в наводороженном графене чередующиеся атомы углерода будут вытягиваться из плоскости в противоположных направлениях в результате присоединения к ним атомов водорода. В этой связи, полученные результаты могут быть связаны со структурными изменениями, происходящими при наводороживании в конических стенках УНТ, образованных единичными графитовыми слоями.

Таблица 1 – Структурные характеристики исходных и наводороженных кУНТ.

Образец	Компонента 1		Компонента 2		Центр тяжести дифракционного пика, 2 θ , град	$\Delta d/d$, %
	Размер ячейки (c), Å	2 θ , град	Размер ячейки (c), Å	2 θ , град		
УНТ _{исх}	6,741 ±0,005	26,41	6,841 ±0,005	26,01	26,1	1±0.1
УНТ _{+водород}	6,774 ±0,005	26,31	6,968 ±0,005	25,74	25,9	1,6±0.05

Были исследованы проводящие свойства наводороженных образцов УНТ. Для этого порошок из углеродных нанотрубок прессовался в таблетку, которая оставалась в пресс-форме под приложенным давлением в течение 6 часов для создания однородной структуры. Омические контакты к образцам были сделаны из 0.1 мм серебряной проволоки и закреплялись с помощью серебряной пасты. Температурные зависимости проводимости измерялись четырехзондовым методом ван дер Пау в интервале температур от 77 К до 300 К. Результаты измерения проводимости представлены на Рисунке 7.

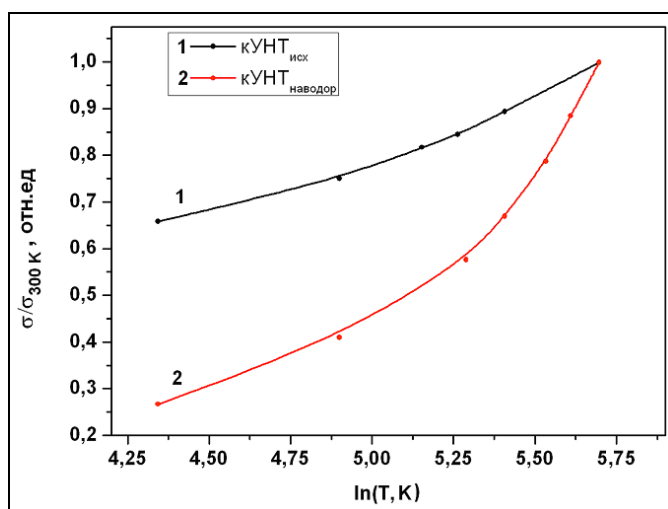


Рисунок 7 – Температурная зависимость проводимости конических углеродных нанотрубок. Здесь: кУНТ_{исх} – исходный образец, кУНТ_{наводор} – образец после электрохимического наводороживания, σ_{300} – проводимость при 300 К.

Как видно из рисунка, электрохимическое наводороживание приводит к снижению проводимости конических углеродных нанотрубок. Такое поведение может быть обусловлено уменьшением концентрации носителей тока в результате наводороживания. Можно предположить, что электрохимическая обработка

приводит к интеркаляции водорода в межплоскостное пространство УНТ и к локализации водорода на углеродных π -связях листа графена с образованием химических С–Н связей. Это, в свою очередь, приводит к переходу от sp^2 к sp^3 гибридизации зонной структуры графита и, соответственно, переходу металл-полупроводник-диэлектрик.

В заключении перечислены основные результаты и выводы:

1. *In situ* методами мюонной спиновой спектроскопии и ЯМР исследован процесс диссоциации метанола на углерод-металлическом нанокompозите Vulcan XC-72/Pt-Ru. Обнаружен сигнал мюонного спинового резонанса от промежуточного продукта диссоциации метанола – формальдегида, и определено время его существования в данной системе. Методом ЯМР наблюдается линия протонного резонанса от водорода, образовавшегося в процессе диссоциации метанола. Таким образом, показано, что методы мюонной спиновой спектроскопии и ЯМР позволяют исследовать *in-situ* процессы разложения сложных молекулярных систем на поверхности катализаторов.

2. Синтезированы и исследованы электрокаталитические свойства композитов на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц, образующихся на поверхности УНТ в процессе синтеза. Обнаружено, что данные композиты работают как эффективные катализаторы окисления низкомолекулярных спиртов в щелочных средах.

3. Проведены исследования взаимодействия водорода с коническими углеродными нанотрубками. Получены гальваностатические кривые сорбции и десорбции водорода. Обнаружено увеличение межплоскостного расстояния в конических углеродных нанотрубках и изменение их проводящих свойств. Показано, что данные изменения структурных и электронных свойств конических углеродных нанотрубок обусловлены локализацией водорода на углеродных π -связях графеновых плоскостей.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке эффективных электродов топливных элементов, электрохимических конденсаторов нового поколения, а также представляют интерес при изучении взаимодействия водорода с другими углеродными наноструктурными материалами, изучении процессов электролитического интеркалирования водорода в углеродные наноматрицы и закономерностей образования углерод-водородных связей.

Список цитируемой литературы

1. Carbon nanotube architectures as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells / W. Zhang, P. Sherrell, A.I. Minett, et al. // *Energy and Environmental Science*. – 2010. – Vol. 3, no. 9. – P. 1286-1293.
2. Pan, H. Carbon nanotubes for supercapacitor / H. Pan, J. Li, Y.P. Feng // *Nanoscale Res. Lett.* – 2010. – Vol. 5, no. 3. – P. 654-668.
3. Hybrid materials for supercapacitor application / A. Malak, K. Fic, C. Vix-Guterl, E. Fracowiak // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – Vol. 14. – P. 811-816.

4. Тарасевич, М.Р. Топливные элементы прямого окисления спиртов / М.Р. Тарасевич, А.В. Кузов // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2010. – Т. 7, №87. – С. 86-108.
5. Youngmi, Y. Electrocatalytic oxidation of ethanol on nanoporous Ni electrode in alkaline media / Y. Youngmi, U. Sunghyun, L. Jaeyoung // *Electrocatalysis*. – 2010. – Vol. 1, no. 2. – P. 104-107.
6. Determination of the DC electrical conductivity of multiwalled carbon nanotube films and graphene layers from noncontact time-domain terahertz measurements / E. Dadrasnia, H. Lamela, M.B. Kuppam, et al. // *Advances in Condensed Matter Physics*. – 2014. – Vol. 1. – P. 1-6.
7. Krishnamurthy, G. Synthesis of carbon nanotubes and carbon spheres and study of their hydrogen storage property by electrochemical method / G. Krishnamurthy, R. Namitha, S. Agarwal // *Procedia Materials Science*. – 2014. – Vol. 5. – P. 1056.
8. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, et al. // *Science*. – 2009. – Vol. 323. – P. 610.
9. Positive Muons and Muonium in Matter / J.H. Brewer, K.M. Crowe, F.N. Gygax, A. Schenck // In: *Muon physics* / Ed. by Hughes V.M., Wu C.S. – New York: Academic Press, 1975. – 315 p.
10. Reid, I.D. Surface-adsorbed free radicals observed by positive-muon avoided-level-crossing resonance / I.D. Reid, T. Azuma, E. Roduner // *Nature*. – 1990. – Vol. 345. – P. 328-330.
11. Shen K. ^1H and ^2H NMR of Hydrogen Adsorption on Carbon Nanotubes / K. Shen, T. Pietra // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 9937-9942.
12. CNT-network modified Ni nanostructured arrays for high performance non-enzymatic glucose sensors / J. Zhu, J. Jiang, J. Liu, et al. // *RSC Adv*. – 2011. – Vol. 1. – P. 1020-1025.
13. Roco, M.C. Nanotechnology research directions / M.C. Roco, R.S. Williams. – Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2000. – 360 pp.
14. Sofo, J.O. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon / J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber // *Phys. Rev. B*. – 2007. – Vol. 75. – P.1534011-1534014.

Список публикаций автора по теме диссертации

- [A1]. Investigation of electrochemically hydrogenated carbon nanotubes [Текст] / **S.M. Khantimerov**, N.M. Suleimanov, E.F. Kukovitsky, et. al. // *Inter. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – P. 1236-1238.
- [A2]. In situ muSR and NMR investigation of methanol dissociation on carbon-supported nanoscaled Pt-Ru catalyst [Текст] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, R. Scheuermann, et al. // *J. Solid State Electrochem*. – 2013. – Vol. 17. – P. 2115-2121.
- [A3]. Fuel Cell Electrodes Based on Carbon Nanotube/Metallic Nanoparticles Hybrids Formed on Porous Stainless Steel Pellets [Text] / **S.M. Khantimerov**, E.F. Kukovitsky, N.A. Sainov, N.M. Suleimanov // *Inter. J. Chem. Eng*. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1-4.
- [A4]. Применение углеродных наноструктурных материалов в топливных элементах [Текст] / Н.М.Сулейманов, В.Л. Матухин, Е.Ф. Куковицкий, **С.М. Хантимеров** // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2006. – №. 6. – С. 89-90.

- [A5]. Electrooxidation of ethanol on carbon nanotube-nickel nanoparticles composites in alkaline media [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, E.F. Kukovitsky, V.L. Matukhin // J. Solid State Electrochem. – 2008. – Vol. 12. – P. 1021-1023.
- [A6]. Effect of electrochemical treatment on structural properties of conical carbon nanotubes [Text] / **S.M. Khantimerov**, V.A. Shustov, N.V.Kurbatova, et al. // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. – 2013. – Vol. 113. – P. 597-602.
- [A7]. Нанотехнологии в энергетике [Текст] / Ю.Я. Петрущенко, В.Л. Матухин, **С.М. Хантимеров** и др. // Энергетика Татарстана. – 2011. – № 1.– С. 16-24.
- [A8]. Methanol-to-hydrogen decomposition and electrochemical hydrogen absorption in carbon nanostructures [Text] / N. Suleimanov, **S. Khantimerov**, E. Kukovitsky, et al. // Materials for advanced technologies: Book of abstracts of the International Conference, Singapore, 28 June - 03 July 2009. – Singapore, 2009. – P. 25.
- [A9]. In situ muSR and NMR investigations of methanol dissociation on carbon supported nanoscaled catalysts [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, R. Scheuermann, et al. // Chemical and Process Engineering: Proceedings of 18-th International Congress, Prague, Czech Republic, 24-28 August 2008. – Prague, 2008. – P. 665.
- [A10]. Methanol (ethanol) to hydrogen decomposition on carbon-metal nanostructured composites [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, E.F. Kukovitsky, et al. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Conference messages of XI International Conference, Yalta, Ukraine, 25 – 31 August 2009. – Kiev, 2009. – P. 706-707.
- [A11]. **Хантимеров, С.М.** Исследование каталитических свойств композитов на основе углеродных нанотрубок и наночастиц никеля и их использование в качестве электродов топливных элементов [Текст] / С.М. Хантимеров, С.А. Зиганшина // Итоговая конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН: Сборник материалов, Казань, Россия, 23 марта 2006. – Казань: КФТИ КазНЦ РАН, 2006. – С. 59-62.
- [A12]. **Хантимеров, С.М.** Электроокисление этанола на углерод-никелевых нанокompозитах в щелочной среде [Текст] / С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов, Е.Ф. Куковицкий // Ежегодник КФТИ КазНЦ РАН. – Казань: КФТИ КазНЦ РАН, 2007. – С. 113-115.
- [A13]. Сулейманов, Н.М. Топливные элементы на углеродных нанотрубках [Текст] / Н.М. Сулейманов, Е.Ф. Куковицкий, **С.М. Хантимеров**, В.Л. Матухин // Нанотехнологии в электронике, энергетике, экологии и медицине: Материалы 11-го международного семинара, Санкт-Петербург, Россия, 19-23 ноября 2007. – Санкт-Петербург, 2007. – С. 70.
- [A14]. **Хантимеров, С.М.** Электроокисление этанола на углерод-никелевых нанокompозитах в щелочной среде [Текст] / С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов, Е.Ф. Куковицкий, В.Л. Матухин // Физические проблемы водородной энергетики: Тезисы докладов Четвертой Российской конференции, Санкт-Петербург, Россия, 26-28 ноября 2007. – Санкт-Петербург, 2007. – С. 130-131.
- [A15]. Suleimanov, N.M. The use of carbon nanostructured materials for fuel cells [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, E.F. Kukovitsky, V.L. Matukhin // Materials for Advanced

Technologies: Book of abstracts of the International Conference, Singapore, 1-6 July 2007. – Singapore, 2007. – P. 27.

[A16]. Сулейманов, Н.М. Применение углерод-металлических нанокомпозигов для топливных элементов [Текст] / Н.М. Сулейманов, В.Л. Матухин, Е.Ф. Куковицкий, **С.М. Хантимеров** // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Материалы VII международной научной конференции, Кисловодск, Россия, 17-22 сент. 2007. – Кисловодск, 2007. – С. 218.

[A17]. **Хантимеров, С.М.** Углеродные наноструктурные материалы для водородной энергетики [Текст] / С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов, Е.Ф. Куковицкий // Физико-химические, биологические и медицинские аспекты нанотехнологий: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, Астрахань, Россия, 22-24 сент. 2008. – Астрахань: Астрах. ун-т, 2008. – С. 43-44.

[A18]. Сулейманов, Н.М. Углеродные нанотрубки как среды для хранения водорода и электрохимических преобразований [Текст] / Н.М. Сулейманов, **С.М. Хантимеров** // Безопасность при использовании наноматериалов и нанотехнологий: Материалы всероссийской конференции, Казань, Россия, 29-30 апр. 2009. – Казань, 2009. – С. 22.

[A19]. **Хантимеров, С.М.** Хранение водорода в углеродных наноструктурных материалах [Текст] / С.М. Хантимеров, Ю.А. Сахратов // Тинчуринские чтения: Материалы V Международной молодежной научной конференции, Казань, Россия, 28-29 апр. 2010. – Казань: Изд-во Казан. гос. энерг. ун-та, 2010. – С. 26.

[A20]. Electrochemical study of conic carbon nanotubes as hydrogen storage systems [Text] / **S. Khantimerov**, N. Suleimanov, E. Kukovitsky, et al. // Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications: Book of abstracts of the International Symposium, Moscow, Russia, 19-23 July 2010. – Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2010. – P. 390.

[A21]. Hydrogen storage properties of conic carbon nanotubes [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, E.F. Kukovitsky, et. al. // Electrochemistry from Biology to Physics: Proceedings of the 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, France, 26 Sept. - 1 Oct. 2010. – Nice, 2010. – P. 129.

[A22]. Электрохимическое исследование многослойных углеродных нанотрубок как систем для хранения водорода [Текст] / **С.М. Хантимеров**, Н.М. Сулейманов, Е.Ф. Куковицкий и др. // Физические проблемы водородной энергетики: тезисы докладов Шестой российской конференции, Санкт-Петербург, 22-24 ноября 2010. – СПб., 2010. – С. 28-29.

[A23]. Изучение углеродных нанотрубок, гидрированных электрохимическим методом [Электронный ресурс] / **С.М. Хантимеров**, М.Г. Севастьянов, Ю.А. Сахратов и др. // Функциональные наноматериалы для энергетики: Вторая всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых, Москва, Россия, 26-28 апр. 2011. – Москва, 2010. – (CD-ROM).

- [A24]. Исследование влияния электрохимической обработки на структурные свойства углеродных нанотрубок [Текст] / **С.М. Хантимеров**, Е.Ф. Куковицкий, В.А. Шустов и др. // Ежегодник КФТИ КазНЦ РАН. – Казань: Изд-во КФТИ КазНЦ РАН, 2011. – С. 68-73.
- [A25]. Conic carbon nanotubes as medium for hydrogen storage [Text] / N. Suleimanov, **S. Khantimerov**, E. Kukovitsky, et al. // Materials for advanced technologies: Book of abstracts of the International Conference, Singapore, 1-6 July 2011. – Singapore, 2011. – P. 141.
- [A26]. New materials based on carbon-metal nanocomposites for supercapacitor application [Text] / N.M. Suleimanov, **S.M. Khantimerov**, I.A. Faizrahmanov, et al. // Nanomaterials: Application & Properties '2013: Proceedings of the 3-rd International conference, Crimea, Ukraine, 16-21 Sept. 2013. – Sumy State University Publishing, 2013. – P. 04NEA08:1-2.
- [A27]. Investigation of electrochemically hydrogenated carbon nanotubes [Text] / **S.M. Khantimerov**, N.M. Suleimanov, E.F. Kukovitsky, et al. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Conference messages of XI International Conference, Yalta, Ukraine, 25 – 31 August 2009. – Kiev, 2009. – P. 620-621.
- [A28]. Севастьянов, М.Г. Экранирующие материалы на основе углеродных наноструктур с регулируемыми электрофизическими свойствами [Текст] / М.Г. Севастьянов, **С.М. Хантимеров**, Н.М. Сулейманов // Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы: Материалы международной научно-технической конференции, Казань, Россия, 11-13 сент. 2013. – Казань, 2014. – С. 256-258.
- [A29]. **Хантимеров, С.М.** Системы накопления, преобразования и выработки энергии на основе наноструктурных композитных материалов [Текст] / С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов, В.Л. Матухин // В кн.: Наноматериалы и нанотехнологии в энергетике / под ред. Э.В. Шамсутдинова и О.С. Зуевой. – Казань: КГЭУ, 2014. – С. 110-129.
- [A30]. **Khantimerov, S.M.** Electromagnetic interference shielding effect of modified carbon nanotubes/polymer composites [Text] / S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // Nanostructured Polymers and Nanocomposites: Book of abstracts of the 8th ECNP International Conference, Dresden, Germany, 16-19 Sept. 2014. – Dresden, 2014. – P.114.
- [A31]. **Хантимеров, С.М.** Интеркаляция и модификация структурных и электрофизических свойств углеродных нанотрубок [Текст] / С.М. Хантимеров, Д.Р. Абдуллин // Итоговая конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН: Сборник материалов, Казань, Россия, 24 марта 2015. – Казань: КФТИ КазНЦ РАН, 2015. – С. 9-12.