

## Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон

Э. Г. Раков

ЭДУАРД ГРИГОРЬЕВИЧ РАКОВ – доктор химических наук, профессор Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева. Область научных интересов: функциональные неорганические материалы, нанотехнология, редкие металлы.

125047 Москва, Миусская пл., 9, РХТУ им. Д.И.Менделеева, тел. (095)490-75-24, факс (095)490-75-23, E-mail rakov@rctu.ru

### Введение

Углеродные нанотрубки и нановолокна принадлежат к числу перспективных наноматериалов и продолжают привлекать пристальное внимание исследователей и технологов многих стран мира [1–8].

Единой классификации нитевидных наночастиц углерода не существует. К нанотрубкам относят цилиндрические, полиэдрические и даже уплощенные (сплюснутые цилиндрические) частицы, имеющие внутреннюю полость и внешний диаметр от ~ 0,3 до ~ 50 нм. Наиболее ценные, однослойные нанотрубки чаще всего имеют диаметр 0,7–1,2 нм. Диаметр многослойных нанотрубок определяется числом коаксиальных цилиндров, которое обычно составляет несколько единиц или несколько десятков, но может достигать 200. Расстояния между отдельными слоями здесь составляют 0,35–0,40 нм. В последние годы пристальное внимание привлекли двухслойные нанотрубки, которые для ряда применений могут иметь преимущества перед однослойными. Следует также упомянуть «нанотручки» – нанотрубки, содержащие во внутренней полости молекулы фуллеренов [9].

К нановолокнам относят нитевидные образования, не имеющие внутренней полости или содержащие периодические перегородки в этой полости, а также трубки с внешним диаметром больше определенной величины (по данным разных авторов, больше 20, 50 или 100 нм).

Однослойные и многослойные нанотрубки, а также многие нановолокна построены из графенов – тех же углеродных слоев с гексагональным расположением атомов в слоях, которые содержатся в кристаллах графита. Графеновые слои в нановолокнах могут быть расположены перпендикулярно оси волокна или под углом к оси («елочная структура», «рыбья кость»). Типична бамбукообразная структура, представляющая собой полые трубки с периодическими внутренними перегородками. Известны переходные структуры (вставленные друг в друга усеченные конусы или несколько более сложные тела – «ламповые стекла»), булавообразные нановолокна, а также аморфные нановолокна. Отдельную нишу занимают углеродные нановоронки или наноконусы («нанорожки» [10]), которые также могут быть одно- или многослойными.

Описаны многочисленные структуры второго и третьего порядка, образованные из первичных нанотрубок и нановолокон: сростки (жгуты), кольца из сростков, агломераты из отдельных трубок или их

сростков, H-, T-, Y-образные, ленточные, спиральные [11, 12], древовидные, спрутообразные, бусообразные и др. Образование углеродных микро- и наночастиц спиральной формы было замечено еще в 1950-х гг., их получали из CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. К материалам макромасштабных размеров относятся уже упомянутые волокна и «нанобумага» из нанотрубок [13].

Насколько многообразна морфология и структура нитевидных углеродных наноматериалов, можно судить по данным, приведенным в табл. 1. Следует иметь в виду, что таблица содержит далеко не все известные сегодня разновидности; не учтены, например, многослойные конические образования, «нанопипетки»; «наноколокольчики», имеющие один открытый конец; такие третичные образования, как «птичье гнездо», «открытая сетка», «чесаная пряжа» и др. Известны нитевидные частицы, внутренние стенки которых имеют упорядоченную структуру, а внешние слои состоят из аморфного углерода. Подавляющая часть разновидностей получена пиролитическим методом.

К углеродным нанотрубкам и нановолокнам близки углеродные волокна, получаемые из газовой фазы, хотя японские исследователи предпочитают выделять их в отдельную группу углеродных нитевидных материалов [14].

Разнообразие углеродных нитевидных наноматериалов многократно увеличивается благодаря возможностям химического модифицирования трубок и волокон [15–17].

Разработана довольно сложная классификация методов получения этих материалов [18], однако проще выделять две основные группы таких методов [19–21]:

- 1) возгонка графита и последующая десублимация,
- 2) пиролиз углеводородов.

Обе группы предусматривают использование наноструктурированных катализаторов. Первая группа невозможна без нагревания до высоких температур (3000–4000 К) и включает процессы, различающиеся по способу подвода тепла (табл. 2): электродуговой синтез [22], лазерно-термический синтез [23, 24], использование концентраторов солнечного излучения [23] или сфокусированного лазерного излучения, нагревание джоулевым теплом (резистивное нагревание), облучение электронным или ионным пучком. Лазерный нагрев иногда безосновательно ассоциируют с

Таблица 1

Морфологические виды углеродных наночастиц

Порядок структуры	Однослойные наноструктуры	Вид частицы	Многослойные наноструктуры	Нановолокна
Первичные	Ахиральные «кресло» «зигзаг» Хиральные Полигонизированные Сплюсненные	Однослойные наноконусы, Нанорожки	«Русская матрешка», рулон, «папье-маше»	«Стопка монет», бамбукообразные, «рыбья кость», аморфные, бусообразные, булавообразные, змеевидные, спиральные, «ламповые стекла», аморфные
Вторичные	Упорядоченные сростки, разветвленные, сочлененные, нанобумага	Сростки типа «почки», «цветок хризантемы»	Упорядоченные сростки, разветвленные, сочлененные, древообразные, спрутообразные, «трубка в трубке», нанобумага, гранулы	Ленты, двойные спирали, нанобумага, «рыбья чешуя», «клубок червей», «вареные спагетти», гранулы
Третичные	Жгуты, кольца и нанобумага из упорядоченных сростков и других вторичных частиц, «бакижемчуг»		Жгуты, кольца и нанобумага из упорядоченных сростков и других вторичных частиц	Нанобумага из вторичных частиц

Примечание: под упорядоченными сростками подразумеваются параллельно уложенные нанотрубки, образующие своеобразную кристаллическую решетку.

лазерной абляцией (эрозия, вырывание), хотя последняя должна приводить к большому количеству примесей частиц графита.

Исторически первым был электродуговой синтез, который сегодня остается наиболее распространенным; описано его проведение в среде инертных газов, в жидком азоте, в воде и водных растворах. Разработан импульсно-дуговой метод с подводом части энергии путем внешнего нагревания реакционной камеры [25, 26].

Таблица 2

Методы синтеза углеродных нанотрубок путем возгонки-десублимации графита

Метод	Разновидность метода
Электродуговой	С холодной стенкой камеры: в газовой среде без отдува осадка с отдувом осадка в водной среде в воде в водном растворе в среде органического растворителя в жидком азоте С обогреваемой стенкой камеры (импульсно-дуговой) С обогреваемыми электродами
Лучевой	Лазерный Лазерно-термический Лазерный с подачей порошка С использованием солнечных печей
Пучковый	С облучением электронами С облучением пучком ионов
Резистивный	

Предпринимаются попытки создать непрерывный или полунепрерывный процесс путем использования дисковых и сменяемых электродов, вращения анода или отдувки конденсата газовой струей.

Вторая группа методов имеет значительно большее число вариантов как по выбору исходных реагентов, так и по способам ведения процессов. Она обеспечивает более четкое управление процессом образования нанотрубок, в большей степени подходит для крупномасштабного производства и позволяет получать не только сами наноуглеродные материалы, но и определенные структуры на подложках [27–29], макроскопические волокна, состоящие из нанотрубок [30], а также композиционные материалы, в частности модифицированные углеродными нанотрубками углеродные волокна [31] и модифицированная углеродная бумага [32]. Под структурами имеются в виду островки, квадраты, «башни», полосы из выстроенных перпендикулярно поверхности подложки массивов нанотрубок, сетки из перекрещенных трубок и др. образования, создаваемые как части тех или иных приборов. Используя недавно разработанную наносферную литографию, авторам [33] удалось получить фотонные кристаллы из нанотрубок.

К достоинствам пиролитических методов, кроме того, относится возможность их применения для матричного синтеза, например с использованием пористых мембран из оксида алюминия [34–36],  $AlPO_4$ , оксида кремния, цеолитов или силикатов [37–38], а также пористого кремния. Основы матричного метода описаны в [39]. Метод позволяет получать довольно сложные структуры, например мембраны из нанотрубок. Однако многие матрицы дороги, невелики по размерам и для растворения, которое проводят для выделения нанотрубок, требуют применения активных реагентов или жестких условий.

Пиролиз может сопровождаться ориентированным осаждением нанотрубок на подложке (в частности, с помощью электромагнитных полей) [40].

Каталитический пиролиз реализуется при температурах, обычно не превышающих 1000 °С. Как метод получения волокнистого углерода он начал исследоваться задолго до работ Иидзимы – известного японского специалиста, которому часто приписывают «открытие» в 1991 г. углеродных нанотрубок.

Дуговая возгонка графита в среде газообразных или жидких углеводородов может быть отнесена к комбинированному методу.

Хотя пиролитическим методам ранее было посвящено несколько обзоров [3, 41–46], интенсивное их развитие обуславливает целесообразность краткого, почти конспективного рассмотрения основ процессов и некоторых последних достижений. Общее число оригинальных публикаций, посвященных рассматриваемым пиролитическим методам, давно превысило тысячу, и для краткости ссылки даются лишь на отдельные работы. С другой стороны, в обзоре упомянуты доклады проведенной в 2004 г. третьей Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». В более чем 50 докладах конференции рассмотрены углеродные нанотрубки и нановолокна, причем половина этих докладов была посвящена получению, исследованию поведения и свойств пиролитических материалов.

#### Исходные углеродсодержащие соединения

Вещества, используемые для пиролитического синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон, делятся на несколько групп:

1) оксид углерода и его смеси с водородом [28, 47–49], а также неустойчивый субоксид углерода [50];

2) насыщенные (метан [40, 51–59], этан, пропан, циклогексан), ненасыщенные (этилен [12, 58], пропилен, ацетилен [11, 38], метилацетилен) и ароматические (бензол [59], толуол [11, 59], ксилол, нафталин, антрацен) углеводороды;

3) кислородсодержащие соединения (метанол, этанол [60, 61], ацетон, камфора [62, 63]);

4) гетероатомные соединения, содержащие атомы N, S, Cl и др. (этилендиамин, трипропиламин, меламин, ацетонитрил [64], пиридин, хлоруглеводороды [65], некоторые природные вещества и технические смеси типа керосина и авиационного топлива).

Углеводороды могут использоваться в виде полимеров (полиэтилен, полипропилен, полифенилацетилен, поливиниловый спирт). Особое место занимают летучие фталоцианины железа, никеля и кобальта, а также металлоцены, которые являются источником одновременно углерода и металла-катализатора.

В наибольшей степени изучены процессы пиролиза трех углеводородов: метана, ацетилена и бензола. Метан, как и CO, не склонен к разложению при низких температурах, что позволяет синтезировать однослойные нанотрубки с относительно небольшим количеством примеси аморфного углерода. Для снижения вероятности некаталитического разложения других углеводородов процесс проводят при пониженном общем давлении в системе и низком парциальном давлении

основного реагента. В ряде работ проведено сравнение продуктов, получаемых пиролизом различных углеводородов [66].

Образование нитевидных углеродных наночастиц при каталитическом разложении CO наблюдалось более 100 лет назад (см. в книге [67]). Первые систематические исследования морфологии получаемых таким путем нановолокон и нанотрубок были проведены в 1950-е гг. в России [68]. Диспропорционирование CO наиболее полно разработано в таких процессах, как HiPco (от английских слов «high pressure CO») [69, 70] и CoMoCat (от «Co/Mo catalyst») [71], каждый из которых позволяет получать однослойные нанотрубки; оба процесса рассматриваются авторами разработки как наиболее перспективные для крупномасштабного производства трубок.

Трубки HiPco, диаметр которых в среднем близок к 0,7 нм, после 2000 г. стали весьма популярным и полнее других исследованным во многих лабораториях мира материалом. Вместе с тем, проведение процесса HiPco требует не только высоких температур, но и повышенных давлений, а также использования пожароопасного катализатора – карбонила железа. Из реакционных газов, содержащих смесь CO и CO<sub>2</sub>, необходимо полностью удалять ядовитый CO или рециркулировать его. Все это, а также очень высокое содержание остаточного железа в продукте сильно удорожают получаемые однослойные нанотрубки.

#### Разновидности пиролиза

Значительно больше исследований посвящено получению нанотрубок из углеводородов. Описаны многочисленные разновидности пиролиза. Пиролизу могут подвергаться газообразные, твердые (полиэтилен и др.) и жидкие (сверхкритический толуол) вещества, а также водные растворы. Пиролиз газов и паров относят к процессам химического осаждения из газовой фазы, пиролиз в водных растворах [72–74] близок к процессам гидротермального синтеза.

Каталитический пиролиз с участием газовой фазы подразделяется по способу введения катализаторов на два вида: с катализаторами на порошкообразном носителе (или на плоской подложке) и с «летучими» катализаторами. Летучие катализаторы вводят в зону пиролиза двояко: либо в виде паров (ферроцены, карбонилы, карбоксилаты и фталоцианины металлов, а также собственно металлы, испаряемые непосредственно в зону пиролиза), либо путем распыления растворов соединений металлов в органических жидкостях (из недавних работ см., например, [59, 75, 76]). В последнем случае катализаторы могут находиться и в виде нелетучих соединений, однако этот вариант близок к процессам с летучим катализатором.

Метод использован для синтеза нанотрубок, заполненных германием [77]. Пиролиз с летучим катализатором позволяет получать макроскопические нити из сростков нанотрубок. Сначала были получены нити длиной до 4 см [78], затем 20 см [79], позже описан метод выделения нитей любой длины [30].

Особый способ пиролиза с летучим катализатором – проведение процесса при неполном сгорании смеси углеводородов с воздухом или кислородом. Цикл исследований в этом направлении выполнен в США (см. [80, 81] и другие работы Вандер Вала). Понижение

давления способствует улучшению показателей процесса, в частности выхода и чистоты трубок. Метод интересен в связи с разработкой сотрудниками Массачусетского института технологии (США) пламенного процесса второго поколения для синтеза фуллеренов [82]. Детали работы неизвестны, однако утверждается, что таким путем удается получать сажу, содержащую более 90–95% фуллеренов, и исключить трудоемкую операцию извлечения фуллеренов с помощью растворителей. Если это действительно так, то можно разработать и эффективный процесс синтеза нанотрубок в пламени.

Процессы с катализатором на носителе наиболее многообразны и различаются по способам их активирования и способам подвода тепла. Здесь можно выделить использование внешнего электрического (газового) нагрева, плазменное активирование (микроволновая плазма, тлеющий и другие виды разряда), активирование горячей нитью, лазерный нагрев и комбинированные способы. При использовании катализаторов на носителе процессы имеют больше управляемых параметров, чем при использовании летучих катализаторов. Здесь, например, легче регулировать время пребывания катализатора в реакционной зоне и добиваться более высоких выходов продукта на единицу массы катализатора.

Описанные в литературе процессы в плазме проводят при пониженном давлении в системе, они позволяют выращивать углеродные нанотрубки или нановолокна с высокими скоростями при сравнительно низких температурах подложки, используются для создания приборов и устройств, но малоприменимы для массового производства относительно дешевых углеродных наноматериалов. Чаще всего для плазменного синтеза используют метан, сильно разбавленный водородом.

Использование горячей нити (вольфрамовой спирали, обогреваемой джоулевым теплом) – чисто лабораторный метод. Лазерный нагрев при получении нанотрубок используется сравнительно редко. Фокусирование луча на определенном участке подложки позволяет проводить локальное осаждение, а программированное перемещение и вращение подложки – получать те или иные фигуры без использования фотолитографии. Лазерный нагрев отличается от лазерного активирования (селективное возбуждение колебательных мод), которое может использоваться при синтезах с летучим катализатором [83].

Катализаторы на носителе могут быть свободными (например, в виде точек, полосок или островков той или иной формы на подложке) или находиться в матрице носителя, которая предотвращает агрегирование активных наночастиц металлов, на которых протекает пиролиз.

### Катализаторы пиролиза

Катализаторами процессов образования углеродных нанотрубок и нановолокон служат обычно железо, кобальт или никель; промоторами, которые вводятся в меньших количествах, выступают преимущественно молибден, вольфрам или хром (реже – платина и палладий [84, 85]), носителями катализаторов – нелетучие оксиды металлов (магния, кальция, алюминия, лантана, кремния, титана, циркония), твердые растворы

[86], некоторые соли (карбонат кальция, шпинели, перовскиты), молекулярные сита (в частности, цеолиты), силикагель, аэрогель, пористый кремний, природные глины и аморфный углерод. Хорошими свойствами обладает полученный методом золь-гель композитный носитель из оксидов алюминия и кремния с удельной поверхностью ~ 200 м<sup>2</sup>/г и объемом мезопор 0,8 мл/г. Охарактеризовано влияние подложки на рост нанотрубок [87].

Популярным носителем является MgO, который образует твердые растворы с NiO и с CoO. Восстановление твердого раствора водородом приводит к выделению равномерно распределенных в матрице MgO наночастиц Ni или Co, а изменение состава твердого раствора позволяет регулировать размер этих наночастиц. Восстановление некоторых шпинелей водородом также позволяет получать частицы металлов нужного размера, распределенные в инертной матрице оксида. Серия работ в этом направлении проведена во Франции, причем таким путем исследователи намерены получать нанокомпозиты с керамической матрицей.

Для получения нановолокон возможно применение промышленных катализаторов (Ni/MgO или Ni/Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O).

Сера и ее летучие соединения (сероводород, тиофен) также являются промоторами [88]. В качестве катализаторов могут применяться благородные металлы (палладий, рутений, селенид палладия), сплавы (мишметалл, пермаллой, инвар, нихром, монель, Co-V, Fe-Ni-Cr, Fe-Sn и др.), силицид и германид кобальта, LaNi<sub>5</sub>, гидриды металлов LaNi<sub>5</sub>H<sub>x</sub> и LaNi<sub>3</sub>H<sub>x</sub> [12]. Золото и серебро, напротив, ингибируют образование нанотрубок. Наиболее исследованы катализаторы, содержащие в качестве промотора молибден, который повышает селективность образования однослойных нанотрубок как из CO, так и из углеводородов.

Для получения катализаторов используют традиционные методы – спекание порошков; напыление или электрохимическое осаждение металлов на подложку с последующим превращением сплошной тонкой пленки в островки наноразмеров (применяют также послойное напыление нескольких металлов [89]); нанесение суспензии с частицами катализатора на подложку [90, 91]; пропитку инертных порошков солями; соосаждение оксидов или гидроксидов; ионный обмен; коллоидные методы (золь-гель процесс, метод обратных мицелл). Вслед за процессами в водных средах, приводящими к образованию смесей оксидов, проводят прокаливание и восстановление водородом. Проведение сушки в сверхкритическом диоксиде углерода позволило получить эффективный Fe-Мо-катализатор на алюмогеле с удельной поверхностью ~ 540 м<sup>2</sup>/г и объемом мезопор ~ 1,4 мл/г. Все чаще используется сжигание нитратов металлов в смеси с мочевиной, лимонной кислотой, глицином или другими восстановителями.

Толщина пленки напыляемых металлов, которую легко контролировать, определяет размер получаемых при последующем отжиге наночастиц. Например, пленка Ni толщиной ~ 5 нм при 700 °С превращается в сферические частицы диаметром 10–15 нм. Образование нанотрубок обычно протекает на частицах, размер которых не превышает 5–6 нм.

Особое место занимают катализаторы для микроконтактной печати, которые представляют собой растворы или взвеси с определенной вязкостью и поверхностным натяжением, способные смачивать штампы и быстро освобождаться от растворителя после нанесения на подложку («штампования», «печати»).

Нанесение катализатора на подложки методом фотолитографии, электронной или наносферной литографии, струйной [92] или микроконтактной печати и последующий пиролиз обещают стать важными стадиями процессов изготовления приборов и устройств с рабочими элементами из нанотрубок.

Поскольку в ряде работ установлена четкая корреляция размеров частиц металлов-катализаторов и диаметра образующихся многослойных углеродных нанотрубок (см., например, [93–96]), важнейшим условием является получение частиц металлов строго определенного размера и сохранение этих частиц в процессах подготовки катализатора и собственно пиролиза. Трудности достижения этого связаны с квазижидким или жидким состоянием металлов-катализаторов (растворов углерода в этих металлах) в условиях пиролиза [94] и высокой склонностью наноразмерных частиц к агрегированию.

Изменение содержания никеля в оксиде магния позволяет регулировать диаметр получаемых многослойных нанотрубок [52, 97].

Морфология и структура частиц, получаемых на одном и том же катализаторе, но из разных газов, может сильно различаться. Так, на Ni-катализаторе из CO образуются многослойные нанотрубки с цилиндрическим расположением графеновых слоев, а из  $\text{CH}_4$  – нановолокна с коническими стенками. Введение в CO добавок  $\text{H}_2$  вызывает образование нановолокон.

Катализаторы для пиролиза с наноразмерными частицами металлов проявляют тенденцию к старению и частичной потере активности при хранении, многие из них требуют активирования (отжига в инертной или восстановительной среде) непосредственно перед использованием. Эта проблема мало исследована.

Отмечено сильное влияние состава газовой смеси (например, разбавления метана аргоном) на морфологию нановолокон. Изменение условий пиролиза позволяет управлять свойствами продуктов [47, 57].

### Свойства пиролитических нанотрубок

По свойствам пиролитические нанотрубки отличаются от дуговых, «лазерных» и других трубок, получаемых возгонкой графита и последующим охлаждением паров. Как правило, полученные при относительно низких температурах трубки содержат больше дефектов и имеют большее межслоевое расстояние, чем синтезированные высокотемпературными способами. Углеродные нановолокна, которые образуются при 500–700 °C, обладают наиболее разупорядоченной структурой, хотя их удельная поверхность невелика и обычно близка к 100 м<sup>2</sup>/г. Удельная поверхность двухслойных углеродных нанотрубок составляет 350–790 м<sup>2</sup>/г [98]. Материал, содержащий в основном двухслойные трубки, характеризуется удельной поверхностью 400–600 м<sup>2</sup>/г [54, 99]. Объем микропор такого материала (0,38 см<sup>3</sup>/г) лишь незначительно выше, чем для фуллереновой сажи (0,30 см<sup>3</sup>/г) и заметно

уступает характеристике активированных углеродных волокон (0,34–0,64 см<sup>3</sup>/г) [100]. Очевидно, что и пиролитические нанотрубки для ряда применений нуждаются в активировании путем обработки водяным паром или иными способами.

Меньшая упорядоченность пиролитических нанотрубок обуславливает их более высокую реакционную способность, например при окислении на воздухе. Кроме того, трубки, полученные пиролизом углеводородов, содержат значительные количества водорода в виде групп  $\equiv\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$ .

Основную массу катализатора из продуктов, образующихся непосредственно в реакторах для пиролиза, обычно отмывают кислотами (HCl, HNO<sub>3</sub> и др.). Такие носители, как силикагель и цеолиты, требуют применения фтористоводородной кислоты. Полное удаление катализатора из пиролитических нанотрубок и нановолокон может проводиться высокотемпературным вакуумным отжигом [51]. Правда, повышение температуры и длительности такого отжига (его проводят при 1600–3000 °C) может вызвать коалесценцию однослойных трубок с образованием трубок большего диаметра и превращение в многослойные трубки. В то же время высокотемпературный отжиг способствует заживлению топологических дефектов и уменьшению межслоевого расстояния в многослойных нанотрубках. Аморфные нановолокна при отжиге структурируются, при этом их внешний диаметр остается неизменным, а внутренний увеличивается.

Под действием высоких давлений пиролитические нанотрубки уже при 800–1000 °C превращаются в луковичные структуры или графитовые наночастицы.

Пиролитические нанотрубки могут иметь большую длину. Недавно был поставлен рекорд: каталитическим пиролизом паров этанола получены индивидуальные однослойные нанотрубки длиной до 4 см. [101]. Линейная скорость роста составила при этом 11 мкм/с.

### Кинетика и механизм процессов пиролиза

Кинетика образования пиролитических нанотрубок и нановолокон весьма своеобразна. Характер кинетических кривых связан с морфологией получаемого материала, а их ход – с условиями проведения пиролиза. Так, кинетические кривые при образовании нановолокон на Ni-катализаторе с носителем имеют S-образный характер и содержат индукционный период длительностью  $\tau_{\text{инд}}$ , период ускорения и период замедления скорости. При этом каждому катализатору свойственна своя величина предельной производительности  $G_{\text{кат}}$  (масса образовавшегося продукта, отнесенная к начальной массе катализатора), своя предельная  $V_{\text{макс}}$  и средняя  $V_{\text{ср}}$  скорость процесса, свой период «работы» до отравления  $\tau_{\text{макс}}$ . При использовании Ni-содержащих катализаторов пиролиза  $\text{CH}_4$  тенденции изменения этих показателей таковы: при повышении температуры и парциального давления  $\text{CH}_4$  величины  $\tau_{\text{инд}}$ ,  $G_{\text{кат}}$  и  $\tau_{\text{макс}}$  уменьшаются,  $V_{\text{макс}}$  и  $V_{\text{ср}}$  увеличиваются; при повышении парциального давления  $\text{H}_2$  (продукт реакции)  $V_{\text{макс}}$  и  $V_{\text{ср}}$  сначала несколько увеличиваются, затем падают. Порядок реакции по  $\text{CH}_4$  близок к единице, порядок по  $\text{H}_2$  в области снижения скорости отрицателен и близок к 0,5 [102].

На величины  $\tau_{\text{инд}}$ ,  $\tau_{\text{макс}}$ ,  $V_{\text{макс}}$ ,  $V_{\text{ср}}$  и  $G_{\text{кат}}$  можно также влиять, изменяя состав катализатора, в частности – концентрацию в нем металла. В случае Ni-катализаторов повышение концентрации металла ведет к росту  $V_{\text{макс}}$  и  $V_{\text{ср}}$  при одновременном уменьшении  $\tau_{\text{инд}}$ . При определенных условиях синтеза нановолокон (в частности, при малых скоростях процесса) удается получать значения  $G_{\text{кат}} \approx 1000$  г/г.

Иной вид имеют кинетические кривые при образовании нанотрубок: на Co-катализаторе процесс начинается с максимальной скоростью ( $\tau_{\text{инд}} = 0$ ) и постепенно замедляется [54, 58]. Чем меньше диаметр образуемых трубок, тем здесь меньше величина  $G_{\text{кат}}$ , которая определяется также концентрацией металла-катализатора, природой и концентрацией промоторов. Образование многослойных нанотрубок и особенно однослойных нанотрубок – более «тонкий» процесс, сопровождающийся значительно более быстрым отравлением катализатора, чем в случае нановолокон. Так, оптимизированные катализаторы для синтеза однослойных трубок из  $\text{CH}_4$  характеризуются величиной  $G_{\text{кат}} \approx 2$  г/г.

Как правило, линейная скорость роста однослойных нанотрубок при одинаковых условиях выше, а массовая скорость – ниже, чем для многослойных нанотрубок. Правда, общие правила имеют много исключений. Обычно многослойные нанотрубки и нановолокна получают при 550–800 °С, в то время как однослойные нанотрубки – при 850–1000 °С. Повышение температуры приводит к возрастанию вклада некаталитического пиролиза и образованию аморфного углерода. Поэтому для синтеза однослойных нанотрубок предпочтительнее использовать термически более устойчивые  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ , а наряду с  $\text{CH}_4$  вводить в газовую смесь  $\text{H}_2$ , который уменьшает выход аморфного углерода.

Образование нановолокон на Ni-катализаторах протекает по механизму, который получил название вершинного: частицы катализатора находятся на растущих кончиках нановолокон и перемещаются вместе с ними. При этом катализатор может дробиться, что приводит к разветвлению волокон. Рост однослойных нанотрубок, напротив, идет по корневному механизму, когда частицы катализатора остаются на поверхности подложки или носителя. Механизм образования многослойных нанотрубок, имеющих небольшое число слоев, скорее всего, также корневой. Действие того или иного механизма определяется многими факторами, среди которых главенствующее значение помимо внешних условий (температура, общее и парциальное давление, состав исходного соединения и др.) имеют размер и состав частиц катализатора, характер взаимодействия катализатора с носителем или подложкой.

Наблюдались случаи одновременного проявления механизма вершинного и корневого роста [99, 103], что может быть связано с неодинаковым размером или разным составом частиц активных компонентов катализатора.

Механизм образования спиральных нановолокон предположительно обусловлен различиями в скорости каталитической реакции на разных участках частицы катализатора.

Роль катализатора, как принято считать, в общем виде сводится к адсорбции исходного углеродсодер-

жащего соединения на поверхности частицы катализатора, диссоциации этого соединения, растворению углерода в объеме частицы катализатора и последующем выделении растворенного углерода с образованием однослойных, многослойных нанотрубок или нановолокон. При этом зоны адсорбции и выделения на частице катализатора пространственно разделены. Трубочатая форма углеродного осадка в определенных условиях энергетически предпочтительнее плоской из-за отсутствия свободных, висячих связей.

Такие металлы, как Fe, Co и Ni при повышенных температурах способны ограниченно растворять углерод, однако состав и устойчивость растворов, а также транспортные свойства растворов у разных металлов различны, легирование металлов также приводит к изменению растворимости и транспортных свойств, что вносит изменения в механизм пиролиза.

Описанный общий механизм слишком прост, чтобы соответствовать реально протекающим процессам. Известно, например, что активную роль в катализе образования нанотрубок могут играть ионы  $\text{Co}^{2+}$ , а не  $\text{Co}^0$ . Активной формой Fe-катализатора, по мнению некоторых исследователей, является FeO или  $\text{Fe}_2\text{O}$ . Термодинамический расчет в условиях проведения пиролиза показал, что равновесной формой действительно может быть FeO. Промотирующее действие добавок Mo, который также находится в связанном состоянии, объясняют свойством его оксидов, карбидов или молибдатов направлять реакцию по пути выделения ароматических соединений, которые ускоряют образование нанотрубок, хотя избыток этих соединений (например  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) при пиролизе  $\text{CH}_4$  оказывает на процесс образования трубок отрицательное действие. Предложена концепция критического радиуса частицы катализатора, превышение которого не позволяет получать нанотрубки. Образование бамбукообразных частиц связывают с «прыжковым» перемещением частицы катализатора вдоль оси нановолокна.

Выделение упорядоченных сростков, характерное для однослойных нанотрубок и трубок с малым числом слоев, считается вторичным процессом, однако имеются эксперименты, не противоречащие концепции «коллективного» роста нанотрубок с образованием сростков на одной частице катализатора.

Синтез углеродных нановолокон при каталитическом диспропорционировании CO может быть описан в рамках механизма Шульца–Флори [49].

Для изучения кинетики каталитического пиролиза в последнее время используется гравиметрический метод [54, 58, 102]. Исследование кинетики пиролитического синтеза однослойных и многослойных углеродных нанотрубок осложняется тем, что на определенных стадиях процесса поверхность первичных трубок может покрываться слоем аморфного углерода.

Разработано несколько кинетических моделей каталитического пиролиза [54, 55], хотя эти модели далеки от совершенства.

### Производство нанотрубок и нановолокон

Во многих странах с целью снижения стоимости продуктов разработаны непрерывные процессы, в частности с использованием реакторов падающего или кипящего слоя [104]. В кипящем слое проводится упомянутый выше процесс CoMoCat ( $G_{\text{кат}} \approx 0,25$  г/г).

В Англии разработан процесс пиролиза  $\text{CH}_4$  на псевдоожигаемых частицах силикагеля, содержащих Ni; во Франции – аналогичный ему процесс пиролиза  $\text{C}_2\text{H}_4$  на частицах  $\text{Fe/SiO}_2$ ; в Швейцарии – пиролиза  $i\text{-C}_5\text{H}_{10}$  или  $\text{C}_2\text{H}_2$  на порошкообразном  $\text{MgO}$ , содержащем Fe; в Китае – пиролиза  $\text{C}_2\text{H}_4$  или  $\text{C}_2\text{H}_6$  на  $\text{Fe/Cu/SiO}_2$ , полученном соосаждением. Китайские специалисты назвали свой способ, который доведен до масштаба 50 кг продукта в сутки, химическим осаждением из газовой фазы в наноагломерированном слое. Лабораторный реактор кипящего слоя для пиролитического производства нановолокон испытан в Голландии.

В Японии (компания Шова Денко и Никкисо), США (Хайперин Кетелисиз) и КНР (Джина Нью Материэл) созданы непрерывно действующие инъекционные реакторы для пиролиза с летучим катализатором. Вероятно также, что компания Хайперин Кетелисиз использует реактор с падающим слоем катализатора; во всяком случае, такой реактор описан в патенте, принадлежащем компании. Группой европейских ученых создан реактор типа вращающейся печи для пиролитического синтеза многослойных нанотрубок с производительностью ~ 100 г/сут.

В России действует пилотный реактор вибрирующего слоя периодического действия [57], из непрерывно действующих установок описан горизонтальный трубчатый виброреактор [105] и реактор сыпного типа [48].

Общее состояние производства углеродных нанотрубок и нановолокон было кратко рассмотрено ранее [104], сводка данных по производству нанотрубок и нановолокон приведена также в [18]. Можно добавить, что компания Хайперин Кетелисиз (США), первой освоившая промышленный выпуск многослойных углеродных нанотрубок пиролитическим методом и производство композитов на основе полимеров с этими трубками, предлагает новую продукцию – электропроводные композиты на основе политетрафторэтилена и поливинилиденфторида [106]. Создано производство пиролитических нанотрубок в Англии [107, 108], во Франции [109] и в Германии. Активно предлагает свою продукцию кипрская фирма, которая использует технологию, разработанную российским специалистом.

Вообще производство нанотрубок и нановолокон разными методами в мире ведут 44 предприятия, а синтез и исследование этих материалов – более 100 научных центров. По оценкам, опубликованным в марте 2004 г. фирмой Сайентифика, годовое производство углеродных нановолокон превышает 40 т и вырастет к 2006 г. до 58 т; выпуск многослойных углеродных нанотрубок составляет около 100 т и увеличится до 268 т к 2007 г.; объем производимых однослойных углеродных нанотрубок превышает 9 т, достигнет 27 т к 2005 г. и 100 т к 2008 г. Главные производители нановолокон – США, Япония и КНР; многослойных углеродных нанотрубок – США и Япония, однослойных нанотрубок – США и КНР. В США ведущий производитель однослойных углеродных нанотрубок – компания Карбон Нанотекнолоджис Инк., объявившая о намерении создать в 2005 г. мощности по выпуску до 450 кг трубок в сутки (более 250 т в год).

По данным [18], минимальная цена 1 кг многослойных углеродных нанотрубок составляет около 93, но достигает 16000 долл. США. Цена однослойных углеродных нанотрубок существенно выше. Рынок нанотрубок в 2002 г. оценивался в 12 млн. долл. США и может вырасти до 700 млн. долл. США к началу 2005 г. [110].

### Заключение

Пиролитические методы получения углеродных нанотрубок и нановолокон заметно потеснили и продолжают теснить электродуговой метод, который в 90-е годы прошлого века занимал монопольное положение. Интерес к лазерным методам возгонки графита, существовавший недолгое время, как можно судить по ограниченному числу посвященных ему новых публикаций, невелик. Все новые производства нанотрубок и нановолокон, появляющиеся в различных странах, основаны либо на пиролизе углеводородов, либо на родственных пиролизу процессах термического разложения оксида углерода. Пиролиз позволяет значительно снизить себестоимость нанотрубок и нановолокон, тем самым расширить области рентабельного применения этих материалов. Можно полагать, что по себестоимости и цене некоторые углеродные нитевидные материалы будут постепенно приближаться к лучшим сортам технического углерода, их цена со временем станет лишь ненамного (не более чем на порядок) выше цены технического углерода. Это не относится к чистым однослойным углеродным нанотрубкам, цена 1 кг которых даже по оптимистическим прогнозам не опустится ниже 100 долл. США.

Конференция, о которой говорилось во введении, еще раз показала, что в области наноматериалов российским ученым сегодня трудно на равных конкурировать с представителями западных (США, Англия, Германия, Франция и др.) и ряда юго-восточных (Япония, КНР, Южная Корея) стран хотя бы из-за плохого состояния приборной базы. Довольно широким фронтом ведут работы украинские научные центры [11, 16, 38, 47, 111–114], хотя трудности там те же, что и в России. В то же время в нашей стране еще сохранился богатый опыт прежних широких исследований, появляются новые энергичные научно-производственные центры, осуществляется международная кооперация. Отдельные прорывы уже имеются, однако, пока они лишь подчеркивают общее отставание наших научных исследований.

Вместе с тем ничто не мешает развивать в России технологию, которая базируется на научных достижениях, но имеет свою специфику и свои критерии успеха. Уже сейчас, например, можно по оригинальным разработкам создать производство сравнительно дешевых (а следовательно, конкурентоспособных) углеродных нановолокон и нанотрубок каталитическим пиролизом метана в непрерывном режиме, при необходимости проводить глубокую очистку материалов и использовать продукцию для получения конструкционных и функциональных композитов, а также некоторых устройств и приборов, заодно обеспечив потребности исследователей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Avouris P. Chem. Phys., 2002, v. 281, p. 429–445.
2. Baughman R.H., Zakhidov A.A., De Heer W.A. Science, 2002, v. 297, p. 787–792.
3. Dai H. Topics in Appl. Phys., v. 80 (Carbon Nanotubes). Eds. M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. Heidelberg: Springer Verlag, 2001, p. 29–53.
4. Dai H. Surf. Sci., 2002, v. 500, p. 218–241.
5. Odom T.W., Huang J.L., Lieber C.M. Ann. N. Y. Acad. Sci., 2002, v. 960, p. 203–215.
6. Qian D., Gregory G.J., Liu W.K., Yu M.-F., Ruoff R.S. Appl. Mech. Rev., 2002, v. 55, p. 495–533.
7. Robertson J. Materials Today, Oct. 2004, p. 46–52.
8. Terrones M., Jorio A., Endo M., Rao A.M., Kim Y.A., Hayaishi T., Terrones H., Charlier J.-C., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Materials Today, Oct. 2004, p. 30–45.
9. Li X., Liu L., Qin Y., Wu W., Guo Z.-X., Dai L., Zhu D. Chem. Phys. Lett., 2003, v. 377, p. 32–36.
10. Yamaguchi T., Bando S., Iijima S. Ibid., 2004, v. 389, p. 181–185.
11. Боголепов В.А., Савенко А.Ф., Каверина С.Н., Фирстов С.А. Сб. тезисов докл. на 3-ей межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М., 13–15 октября 2004 г. М.: изд. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2004, с. 60.
12. Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов А.Б., Торбов В.И., Тарасов Б.П. Там же, с. 74.
13. Кривенко А.Г., Матюшенко В.И., Стенина Е.В., Свиридова Л.Н., Крестинин А.В., Зверева Г.И., Курмаз В.А., Рябенко А.Г., Дмитриев С.Н., Скуратова В.А. Там же, с. 134.
14. Endo M., Kim Y.A., Hayashi T., Nishimura K., Matusita T., Miyashita K., Dresselhaus M.S. Carbon, 2001, v. 39, p. 1287–1297.
15. Раков Э.Г. Успехи химии, 2001, т. 70, с. 934–973.
16. Кислый Ю.А., Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В. См. [11], с. 119.
17. Качева Л.Д., Мурадян В.Е., Гаршев А.В. См. [11], с. 118.
18. Wang M.-z., Li F., Yang Q.-h., Cheng H.-m. Xinxing tan cailiao = New Carbon Mater., 2003, v. 18, p. 250–264.
19. Раков Э.Г. Успехи химии, 2000, т. 69, с. 41–59.
20. Kingston C.T., Simard B. Anal. Lett., 2003, v. 36, p. 3119–3145.
21. Ando Y., Zhao X., Sugai T., Kumar M. Materials Today, Oct. 2004, p. 22–29.
22. Krestinin A.V., Kiselev N.A., Raevsky A.V., Ryabenko A.G., Zakharov D.N., Zvereva G.I. Euras. ChemTech J., 2003, v. 5, p. 7–18.
23. Maser W.K., Benito A.M., Martinez M.T. Carbon, 2002, v. 40, p. 1685–1695.
24. Козлов Г.И., Ассовский И.Г. Ж. техн. физики, 2003, т. 73, № 11, с. 76–82.
25. Sugai T., Yoshida H., Shimada T., Okazaki T., Shinohara H., Bando S. Nano Lett., 2003, v. 3, p. 769–773.
26. Shimada T., Sugai T., Ohno Y., Kishimoto S., Mizytani T., Yoshida H., Okazaki T., Shinohara H. Appl. Phys. Lett., 2004, v. 84, p. 2412–2414.
27. Pan Z., Zhu H., Zhang Z., Im H.-j., Dai S., Beach D.B., Lowndes D.H. J. Phys. Chem., 2003, v. B 107, p. 1338–1344.
28. Huang S., Cai X., Liu J. J. Am. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 5636–5637 (2003).
29. Фурсиков П.В., Володин А.А., Тарасов Б.П., Ходос И.И., Касумов Ю.А., Волков В.Т., Касумов А.Ю. См. [11], с. 221.
30. Li Y.-L., Kinloch I.A., Windle A.H. Science, 2004, v. 304, p. 276–278.
31. Zhu S., Su C.-H., Lehoczky S. L., Muntele I., Ila D. Diamond Rel. Mater., 2003, v. 12, p. 1825–1828.
32. Sun X., Stansfield B., Dodelet J.P., Desilets S. Chem. Phys. Lett., 2002, v. 363, p. 415–421.
33. Kempa K., Kimball B., Rybczynski J., Huang Z.P., Wu P.F., Steeves D., Sennett M., Rao D.V.G.L.N., Carnahan D.L., Wang D.Z., Lao J.Y., Li W.Z., Ren Z.F. Nano Lett., 2003, v. 3, p. 13–18.
34. Miller S.A., Young V.Y., Martin C.R. J. Am. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 12335–12342.
35. Miller S.A., Martin C.R. J. Electroanalytical Chem., 2002, v. 522, p. 66–69.
36. Kim L., Yoon S.M., Kim J., Suh J.S. Synthetic Metals, 2004, v. 140, p. 135–138.
37. Urban M., Mehn D., Konya Z., Kiricsi I. Chem. Phys. Lett., 2002, v. 359, p. 95–100.
38. Каток К.В., Бричка С.Я., Тертых В.А., Приходько Г.П. См. [11], с. 117.
39. Martin C.R. Science, 1994, v. 266, p. 1961–1966.
40. Клименко О.А., Волков А.П., Золотухин А.А., Образцов А.Н. См. [11], с. 121.
41. Hernadi K., Fonseca A., Nagy J.B., Bernaerts D. Springer Ser. Mat. Sci., v. 33 (Supercarbon), p. 81–97, 1998. Springer-Verlag.
42. Laurent Ch., Flahaut E., Peigney A., Rousset A. New J. Chem., 1998, v. 22, p. 1229–1238.
43. Чесноков В.В., Буянов Р.А. Успехи химии, 2000, т. 69, с. 675 (2000).
44. De Jong K.P., Geus J.W. Catal. Rev. — Sci. Eng., 2000, v. 42, p. 481–510.
45. Seo J.W., Couteau E., Utek P., Hernadi K., Marcoux P., Lukic B., Miko Cs., Milas M., Gaal R., Forry L. New J. Phys., 2003, v. 5, p. 120.1–120.22.
46. Teo K.B., Singh C., Chhowalla M., Milne W.I. In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. H.S. Nalwa. V. 10, Amer. Sci. Publ., 2003, p. 1–22.
47. Лень Т.А., Мацуй Л.Ю., Овсиенко И.В. См. [11], с. 151.
48. Пешиев Б.В., Французов В.К. См. [11], с. 189.
49. Пешиев Б.В., Николаев А.И., Макаров И.Н., Рязанцева М.В. См. [11], с. 190.
50. Shao M., Wang D., Yu G., Hu B., Yu W., Qian Y. Carbon, 2002, v. 42, p. 183–185.
51. Балаклиенко Ю.М., Новожилов С.А., Лебедев А.В., Мармер Э.Н., Блинов С.Н., Гришин Д.А., Раков Э.Г. См. [11], с. 48.
52. Блинов С.Н., Иванов И.Г., Юферев Н.Н., Раков Э.Г. См. [11], с. 58.
53. Бучнев Л.М., Мусатов А.Л., Котосонов А.С., Израэльянц К.Р., Ормонт А.Б., Артемов В.В., Жигалин О.М. См. [11], с. 69.
54. Гришин Д.А., Гаврилов Ю.В., Шебанов С.М., Дигуров Н.Г., Раков Э.Г. См. [11], с. 85.
55. Кувишинов Г.Г., Заварухин С.Г. См. [11], с. 140.
56. Кувишинов Г.Г., Глушенков А.М., Кувишинов Д.Г. См. [11], с. 141.
57. Кувишинов Г.Г., Лебедев М.Ю., Селезнев А.Н., Кувишинов Д.Г. См. [11], с. 142.
58. Юферев Н.Н., Блинов С.Н., Иванов И.Г., Ракова Е.В., Раков Э.Г. См. [11], с. 243.
59. Зайцев А.А., Обьедков А.М., Домрачев Г.А., Каверин Б.С., Титова С.Н., Кириллов А.И., Орлова М.А., Жогова К.Б. См. [11], с. 104.
60. Murakami Y., Miyauchi Y., Chiashi S., Maruyama S. Chem. Phys. Lett., 2003, v. 374, p. 53–58.
61. Murakami Y. e. a. Ibid., 2004, v. 385, p. 298–303.

62. Kumar M., Ando Y. *Diamond Rel. Mater.*, 2003, v. 12, p. 1845–1850.
63. Kumar M., Kakamu K., Okazaki T., Ando Y. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, v. 385, p. 161–165.
64. Булушева Л.Г., Окотруб А.В., Кудашев А.Г., Юданов Н.Ф. См. [11], с. 69.
65. Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Огенко В.М., Сенкевич А.И. *Укр. хим. ж.*, 2003, т. 69, № 8, с. 67–70.
66. Li Q., Yan H., Zhang J., Liu Z. *Carbon*, 2004, v. 42, p. 829–835.
67. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995, 518 с.
68. Радужкевич Л.В., Лукьянович В.М. *Ж. физ. химии*, 1952, т. 26, с. 88–95.
69. Nikolaev P., Bronikovskiy M.J., Bradley R.K., Rohmund F., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, v. 313, p. 91–97.
70. Bronikowski M. J., Willis P.A., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2001, v. A 19, p. 1800–1805.
71. CoMoCat Process (Univ. Oklahoma, School Chem. Engin. Mater. Sci.). [<http://www.ou.edu/engineering/nanotube/comocat.html>].
72. Gogotsi Yu., Libera J.A. *J. Mater. Res.*, 2000, v. 15, p. 2591–2594.
73. Libera J., Gogotsi Yu. *Carbon*, 2001, v. 39, p. 1307–1318.
74. Ye H., Naguib N., Gogotsi Y., Yazicioglu A. G., Megaridis C.M. *Nanotechnology*, 2004, v. 15, p. 232–236.
75. Edgar K., Spenser J.L. *Curr. Appl. Phys.*, 2004, v. 4, № 2–4, p. 121–124.
76. Viveckchand S.R.C., Cele L.M., Deepak F.L., Raju A.R., Govindaraj A. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, v. 386, p. 313–318.
77. Обьедков А.М., Домрачева Г.А., Каверин Б.С., Тутова С.Н., Зайцев А.А., Страхов А.С., Круглова М.В., Жогова К.Б., Букалов С.С., Лейтес Л.А., Михалицын Л.А. См. [11], с. 180.
78. Cheng H.M., Li F., Sun X., Brown S.D.M., Pimenta M.A., Marucci A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, v. 289, p. 602–610.
79. Zhu H.W., Xu C.L., Wu D.H., Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M. *Science*, 2002, v. 296, p. 884–886.
80. Vander Wal R.L., Ticich T.M., *Chem. Phys. Lett.*, 2001, v. 336, p. 24–31.
81. Vander Wal R.L. *Carbon*, 2002, v. 40, p. 2101–2107.
82. [<http://www.nano-c.com/technologies.asp>]
83. Plönjes E., Palm P., Viswanathan G.B., Subramanian V.V., Adamovich I.V., Lempert W.L., Fraser H.L., Rich J.W. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, v. 352, p. 342–347.
84. Lee C.J., Park J., Kim J.M., Huh Y., Lee J.Y., No K.S. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, v. 327, p. 277–283.
85. Han J.H., Yoo J.-E., Lee C.-J. *J. Korean Phys. Soc.*, 2001, v. 39, p. S116–S119.
86. Ci L., Rao Z., Zhou Z., Tang D., Yan X., Liang Y., Liu D., Yuan H., Zhou W., Wang G., Liu W., Xie S. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, v. 359, p. 63–67.
87. Maruyama M., Fukasawa T., Suenaga S., Goto Y. *J. Eur. Ceramic Soc.*, 2004, v. 24, 463–468.
88. Ward J.W., Wei B.Q., Ajayan P.M. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, v. 376, p. 717–725.
89. Cui H., Eres G., Howe J.Y., Puzosky A., Varela M., Geedhan D.B., Lowndes D.H. *Ibid.*, 2003, v. 374, p. 222–228.
90. Allouche H., Monthieux M., Jacobsen R. L. *Carbon*, 2003, v. 41, p. 2897–2912.
91. Choi G.S., Cho Y.S., Son K.H., Kim D.J. *Microelectronic Engineering*, 2003, v. 66, p. 77–82.
92. Hiroki A., Kazuhiro M., Motoo Y., Junko Y., Sashiro U. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, v. 82, p. 811–813.
93. Kukovitskiy E.F., L'vov S.G., Sainov N.A., Shustov V.A., Chernozatonskii L.A. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, v. 355, p. 497–503.
94. Li Z., Chen J., Zhang X., Li Y., Fung K.K. *Carbon*, 2002, v. 40, p. 409–415.
95. Andrews R., Jacques D., Qian D., Rantell T. *Acc. Chem. Res.*, 2002, v. 35, p. 1008–1017.
96. Sato S., Kawabata A., Nihei M., Awano Y. *Chem. Phys. Lett.*, v. 382, p. 361–366.
97. Ji L., Tang S., Chen P., Zeng H.C., Lin J., Tan K.L. *Pure Appl. Chem.*, 2000, v. 72, p. 327–331.
98. Bacsa R.R., Laurent Ch., Peigney A., Bacsa W.S., Vaugien Th., Rousset A. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, v. 323, p. 566–571.
99. Раков Э.Г., Гришин Д.А., Гаврилов Ю.В., Ракова Е.В., Насубулин А.Г., Джусан Х., Кауппинен Е.И. *Ж. физ. химии*, 2004, т. 78, с. 2204–2209.
100. Буйницкая Е.Ю., Шило Д.В., Котосонов А.С. См. [11], с. 65.
101. Zheng L.X., O'Connell M.J., Doorn S.K., Liao X.Z., Zhao Y.H., Akhadov E.A., Hoffbauer M.A., Roop B.J., Jia Q.X., Dye R.C., Peterson D.E., Huang S.M., Liu J., Zhu Y.T. *Nature Mater.*, 2004, v. 3, p. 673–676.
102. Rakov E.G., Ivanov I.G., Blinov S.N., Kazakov N.V., Skudin V.V., Digurov N.G., Bogdanovich A.K. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2004, v. 12, p. 29–32.
103. Qian W., Wei F., Liu T., Wang Z.W. *Solid State Comm.*, 2003, v. 126, p. 365–367.
104. Раков Э.Г. *Хим. технология*, 2003, № 10, с. 2–7.
105. Раков Э.Г., Блинов С.Н., Иванов И.Г., Ракова Е.В., Дугуров Н.Г. *Ж. прикл. химии*, 2004, т. 77, с. 193–196.
106. Shelley S. *Chem. Eng.*, Dec. 2002, p. 23–24.
107. Li Y.-L., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Geng J., Johnson B., Windle A.H. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, v. 384, p. 98–102.
108. [<http://www.azom.com/news.asp&newsID=1280>]
109. Coureau E., Hernadi K., Seo J.W., Thikn-Nga L., Miku Cs., Gabl R., Forry L. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, v. 378, p. 9–17.
110. Scott N., Stirring research provides recipe for nanotube success, NIST Public press-release, 30.01.2004 [[http://www.eurecalert.org/pub\\_releases/2004-01/nios-srp013004.php](http://www.eurecalert.org/pub_releases/2004-01/nios-srp013004.php)].
111. Головки Э.И., Боголепов В.А., Аникина Н.С., Войчук Г.А., Пишук О.В., Власенко А.Ю., Лысенко Е.А., Щур Д.В. См. [11], с. 77.
112. Дубовой А. Г., Щур Д.В., Адеев В.М., Загинайченко С.Ю., Лысенко Е.А. См. [11], с. 96.
113. Золотаренко А.Д., Щур Д.И., Савенко А.Ф., Скороход В.В. См. [11], с. 110.
114. Лотоцкий М.В., Мэйлен Я.-П. См. [11], с. 154.