

УДК 620.3

DOI: 10.15372/KhUR2022357

Углеродные наноматериалы: синтез, свойства и применение

З. А. МАНСУРОВ^{1,2}, Г. Т. СМАГУЛОВА^{1,2}, А. А. ИМАШ¹¹Институт Проблем Горения,
Алматы (Казахстан)

E-mail: ZMansurov@kaznu.kz

²Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби,
Алматы (Казахстан)

Аннотация

Рассмотрено развитие научных направлений, начало которым положил член-корреспондент РАН Р. А. Буянов, заложивший основы способов синтеза каталитических наноуглеродных материалов. В продолжение его идей в Институте проблем горения (Алматы, Казахстан) выполнены исследования в области термokatалитического синтеза углерод-минеральных носителей. Представлен обзор опубликованных в последние годы работ по образованию углеродных нанотрубок и наноуглеродных сорбентов, описаны области их практического применения. Рассмотрены результаты исследований по синтезу углеродных нанотрубок на катализаторах, полученных методом solution combustion на стеклоткани, и созданию на их основе гибких нагревательных элементов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, метод solution combustion, зауглероживание, нагревательные элементы, смарт-текстиль

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области нанотехнологий и наноматериалов являются наиболее актуальными направлениями современной науки. Манипуляция веществом на атомарном и молекулярном уровнях позволяет исследователям создавать совершенно новые материалы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами. С развитием и достижениями нанотехнологий связаны решения многих проблем материаловедения, электроники и техники в целом. Среди широкого спектра наноматериалов класс углеродных нанотрубок (УНТ) занимает особенный статус благодаря открытию фуллеренов и графенов, обладающих рядом уникальных электрических, физических, механических и оптических свойств [1].

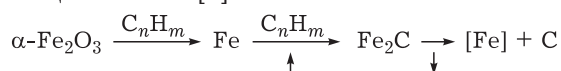
С момента получения УНТ более 25 лет назад интерес к этому классу углеродных наноматериалов непрерывно растет, а их практическое использование расширяется с каждым годом.

В связи с этим наблюдается феноменальная активность научного сообщества в области получения, исследования свойств и поисков практического применения одномерных (1D) углеродных наноматериалов, в том числе и УНТ. Внимание ученых привлекают уникальные оптические, электрофизические, теплофизические, механические и другие свойства УНТ, отличающиеся от свойств объемных материалов. Благодаря этому УНТ названы “материалом будущего” [2]. Исследования по получению и практическому применению УНТ являются одними из основных направлений науки, о чем свидетельствует большое количество публикаций по теме как в отечественных, так и в зарубежных изданиях [1–3].

Основы способов синтеза каталитических наноуглеродных материалов заложил член-корреспондент РАН Роман Алексеевич Буянов. Проводя исследование причин дезактивации и разрушения производственных катализаторов дегидрирования углеводородов, он создал их на-

учную систематизацию и раскрыл механизм карбидного цикла при закоксовывании катализаторов – процессе, который связан с получением наноуглеродных материалов каталитическим разложением углеводородов. Результаты его работ обобщены в монографии [4]. Р. А. Буянов в ходе своих исследований обнаружил образование каталитического углерода на металлах группы железа (Fe, Ni, Co) и описал механизм этого процесса (механизм карбидного цикла) [5], который объясняет принципиальное различие образования углерода на металлах восьмой группы и их оксидах.

Сущность карбидного механизма образования углеродистых отложений на дисперсных частицах металлов можно описать следующей общей схемой [6]:



Согласно этому механизму, при взаимодействии углеводородов с оксидами металлов происходит восстановление металлов, которые, в свою очередь взаимодействуя с углеводородами, образуют карбиды. Распад карбидов снова ведет к образованию металлов и появлению свободного углерода, на основе которого могут формироваться углеродистые отложения различной структуры. Во время распада карбид-подобного соединения на поверхности металла образуются участки с огромным пересыщением поверхностного слоя металла выделяющимся углеродом (на два порядка больше, чем концентрация насыщенного раствора углерода в металле), что вызывает процесс роста углеродной нити.

В результате была создана цельная, единая теория образования углерода на металлах восьмой группы, позволяющая сознательно регулировать как скорость протекания реакции, так и свойства получающихся продуктов реакции.

Это дало возможность объяснить положительную роль процесса зауглероживания промышленных шламов и природных глин в присутствии солей группы железа. Вышесказанное стало основой поиска новых способов получения адсорбентов для очистки газов и извлечения ценных веществ из газов и сточных вод и привело к появлению углеродных и кремнийсодержащих адсорбентов. Модифицируя поверхность природных минеральных сорбентов углеродом за счет пиролиза пропан-бутановой смеси, получают углеродсодержащие композиты, которые сочетают основные достоинства минеральных сорбентов и активных углей: высокую механическую прочность и гидрофобность.

Чаще всего для получения УНТ применяются каталитические методы синтеза. Зачастую катализатор представляет собой комплекс матрицы и активной фазы [7]. Катализаторы на основе переходных металлов (из частиц металла или их соединений, таких как соли и оксиды) являются наиболее эффективными в процессе синтеза УНТ. Выбор матрицы для катализаторов, его структура предопределяет свойства конечного продукта. Создание новых каталитических систем с различным составом активных фаз и матрицы позволяет получать УНТ различной морфологии и свойств.

В данной статье приводятся некоторые результаты исследований зауглероживания методами электронной микроскопии (ЭМ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) хромитового шлама и природных глин Казахстана, а также адсорбции SO_2 на зауглероженных глинах. Представлены также наши достижения по получению электропроводной стеклоткани на основе углеродных наноматериалов, синтезированных на оксидах металлов, полученных методом жидкофазного горения.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАУГЛЕРОЖЕННЫХ ГЛИН И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Зауглероженные природные глины как сорбенты SO_2

Во многих промышленных выбросах присутствуют соединения серы (SO_2 , SO_3 и др.), которые оказывают вредное воздействие на живые организмы, а также являются ядами для катализаторов очистки газов, снижающими их активность и эксплуатационный срок службы.

В работах [8–10] показано, что путем зауглероживания природных глин можно повысить их адсорбционные характеристики по отношению к SO_2 . Повышение адсорбционных свойств глин объясняется образованием в процессе зауглероживания каталитически активного углерода, который является каталитически активным центром. Механизм образования углерода на катализаторах в процессе термического пиролиза был изучен Р. А. Буяновым с коллегами [6, 7].

В работе [11] были исследованы образцы нарынокольской глины. Катализаторы были получены пропиткой глины раствором ацетата никеля. Образцы, предварительно отлитые в цилиндры ($d = 1\text{--}2$ и $5\text{--}6$ мм), сушили при температуре окружающей среды (12 ч), а затем прокаливали при 150 (2 ч) и 350 °C (3 ч). Термо-

каталитический синтез углерод-минеральных катализаторов и сорбента проводили пиролизом пропан-бутановой смеси при скорости потока $80 \text{ см}^3/\text{мин}$ в диапазоне температур $400\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $10\text{--}30 \text{ мин}$. После завершения процесса в реактор подавали аргон и охлаждали образцы до температуры окружающей среды. Адсорбцию SO_2 на карбонизированном образце изучали в проточном реакторе методом термопрограммированной десорбции в диапазоне температур $25\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $17 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и далее выполняли хроматографический анализ продуктов десорбции.

Взаимодействия между SO_2 ($0.08\text{--}0.1 \text{ об. } \%$) и карбонизированными образцами (0.5 г), предварительно обработанными в вакууме при $3 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$, а затем подвергнутыми воздействию температуры $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч , продолжались при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в потоке гелия ($40 \text{ см}^3/\text{мин}$). Методом ЭМ изучено влияние SO_2 на углеродные нити зауглероженных образцов глин и никельсодержащих катализаторов. Электронно-микроскопические исследования проводились с использованием микроскопа “ЭМ-125 К” (НПП “Электрон”, Украина) при увеличении $120\,000\times$.

В табл. 1 представлены зависимости удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и диаметра углеродных нитей (D) от температуры зауглероживания (T). Видно, что по мере повышения температуры диаметр углеродных волокон возрастает. При этом удельная поверхность сначала с ростом температуры до $550 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличивается почти в два раза, а при более высоких температурах зауглероживания – уменьшается.

Воздействие SO_2 на нитевидный углерод проводили путем адсорбции SO_2 при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ на зауглероженные образцы глин и никельсодержащих катализаторов, в структуре которых

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры зауглероживания (T) на удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) глины и диаметр углеродных нитей (D) [12]

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$D, \text{ нм}$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$
–	–	4.6
400	8–20	4.9
450	20–22	6.3
500	22–30	8.0
600	30–50	9.2
700	60–70	8.4
800	80–100	4.9

имеется углерод нитевидных форм, образованный в результате зауглероживания при $450 \text{ }^\circ\text{C}$. После адсорбции SO_2 выполняли термопрограммированную десорбцию в интервале температур от комнатной до $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Микроскопические изображения (рис. 1, а) свидетельствуют о том, что карбонизация глин сопровождается образованием нитевидной наноструктуры углерода, диаметр которой зависит от температуры карбонизации. Диаметры увеличиваются с ростом температуры до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 1). Более того, из ЭМ-снимков (см. рис. 1, б) следует, что атомы металла в основном расположены на концах нанотрубок [12].

Таким образом, с помощью метода ЭМ обнаружено, что в результате зауглероживания как на поверхности глины, так и на поверхности катализатора образуется углерод, который является центром адсорбции SO_2 и тем самым способствует повышению сорбционной характеристики природной глины по отношению к SO_2 [11]. Полученные результаты позволяют разработать эффективные сорбенты для очистки вредных выбросов промышленных предприятий.

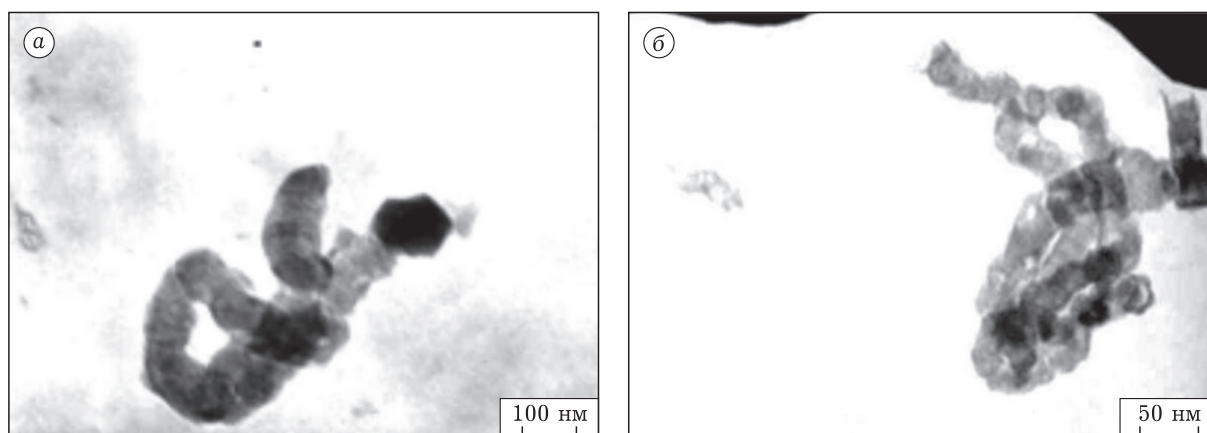


Рис. 1. ЭМ-изображения глин, карбонизированных при $600 \text{ }^\circ\text{C}$: диаметр углеродных нитей 70 нм (а) и 40 нм (б) [12].

Адсорбенты для очистки воды на основе глин и шламов

Проблема получения чистой воды – одна из важных экологических задач во всем мире и особенно в Казахстане. Модификация углеродом природных глин и отходов горнорудной промышленности (шламов) является в настоящее время одним из основных путей расширения ассортимента адсорбентов очистки сточных вод.

С целью получения новых адсорбентов для очистки воды от органических соединений и ионов тяжелых металлов были получены и исследованы модифицированные каталитическим углеродом бентониты.

Зауглероживание осуществляли в струевых условиях в кварцевом реакторе ($d = 30$ мм) пропан-бутановой смесью. Изучение процесса зауглероживания глин и смеси глин со шламами проводили в зависимости от температуры (450–900 °С), времени зауглероживания (5–30 мин) и скорости подачи газа (5–80 см³/мин) [9, 10].

В процессе зауглероживания на поверхности шламов и глин формировался каталитический углерод и углеродные отложения, способствующие увеличению удельной поверхности и механической прочности материала.

Большой интерес представляют работы по зауглероживанию природных глин и шламов с добавками оксидов группы железа [6, 8], кото-

рые используют как сорбенты и огнеупорные материалы.

На рис. 2 представлено ЭМ-изображение зауглероженного хромитового шлама, полученный в 1992 г. На нем четко видны структура хромитового шлама и углеродные волокна, за счет которых может увеличиться сорбционная емкость образцов. На снимке показано образование из одного центра нескольких углеродных трубок с выносом на концы атомов металлов – эффект октопуса [13].

Процесс закоксовывания катализаторов и образования углеродистых отложений различных морфологических видов интенсивно изучается [8, 11, 12], и в этом направлении достигнут определенный прогресс.

В работе [8] приводятся некоторые результаты исследований методом ЭПР процессов зауглероживания смеси тургайского шлама и чиликской глины (ШГ).

Тургайский шлам представляет собой отходы алюминиевой промышленности. Для зауглероживания образцы ШГ готовились следующим образом. Смесь шлама и глины в соотношении 1 : 1 (ШГ-1:1) тщательно перемешивалась, затем распускалась при добавлении воды. Полученная густая масса продавливалась через сито с отверстиями 3 мм и высушивалась. Полученные таким образом образцы подвергались зауглероживанию. Зауглероживание образцов ШГ-1:1 в течение 30 мин проводилось при 450, 550, 650, 750 и 900 °С. Измерения спектров ЭПР выполнялись при температуре ~20 °С на радиоспектрометре РЭ-1301 (Смоленский приборостроительный завод, Россия) [8].

В ЭПР-спектре исходного образца ШГ преобладают линии (рис. 3), обусловленные ионами Fe^{3+} ($\Delta H = 840$ Э, $g = 2.11$ и $\Delta H = 70$ Э, $g = 4.3$).

Авторы полагают, что линия ЭПР с $g = 4.3$ связана с изолированными комплексами железа, которые слабо взаимодействуют между собой. Также данные комплексы железа находятся в сильном поле низкой симметрии, обусловленном ромбическими искажениями координационного узла. Линия с $g = 2.0$ появляется ввиду взаимодействия данных комплексов железа со слабыми искажениями октаэдрической или тетраэдрической симметрии координационного узла (табл. 2).

Авторы утверждают, что зауглероживание образца при 450 °С приводит к увеличению ширины линии на 33 %, а интенсивности – более чем в четыре раза.

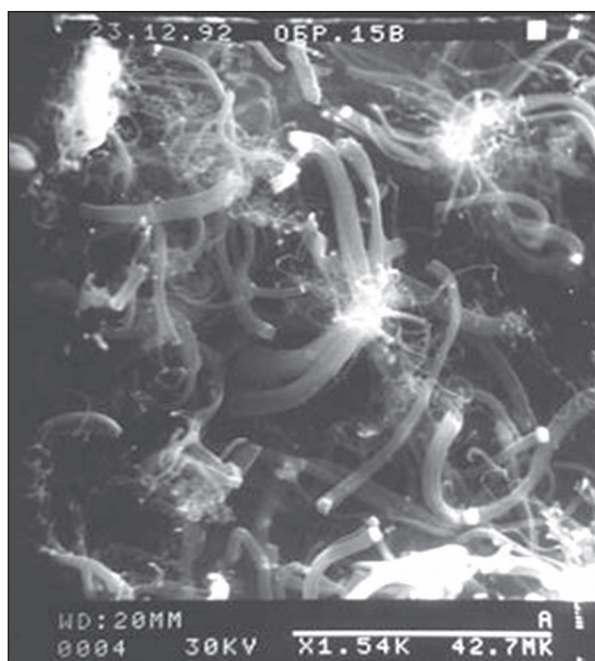


Рис. 2. ЭМ-изображение хромитового шлама [13].

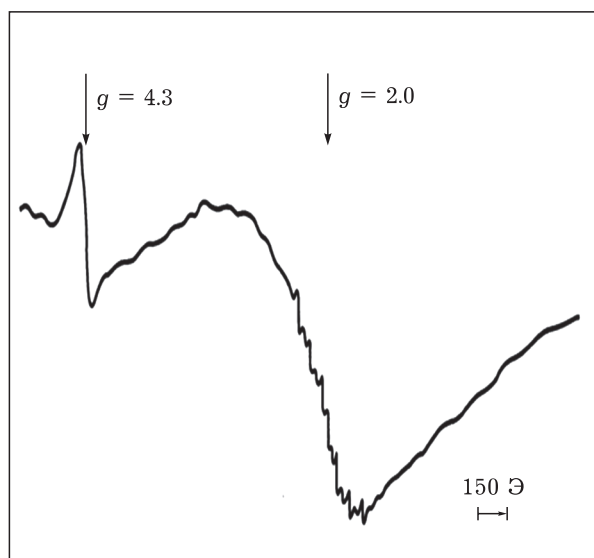


Рис. 3. ЭПР-спектр образца ШГ-1:1 [8].

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОТКАНИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Наночастицы катализаторов на стеклоткани, синтезированные методом *solution combustion*

Сущность метода *solution combustion* заключается в протекании реакции с образованием в качестве конечного продукта оксида металла, при этом в качестве исходных реагентов выступают соли металла и органические соединения. Смешение проводят на молекулярном уровне путем приготовления раствора исходных компонентов. Затем полученную смесь подвергают воздействию высокой температуры, при которой происходит процесс самовоспламенения системы. Данный метод позволяет получать катализатор в виде порошка – при проведении процесса в водной среде, либо же синтезировать наночастицы непосредственно на поверхности определенного материала (матрицы) – путем

ТАБЛИЦА 2

Параметры спектров магнитного резонанса образцов ШГ-1:1 при различных температурах зауглероживания [8]

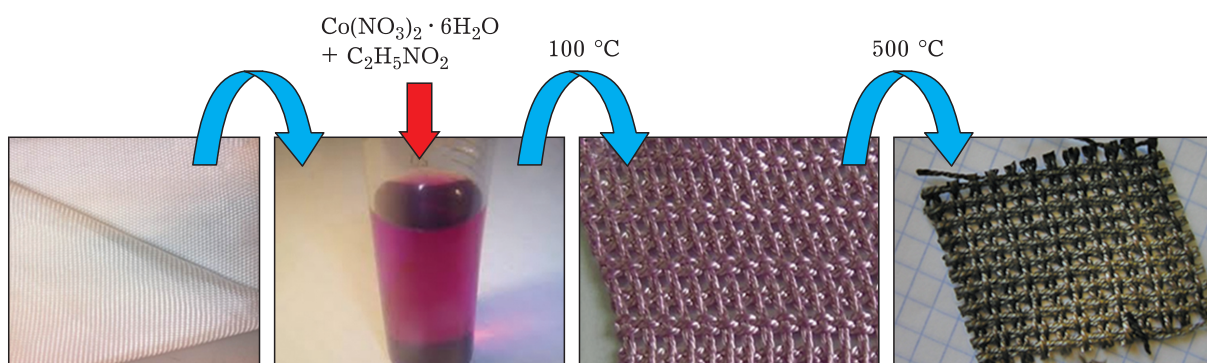
Температура зауглероживания образца	ΔH ($g = 2.0$), Э	I ($g = 2.2$), отн. ед.
20	840 (70)*	0.6
450	1120 (70)*	2.7
550	1190	196
650	1480	28
750	1280	12.8
900	970	14

* В скобках указано значение ΔH ($g = 4.3$).

пропитывания или смачивания материала матрицы растворами исходных компонентов [14].

В качестве основы для каталитической системы использовали стеклоткань марки КТ-11. Для приготовления пропиточных растворов для нанесения катализаторов на поверхность стеклоткани применяли соли нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) или хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и глицина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) (квалификация “х. ч.”, без дальнейшей очистки), в качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Для приготовления катализаторов образец стеклоткани размером 5 см^2 предварительно промывался в 5 мл этилового спирта, затем высушивался при 100°C в муфельной печи. Далее образец стеклоткани пропитывали рассчитанным количеством водных растворов солей нитрата кобальта (или хлорида железа) и глицина. Температура обработки образцов в воздушной среде $500\text{--}600^\circ\text{C}$ достаточна для инициирования экзотермической реакции разложения глицина, протекающего с повышением температуры до 1200°C . В результате реакции на поверхности стеклоткани образуются ультрадисперсные частицы оксида металла. На рис. 4 представлена

Рис. 4. Последовательность стадий синтеза наночастиц оксидов металлов на стеклоткани методом *solution combustion* [15].

последовательность стадий получения катализатора на основе стеклоткани.

Газообразные продукты (CO_2 , N_2 и H_2O), образующиеся при термообработке образцов в воздушной среде, играют роль диспергирующих агентов и предотвращают спекание катализатора. Образующиеся наночастицы оксида металла (кобальт, железо) являются катализаторами роста углеродных нанотрубок и нановолокон на поверхности стеклоткани.

Синтез и свойства углеродных нанотрубок на стеклоткани

Для синтеза УНТ был использован метод химического парового осаждения из пропан-бутан-аргоновой смеси.

После того, как катализатор помещали в реактор, кварцевую трубку продували аргоном. По достижении необходимой температуры реактора подавали пропан-бутановую смесь. После окончания синтеза подача пропан-бутановой смеси прекращалась. Для охлаждения реактора до комнатной температуры в него подавали аргон. Расход газов: Ar – 150 см³/мин; C_3H_8 , C_4H_{10} – 150 см³/мин. Температура синтеза составляла 770–780 °С, время синтеза – 20 мин.

Стеклоткани с наночастицами оксидов металлов были исследованы различными физико-химическими методами. Для определения структуры и состава оксидов металлов на стеклоткани был проведен рентгенофазовый анализ. Установлено, что в результате реакции на поверхности стекловолокон образуются частицы Co_3O_4 и Fe_2O_3 с размерами от 30 до 100 нм [16].

Катализаторы на основе стеклоткани с активным компонентом в виде наночастиц оксидов

металлов были применены для синтеза УНТ. Углеродные нанотрубки на стеклоткани с наночастицами оксидов кобальта и железа исследованы методами СЭМ и ПЭМ для определения структуры и морфологии полученных в результате синтеза одномерных наноматериалов на поверхности стеклоткани.

На рис. 5 представлены СЭМ- и ПЭМ-изображения УНТ, выращенных на поверхности стеклоткани с наночастицами оксида кобальта (Co_3O_4).

Видно, что на поверхности стекловолокон с Co_3O_4 в большом количестве образуются ультрадисперсные частицы оксида кобальта, являющиеся предшественниками активных центров роста УНТ. Нановолокна и нанотрубки имеют диаметр 23–25 нм и образуют трехмерную неупорядоченную структуру. Полученные одномерные углеродные наноматериалы хорошо сцеплены с поверхностью стекловолокна за счет прочной адгезии частиц катализатора с приповерхностным слоем стекловолокна. Углеродные нанотрубки, переплетаясь между собой, образуют прочную пленку на поверхности стекловолокна (рис. 6).

На поверхности стекловолокон с Fe_2O_3 в большом количестве образуются ультрадисперсные частицы оксида железа, являющиеся предшественниками активных центров роста УНТ. Данные ПЭМ показали, что в результате синтеза получены образцы УНТ с диаметрами 15–17 нм. Также в образце в небольшом количестве присутствует аморфная фаза углерода. Для спиральных нанотрубок диаметр составляет около 14 нм [18].

Для выявления электропроводящих свойств полученного материала было измерено сопро-

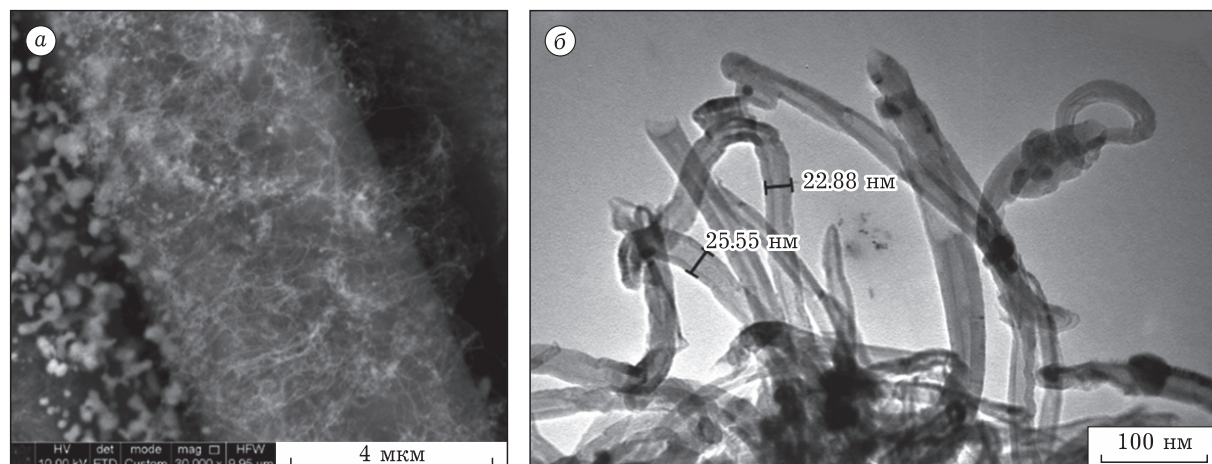


Рис. 5. Изображения СЭМ [17] (а) и ПЭМ [18] (б) углеродных нанотрубок, выращенных на поверхности стеклоткани с наночастицами оксида кобальта (Co_3O_4).

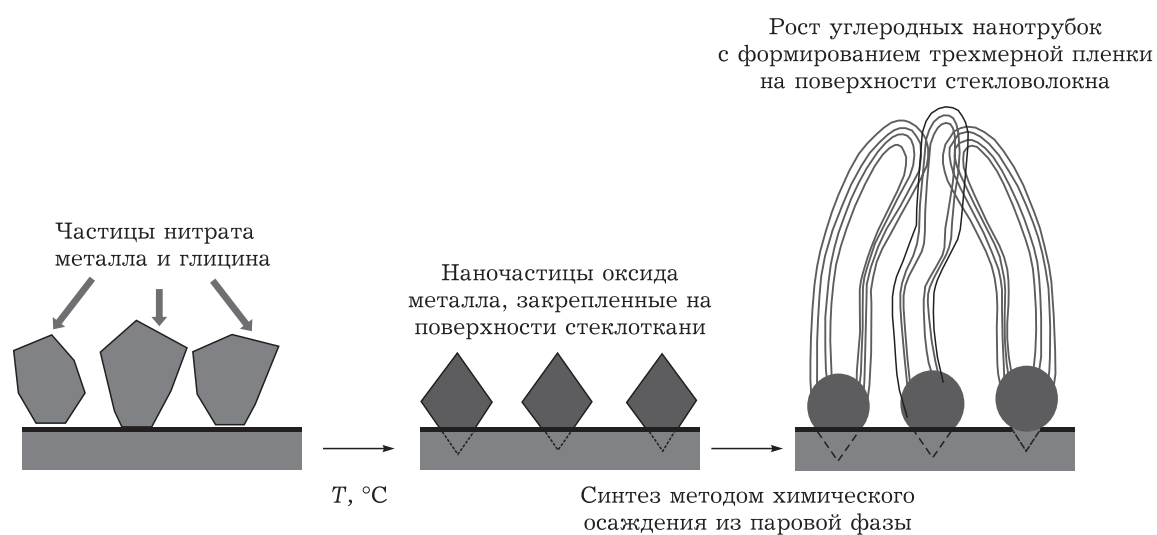


Рис. 6. Схема образования наночастиц оксида металла на поверхности стекловолокна и рост углеродных нанотрубок [19].

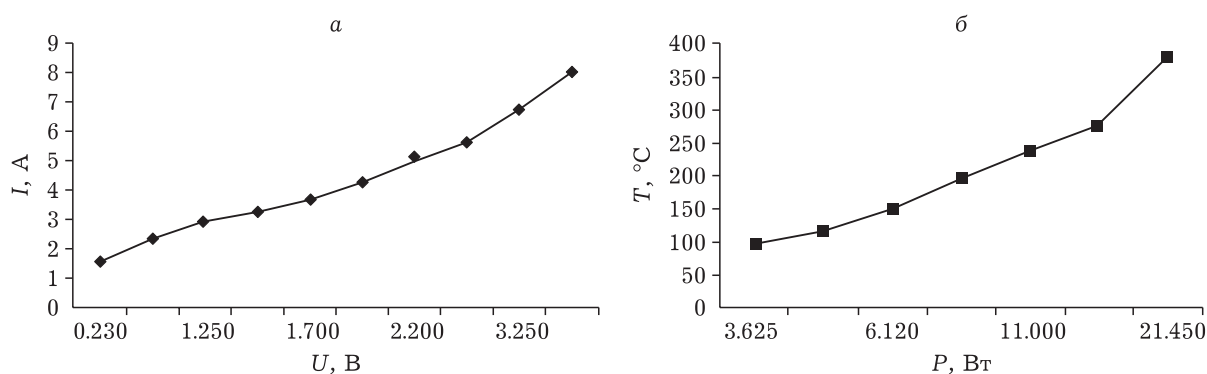


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики стеклоткани с покрытием из УНТ на Co_3O_4 (а); изменение температуры образца стеклоткани с УНТ в зависимости от электрической мощности P (б) [18].

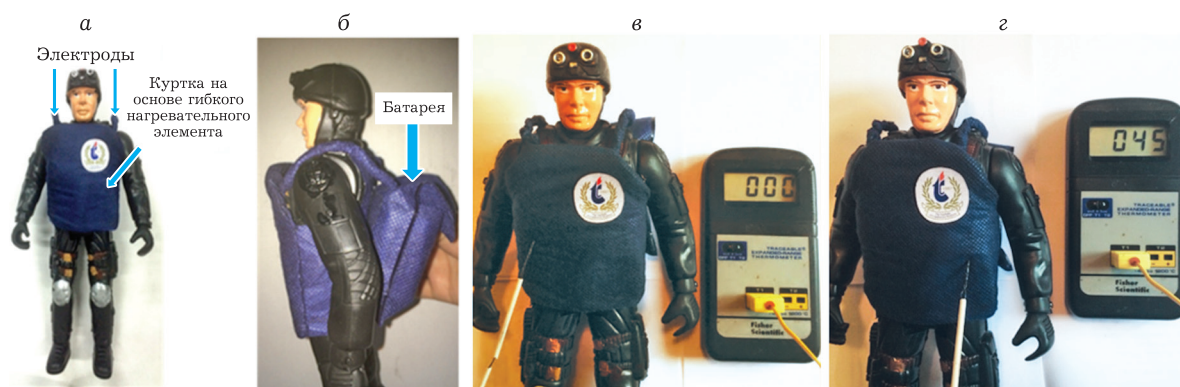


Рис. 8. Фотографии макета солдата (а, б) и динамика изменения температуры жилета до подключения (в) и после его подключения к источнику питания (г) [18].

тивление и сняты вольт-амперные характеристики (рис. 7, а). Чистая (немодифицированная) стеклоткань является диэлектриком и не проводит

электрический ток. Для образца стеклоткани с покрытием из УНТ на Co_3O_4 площадью 4.95 см^2 сопротивление R равно 1.7 Ом , соответственно удель-

ное сопротивление $R_{уд}$ составляет $0.3636 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Также изучена теплотворная способность полученной стеклоткани с УНТ (см. рис. 7, б).

Применение смарт-текстиля

На основе полученного электропроводящего смарт-текстиля (smart textile) был изготовлен жилет для макета солдата. Для этой цели образец стеклоткани с УНТ площадью 24 см^2 оснастили двумя электродами из медной проволоки и подключили к источнику питания – гальваническому элементу, а для придания эстетического вида и формы был сшит чехол из термостабильного материала. На рис. 8 представлены фотографии макета солдата с жилетом на основе полученного электропроводящего смарт-текстиля [18].

После подготовки макета была проведена апробация полученного материала на теплотворную способность при пониженных температурах, что является моделированием свойств полученного материала при критических условиях. Для этой цели образец охладил до температуры 0°C без подключения к источнику питания, а затем подключили к нему. Температуру образца измеряли хромель-алюмелевой термопарой с помощью цифрового датчика температуры. На рис. 8, в, г представлены фотографии макета в динамике изменения температуры жилета до и после его подключения к источнику питания. При подключении жилета на основе стеклоткани с УНТ к источнику питания температура плавно поднялась с 0°C до заданной температуры. Таким образом, апробация модели подогреваемого жилета прошла успешно. Полученный смарт-текстиль можно применять в качестве основы для изготовления гибких нагревательных элементов и изделий из него для обмундирования и экипировки людей, находящихся в критических для человеческого организма температурных условиях: военнослужащих, альпинистов, спортсменов и т. д. [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен обзор литературы по методам получения и областям применения углеродных нанотрубок, их механическим, оптическим, электрическим, адсорбционным свойствам.

Приведены примеры процесса зауглероживания глины и смеси глины со шлаками. Выполненные исследования показали эффективность метода solution combustion для нанесения окси-

дов переходных металлов (кобальт, железо) на поверхность стекловолокон. Данные частицы оксидов металлов проявили хорошую каталитическую активность в процессе синтеза УНТ методом химического парофазного осаждения из пропан-бутановой смеси.

Физико-химическими методами показано, что лучшие образцы УНТ получены при использовании оксида кобальта в качестве активного компонента катализатора (диаметр УНТ составил $23\text{--}25 \text{ нм}$); диаметр УНТ на стеклоткани с оксидом железа составил $15\text{--}17 \text{ нм}$. Катализаторы данного класса просты и удобны в использовании, их изготовление не требует больших затрат и усилий. На основе стеклоткани с покрытием из УНТ изготовлен макет гибкого нагревательного элемента. В результате исследований была разработана простая и недорогая технология получения электропроводящей ткани. Данный смарт-текстиль можно применять в качестве основы для изготовления гибких нагревательных элементов и изделий из них.

Таким образом, в результате создания цельной, единой теории образования углерода на металлах восьмой группы, позволяющей сознательно регулировать как скорость протекания процесса, так и свойства получающихся продуктов реакции, к настоящему времени оказалось возможным синтезировать целый ряд углеродных и углерод-минеральных композиционных материалов со специфическими полезными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Riemenschneider J., Mahrholz T., Mosch J., Monner H. P., Melcher J. Carbon nanotubes – Smart material of the future: Experimental investigation of the system response // II ECCOMAS thematic conference on smart structures and materials: Materials and Processes. Lisbon, Portugal, 2005. P. 18–25.
- 2 Baughman R. H., Zakhidov A. A., de Heer A. W. Carbon nanotubes – The route toward applications // Science. 2002. Vol. 297, No. 5582. P. 787–792.
- 3 Мансуров З. А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48, № 5. С. 77–86.
- 4 Буянов Р. А. Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.
- 5 Чесноков В. В., Буянов Р. А., Афанасьев А. Д. О зависимости энергии активации образования углеродистых отложений на металлическом железе от природы углеводородов // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 5. С. 1251–1254.
- 6 Буянов Р. А., Чесноков В. В. Научные основы приготовления углерод-минеральных адсорбентов, носителей катализаторов и композитных материалов // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70, № 6. С. 978–986.

- 7 Буянов Р. А., Чесноков В. В. Закономерности каталитического образования углеродных нитей в процессе синтеза новых композиционных материалов // *Химия уст. разв.* 1995. Т. 3, № 3. С. 177–186.
- 8 Мансурова Р. М., Рябикин Ю. А., Ахметова Ж. Т., Зашквара О. В., Мансуров З. А. Изучение зауглероживания некоторых железосодержащих материалов методом ЭПР // *Журнал физической химии.* 2001. Т. 75, № 10. С. 1750–1754.
- 9 Mansurova R. M., Abisheva Sh. Sh., Akhmetova J. T., Mansurov Z. A. Catalytic carbon formation during the thermocatalytic decomposition of propane // *Fourth Combustion Symposium. Turkey, Barsa, July 19–21, 1995.* P. 159–168.
- 10 Mansurova R. M., Akhmetova Zh. T., Ryabikin Yu. A., Zashkvara O. V., Mansurov Z. A. Carbon containing sorbents of sewage purification // *The International Conference on Advanced Sciences and Technologies. Myongji University, Korea, June 12–16, 1998.* P. 247–250.
- 11 Ережеп Н., Умбеткалиев А. К., Досумов К., Мансурова Р. М., Мансуров З. А. Термодесорбция SO_2 , адсорбированной на зауглероженной Нарынкольской глине // *Вестник КазНУ. Серия химическая.* 1999. № 2. С. 22–25.
- 12 Ережеп Н., Нурзай Е., Мансурова Р. М., Жылыбаева Н. К., Умбеткалиев А. К., Досумов К. Термодесорбция SO_2 , адсорбированной на зауглероженной никельсодержащей Нарынкольской глине // *Вестник КазНУ. Серия химическая.* 2000. № 1. С. 37–40.
- 13 Mansurov Z. A. Some application of nanocarbon materials for novel devices / In book: *Nanoscale Devices – Fundamentals and Applications.* R. Gross, A. Sidorenko, L. Tagirov (Eds.), 2006. P. 355–368. DOI: 10.1007/978-1-4020-5107-4_25
- 14 Aldashukurova G. B., Mironenko A. V., Mansurov Z. A., Shikina N. V., Yashnik S. A., Kuznetsov V. V., Ismagilov Z. R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // *J. Energy Chem.*, 2013, Vol. 22, No. 5. P. 811–818.
- 15 Aldashukurova G. B., Mironenko A. V., Mansurov Z. A., Rudina N. A., Itshenko A. V., Ushakov V. A., Ismagilov Z. R. Carbon dioxide conversion of methane into synthesis-gas on glass cloth catalysts // *Eurasian ChemTech Journal.* 2010. Vol. 12, No. 2. P. 97–103.
- 16 Смагулова Г. Т., Приходько Н. Г., Захидов А. А., Мансуров З. А. Термокаталитический синтез углеродных нанотрубок на Fe_2O_3 -стеклотканых катализаторах // *Известия НАН РК. Серия химическая.* 2015. № 2. С. 29–34.
- 17 Мансуров Н. Б., Ким С., Смагулова Г. Т. Электропроводящий Smart-текстиль / *Белая книга по нанотехнологиям*, под ред. З. А. Мансурова, М. Т. Габдуллиной, М. М. Муратовой, М. Нажипкызы. Алматы, 2018. С. 232–236.
- 18 Smagulova G. T., Kim S., Prikhod'ko N. G., Lesbayev B. T., Mironenko A. V., Zakhidov A. A., Mansurov Z. A. Smart electroconductive textile by catalytic deposition of carbon nanotubes onto glass cloth // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2016. Vol. 25, No. 3. P. 173–176.
- 19 Султанов Ф. Р., Смагулова Г. Т. Создание новых типов наноуглеродных композиционных материалов // *Горение и плазмохимия.* 2017. Т. 15, № 1. С. 48–58.