

На правах рукописи



Черкасов Николай Борисович

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОСТРУКТУР НА Fe, Co, Ni-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.04 - физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

Москва – 2012 г.

Работа выполнена в лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент  
**Савилов Сергей Вячеславович**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
**Сидоров Алексей Анатольевич**  
(Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН)

кандидат химических наук, доцент  
**Елисеев Андрей Анатольевич**  
(Факультет наук о материалах МГУ имени  
М.В. Ломоносова)

Ведущая организация:

**Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В.Топчиева РАН**

Защита диссертации состоится 17 февраля 2012 в 15:00 на заседании Диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 337

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан

16 января 2012 г.

Учёный секретарь  
Диссертационного совета,  
Кандидат химических наук

  
Бобылева М.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Углеродные наноматериалы в целом и нанотрубки (УНТ), в частности, обладают широким спектром уникальных характеристик, демонстрируя огромные перспективы практического использования. Благодаря интенсивным научным исследованиям, проведенным в последнее время, уже сейчас они применяются в индустрии полимерных композитов, при производстве носителей катализаторов, сорбентов, электродов для электрохимических источников тока, дисплеев и люминесцентных ламп. Все это подчёркивает важность разработки методов синтеза УНТ, обеспечивающих низкую себестоимость, экологическую безопасность, высокие абсолютные и относительные выходы материала наряду с возможностью направленного изменения его свойств и простотой последующей очистки.

**Предметом исследования** работы является процесс образования УНТ при пиролизе аэрозолей растворов ацетилацетонатов и циклопентадиенилов железа, кобальта и никеля в бензоле. Данный метод сочетает преимущества традиционного пиролитического синтеза УНТ (высокие выходы и чистота получаемых материалов при возможности масштабирования), с более технологичным *in situ* получением катализатора в ходе реакции, ввиду отсутствия необходимости в стадиях специального приготовления и последующего отделения катализатора от целевого продукта. В качестве источника углерода использовали бензол, так как он обладает высокой устойчивостью к термическому пиролизу, что снижает вероятность протекания побочных процессов, а его жидкое агрегатное состояние при нормальных условиях позволяет легко конденсировать пары непрореагировавшего вещества и использовать вторично, снижая себестоимость получаемых материалов и обеспечивая экологичность процесса. Выбор предшественников (прекурсоров) катализаторов обусловлен, с одной стороны, наибольшей активностью наночастиц металлов подгруппы железа в реакциях образования углеродных нанокompозитов, а с другой – различиями физических и химических свойств  $\beta$ -дикетонатов и циклопентадиенилов переходных металлов, что позволяет рассмотреть влияние широкого круга параметров на выход и морфологию углеродных нанокompозитов.

**Целью работы** являлась разработка методических основ получения УНТ пиролитическим методом при введении прекурсора катализатора в момент синтеза, в т.ч. при аэрозольной подаче, а также изучение процессов их роста и разработка соответствующих моделей, физико-химическая характеристика получаемых материалов. Для решения поставленных задач исследовали влияние основных параметров синтеза (температуры, скорости потока газа-носителя, концентрации прекурсора, объёма вводимого раствора, состава газа-носителя и растворителя) на выход и морфологию образующихся нанокompозитов. В качестве основных методов

анализа использовали сканирующую электронную микроскопию, локально исследуя различные участки распределения продуктов по реактору, спектроскопию комбинационного рассеяния и термоанализ, помимо этого продукты характеризовали просвечивающей микроскопией,  $\gamma$ -резонансной (мессбауэровской) спектроскопией, рентгеновской дифракцией и иными аналитическими методами.

**Научная новизна работы** заключается в проведении комплексного исследования влияния основных параметров синтеза (состава прекурсора, температуры, скорости потока газа-носителя, концентрации прекурсора, газа-носителя, объёма вводимого раствора) на выход и морфологию продуктов каталитического пиролиза растворов ацетилацетонатов и циклопентадиенилов металлов подгруппы железа в бензоле в сопоставимых условиях. Предложена также количественная модель образования УНТ из капель аэрозоля раствора металлорганического соединения. Аппроксимацией кривых распределения массы образца по длине реактора на основании модели определены эффективные энергии активации процесса роста УНТ, согласующиеся с литературными данными, впервые получены эффективные энергии активации процесса образования наночастиц металла из капель раствора и деактивации наночастиц металла для исследованных прекурсоров.

**Практическая значимость работы** заключается в определении оптимальных условий синтеза классических многостенных углеродных нанотрубок диаметром 10-60 нм, конических многостенных углеродных нанотрубок диаметром 10-40 нм, прямых углеродных нановолокон диаметром 100-150 нм, спиральных углеродных нановолокон диаметром 100-300 нм, углеродных лент шириной 0.5-4 мкм и толщиной 30-80 нм. Предложена конструкция полупромышленной установки периодического действия для получения углеродных нанокомпозитов пиролизом растворов циклопентадиенилов железа и никеля, вводимых перистальтически. Использование подобной технологии существенно упростило технологических процесс за счет отсутствия аэрозольной камеры, а также обеспечило получение нанотрубок чистотой 95% с производительностью 730 г/ч с выходом по сырью 75%. Установка запущена на базе ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша».

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008» (Москва), на международной конференции 11-th International Conference of Advanced Materials 2009 (Рио-де-Жанейро), 3-rd International Conference on Functional Materials & Devices 2010 (Куала-Лумпур), International Conference on Materials for Advanced Technologies 2011 (Сингапур), NanoIsrael 2010 (Тель-Авив).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 5 тезисов докладов.

**Структура и объём диссертации.** Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включает в себя 153 рисунка и 34 таблицы. Диссертация состоит из 23 разделов и включает список литературы из 127-х ссылок.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснованы актуальность выбранной темы, цель диссертации, определены задачи исследования. Представлена научная новизна и практическая значимость работы.

**Обзор литературы.** В разделе 2.1 рассмотрены структуры одностенных, многостенных УНТ и нановолокон. Показано существование значительных расхождений в наименовании данных материалов в литературе, в особенности, при проведении границы между многостенными УНТ и нановолокнами. В настоящей работе под углеродными нановолокнами понимаются цилиндрические углеродные образования с неупорядоченной внутренней структурой, в отличие от строго упорядоченных многостенных УНТ, среди которых выделены классические (коаксиальное расположение цилиндрически свернутых графеновых плоскостей) и конические (соосно вложенные усечённые конусообразно свернутые графеновые плоскости).

Основные методы синтеза углеродных нанокомпозитов (дуговой разряд, лазерное испарение графита и пиролиз углеводородов) обсуждены в разделе 2.2. В частности, рассмотрены новые подходы, связанные с введением малых количеств окислителей (воздуха паров воды или спиртов) в момент реакции, что позволяет в несколько раз увеличить выход продуктов при неизменности прочих условий синтеза. Таким образом, оптимальные с точки зрения выхода и морфологии условия эксперимента одинаковы как с использованием окислителей, так и без них. Поскольку наряду с УНТ возможно образование частично аморфизированных углеродных форм, в обзоре изложены основные способы очистки получаемых наноматериалов. Из раздела следует, что, именно пиролиз углеводородов является наиболее перспективным методом синтеза УНТ, поскольку сочетает высокие выходы, чистоту материалов и возможность масштабирования. Кроме того, метод допускает использование малых количеств окислителей, что позволяет значительно увеличить выход продуктов, а также возможность введения в структуру гетероатомов, например, азота или фосфора, что в дальнейшем позволит значительно расширить номенклатуру и свойства получаемых композитов.

В разделе 2.3 рассмотрены особенности применения разнообразных физических методов исследования по отношению к углеродным наноматериалам и данные о структуре и свойствах, которые могут быть получены с их помощью. Так,

чаще всего применяют сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию в сочетании с локальным рентгеноспектральным анализом (ЛРСА) для непосредственной характеристики длин, диаметров, распределения содержания элементов и внутренней структуры УНТ. Тем не менее, данный метод является недостаточно репрезентативным. Спектроскопия комбинационного рассеяния в применении к многостенным нанотрубкам и нановолокнам позволяет получать информацию о частотах и формах нормальных колебаний системы сопряжённых связей С-С и их фрагментов. То есть, по соотношению интенсивности полос в спектре возможна оценка содержания  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода в них и, соответственно, дефектности исследуемых структур. Посредством термических методов анализа обычно определяют содержание аморфизированных форм углерода и количество интеркаллированного металла в образцах ввиду различия температур сгорания, и, исходя из остаточной массы, соответственно. По разности температур окончания и начала окисления возможна количественная характеристика однородности исследуемых образцов. Применение мёссбауэровской спектроскопии ограничено лишь материалами, содержащими изотоп  $^{57}\text{Fe}$ , который в количестве 2.5% присутствует в природном железе. Метод позволяет прецизионно определять их качественный и количественный фазовый состав. В отличие от него, рентгенофазовый анализ используется, как правило, для качественного фазового анализа исследуемых композитов.

В разделе 2.4 рассмотрены существующие качественные и количественные модели образования и роста УНТ. В большинстве случаев, формирование УНТ протекает на наночастицах металлов подгруппы железа, карбиды которых, как и сами металлы, активны в реакциях разложения углеводородов. Являющийся продуктом пиролиза углерод растворяется в наночастице металла, образуя карбидные фазы, которые разлагаются с образованием структурированных углеродных фаз и окклюдировать катализирующий процесс металл в углеродной оболочке. Диффузию углерода обеспечивает градиент его концентрации внутри и на поверхности частицы. При этом размер частицы, в подавляющем большинстве случаев, определяет и диаметр нанотрубки, что позволяет изменять этот параметр. Количественные модели роста УНТ разработаны, как правило, для нанесённых катализаторов. Их можно условно разделить на два типа. Первые описывают рост нанотрубок единственной лимитирующей стадией и даже качественно верны лишь в очень узких границах. Вторые - оперируют системой нескольких дифференциальных уравнений, решаемых лишь численно, и включают в себя неопределяемые экспериментально параметры, значения которых авторы вынуждены выбирать произвольно, что снижает научную ценность моделей.

Таким образом, несмотря на большой интерес к проблеме синтеза УНТ, в литературе практически отсутствуют работы, посвящённые детальному

исследованию процессов, протекающих при синтезе углеродных нанотрубок пиролизическим методом при введении катализатора в реакционную смесь, в т.ч. аэрозольно. Не рассматриваются также в сопоставимых условиях влияние условий эксперимента, а также количественные оценки скоростей реакций образования УНТ.

### **Экспериментальная часть**

Целью данной работы является исследование влияния основных параметров синтеза (температура, скорость потока и состав газа-носителя, концентрация прекурсора каталитически активных частиц), типа используемого в качестве предшественника металлоорганического соединения на выход и морфологию продуктов каталитического пиролиза растворов ацетилацетонатов и циклопентадиенилов металлов подгруппы железа в бензоле, разработка модели роста и её количественные оценки, а также физико-химическая характеристика полученных материалов.

**Методика экспериментов:** Синтезы углеродных нанокомпозитов проводили в установке, схема которой приведена на рис. 1. В кварцевой трубке-реакторе внутренним диаметром 50 мм и длиной 1,5 метра, помещённой в трёхзонную печь TZF 12/100/900, производства Carbolite, располагали внутренний нагреватель - кварцевую трубу наружным диаметром 24 мм, внутри которого находится нагреватель. Аэрозоль получали с помощью ультразвукового генератора аэрозоля ООО "Альбедо". Объёмную скорость газового потока регулировали формирователем потоков ООО "Мета-хром".

Перед проведением синтезов на дно реактора помещали последовательно кварцевые лодочки шириной 3 см и длиной 50 см, по центру реактора – располагали внутренний нагреватель. С помощью ЛАТРа устанавливали напряжение на внутреннем нагревателе так, чтобы температура внутри реактора была на 35-40°C выше заданной температуры печи и нагревали систему до требуемой температуры в течение 1-1,5 часов в токе азота 100 мл/мин, пропускаемого в обход генератора аэрозоля. После установления заданной температуры трёхходовой кран переключали для пропускания потока газа через генератор аэрозоля, на формирователе потоков задавали требуемые потоки азота и водорода и включали генератор. Аэрозоль с потоком газа поступал в реактор.

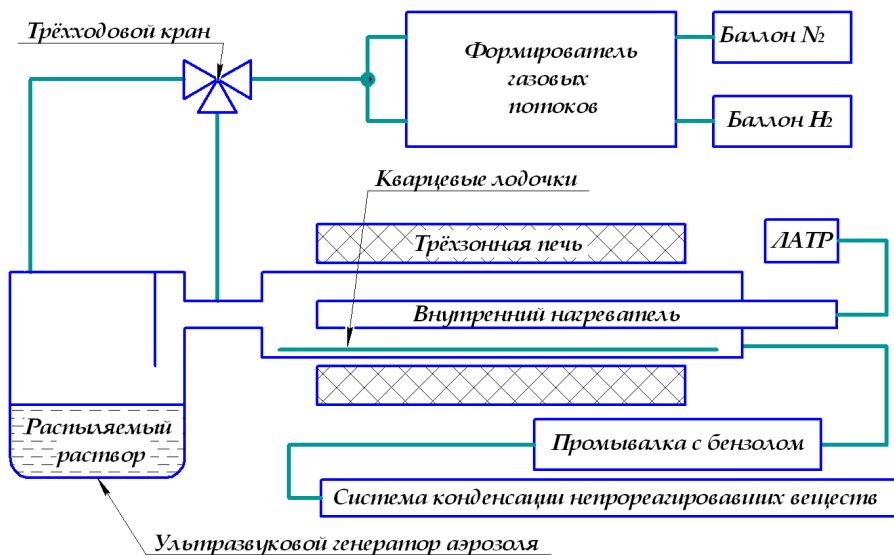


Рис. 1. Схема установки синтеза нанокompозитов.

После того, как весь раствор из системы поддержания уровня жидкости в генераторе израсходовался, отключали генератор, печь и внутренний нагреватель, переключали трёхходовой кран для пропускания газа в обход генератора и на формирователе потоков устанавливали ток азота 100 мл/мин. При достижении температуры печи менее 200°C реактор вынимали из печи, образцы отбирали с разных участков лодочек, с реактора, внутреннего нагревателя и исследовали.

Синтез при введении раствора через капельный дозатор проводили в той же установке (рис. 1), но ультразвуковой генератор аэрозоля заменяли на капельную воронку с противотоком объёмом 500 мл, заполненную раствором 50 г ферроцена в 500 мл бензола, а переднюю часть печи подняли так, чтобы угол между реактором и горизонталью составлял 10° для подачи раствора в горячую зону под действием силы тяжести.

Исследование углеродных материалов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили на приборе JEOL JSM 6490 LV, снабженном энергодисперсионным рентгеноспектральным анализатором с полупроводниковым детектором. Результаты определения элементного состава получаемых композитов усредняли по 5-7 точкам.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). проводили на приборе JEOL JEM 2100 F/Cs с ускоряющим напряжением 200 кВ, снабженном анализатором спектров энергетических потерь электронов и корректором сферических и хроматических аббераций. Для проведения анализа 1 мг образца диспергировали в воде при воздействии УЗ в течение 15 минут, после

чего каплю полученной суспензии наносили на медную сетку, предварительно покрытую слоем формвара.

Термический анализ материалов, проводили на приборе для синхронного термического анализа NETZSCH STA 449PC LUXX с подключенным в линию квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aoelos. Для этого навеску образца массой около 10 мг в алундовом тигле нагревали до 1000°C со скоростью 10°C/мин в токе воздуха 40 мл/мин., при этом весовой блок анализатора продували аргоном со скоростью 40 мл/мин.

Регистрацию спектров комбинационного рассеяния с изучаемых образцов проводили на приборе LabRam HR800 UV производства Horiba Jobin Yvon, с использованием двойного монохроматора с дифракционными решётками 2400 штрихов/мм при возбуждении газовым аргоновым лазером (длина волны 514,5 нм).

Исследования методом мёссбауэровской спектроскопии проводили на установке электродинамического типа MS1104E производства ЗАО «Кордон», работающей в режиме с постоянным ускорением. В качестве источника резонансных  $\gamma$ -квантов ( $E_\gamma = 14.413$  кЭв) использовали изотоп  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Для этого навеску 400 мг образца помещали в кювету прибора, через которую проникало  $\gamma$ -излучение движущегося с постоянным ускорением источника. Спектры регистрировали при 300°K, 77°K, 4°K, время накопления каждого из них составляло 200 часов.

Элементный анализ. Определение элементов С, Н, N и О в образцах проводили на приборе «Vario MicroCube». Для этого навеску 2-5 мг образца, помещенную в оловянную лодочку, сжигали в анализаторе при температуре 1170°C в атмосфере кислорода (С, Н, N режим) или 5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (О-режим). Анализ отходящих газов осуществляли автоматически на выходе хроматографической колонки по теплопроводности или ИК спектрально, соответственно.

Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ проводили на вакуумном спектрометре «РеСпект». Для этого небольшое количество образца наносили на полипропиленовую пленку и подвергали излучению рентгеновской трубки с Ag прострельным анодом при ускоряющем напряжении 35 кВ и токе 0,1 мА. Спектры анализировали на основании предварительно сделанных градуировок.

Исследование морфологии кристаллов ферроцена проводили с помощью оптической микроскопии на лазерном (405 нм) сканирующем конфокальном микроскопе Olympus LEXT OLS-3100.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра STOE STADI-P, снабженного  $\text{Cu}$  анодом, в геометрии Брега-Брентано. Фазовый анализ проводили с использованием базы порошковых дифрактограмм PDF-II.

## **Обсуждение результатов**

Обсуждение результатов предваряет постановка задачи исследования.

Раздел 4.1 посвящён выбору варьируемых в ходе экспериментов параметров, начальных условий, границ и последовательности их изменения при использовании пиролитического метода с *in situ* образованием катализатора в реакторе из аэрозоля раствора металлорганического соединения. В данной работе в качестве прекурсоров катализатора применяли ацетилацетонаты и циклопентадиенилы железа, кобальта и никеля, поскольку они коммерчески доступны, хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, а различия в их физических и химических свойствах позволяют рассмотреть влияние широкого круга параметров на выход и морфологию получающихся наноматериалов. Так, циклопентадиенилы, в отличие от ацетилацетонатов, легко сублимируются (давление паров ферроцена при 25°C можно оценить по уравнению Клаузиуса-Клапейрона как 160 Па, а ацетилацетоната железа (III) –  $10^{-7}$  Па). Продуктами их разложения являются металл-углеродные композиты, содержащие как металлическое железо, так и его карбиды, а ацетилацетонатов – соответствующие оксиды. Таким образом, использование данных соединений при синтезе углеродных нанотрубок позволяет выявить влияние как свойств металлов, входящих в их состав, так и соответствующих лигандов.

В качестве источника углерода, как правило, применяют газообразные (метан, этан, ацетилен) и жидкие при стандартных условиях (бензол, толуол, ксилол) углеводороды в интервале температур синтеза 550 – 1200°C, причём для получения идентичных продуктов в случае газообразных веществ необходимы более высокие температуры. Таким образом, использование жидкофазных прекурсоров представляет большой интерес, поскольку позволяет не только уменьшить энергозатраты за счёт понижения температуры синтеза, но и конденсировать непрореагировавшие вещества для повторного их использования. На основании указанных соображений в качестве источника углерода выбрали бензол, обладающий высокой термостабильностью, являющийся хорошим растворителем для используемых металлорганических соединений, неограниченно смешивающийся как с простейшими спиртами, так и сложными эфирами.

На основании литературных данных о синтезе УНТ с использованием жидких углеводородов температурный диапазон можно ограничить интервалом 400–1000°C. Очевидно, что при низких температурах, выход продукта будет резко снижаться ввиду высокого значения энергии активации разложения бензола, а при очень высоких температурах – за счет протекания некаталитического пиролиза углеводорода.

Таким образом, при абсолютных выходах материала менее 50 мг при построении температурных зависимостей эксперименты с уменьшением

температуры прекращали, равно как и при образовании значительных количеств продуктов некаталитического пиролиза.

Крайне важный с точки зрения технологичности процесса параметр – скорость потока газа-носителя – пропорциональна линейной скорости движения каталитически-активных наночастиц металла в реакторе и времени пребывания газов в нем, должен оказывать влияние как на выход, так и распределение продуктов синтеза по длине реактора. В случае аэрозольного введения реагентов в реактор потоком газа-носителя, количество и распределение по размерам капель также определяется скоростью газа. Таким образом, она может оказывать влияние на диаметр образующихся нанокompозитов.

В качестве газа-носителя в литературе описано использование гелия, водорода, азота, аргона и их смесей. Физические и химические свойства указанных газов заметно различаются. Так, водород, сочетает в себе восстановительные свойства и высокую теплопроводность, азот отличается дешевизной и инертностью, как минимум при невысоких температурах синтеза, аргон и гелий – во всем их интервале. При этом теплопроводности водорода и гелия примерно на порядок выше теплопроводностей других газов (при 300°K  $H_2$  - 0,1815 Вт/(м·К), He - 0,152 Вт/(м·К),  $N_2$  - 0,026 Вт/(м·К), Ar - 0,0177 Вт/(м·К)), что может также оказывать влияние на энергетические характеристики протекаемых процессов. В работе рассмотрено влияние как восстановительных свойств газов, так и их теплопроводности: описаны результаты синтезов как с чистыми азотом и водородом, так и их смесями.

Концентрация металлорганического соединения в растворе определяет содержание металла в каплях аэрозоля, в результате разложения которых образуются наночастицы металла. То есть, в случае значительно менее летучих, по сравнению с циклопентадиенилами, ацетилацетонатов, можно ожидать, что изменение концентрации прекурсора будет оказывать влияние на диаметр нанокompозитов, определять количество катализатора, образующегося в реакторе, варьировать выход продуктов. Таким образом, возникает нижний предел концентрации прекурсора, при котором масса образующегося материала будет менее 50 мг. Верхняя же его граница лимитируется растворимостью. Таким образом, варьирование концентрации металлорганического соединения проводили в интервале от 0.5% (в этом случае из капли диаметром 1 мкм образуется частица металла диаметром около 50 нм) вплоть до насыщения.

Объём вводимого раствора прямо пропорционален времени протекания синтеза и, очевидно, оказывает наибольшее влияние на выход продуктов. Исследование данной зависимости позволяет также оценить среднее время каталитической активности наночастицы. Если оно мало и составляет величину, существенно меньше средней продолжительности синтеза (4 часа), то увеличение

времени синтеза не будет увеличивать количество активных наночастиц, и, выход будет прямо пропорционален объёму вводимого раствора. В противном случае будет происходить накопление катализатора и, соответственно отклонение от прямой пропорциональности в большую сторону вплоть до экспоненциальной зависимости.

В рамках используемого подхода растворитель выполняет 3 основные функции: растворяет прекурсор катализатора, образует устойчивый аэрозоль и разлагается каталитически с образованием углерода. Однако, вводя в растворитель различные аддитивы, появляется возможность получения в процессе синтеза дополнительного количества молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{OH}\cdot$  радикалов. Известно, что углекислый газ может приводить к уменьшению диаметра нанотрубок, снижению количества примесей в продуктах за счет окисления углерода, а гидроксил-радикалы способны уменьшать длину и активировать зауглероженные частицы катализатора путём окисления блокирующего их поверхность углерода. Не исключено также и взаимодействие их с металлами, что может привести к изменению выхода и морфологии образующихся материалов. Очевидно, что эффекты, связанные с процессами окисления, будут значительно менее выражены при получении материалов из растворов ацетилацетонатов металлов, поскольку продуктами их разложения являются оксиды.

В качестве дополнительного источника  $\text{CO}_2$  в работе использовали этилацетат, поскольку его вязкость и температура кипения близки к этим параметрам для бензола –  $4,58 \cdot 10^{-4}$  Па·с и  $77^\circ\text{C}$  (для бензола, соответственно,  $6,52 \cdot 10^{-4}$  Па·с и  $80^\circ\text{C}$ ), что позволяет получать устойчивый аэрозоль смеси с практически неизменным соотношением компонентов во времени. В качестве предшественника гидроксил-радикалов применяли метанол. Близкая к бензолу вязкость ( $5,84 \cdot 10^{-4}$  Па·с) обеспечивает получение аэрозоля, при этом для сохранения соотношения компонентов в распыляемом растворе газ-носитель насыщали дополнительно парами метанола в барботере. Для исследования влияния введения указанных аддитивов, синтеза осуществляли при полной или частичной замене бензола данными растворителями.

Разделы 4.2 - 4.8 посвящены рассмотрению влияния основных параметров синтеза на выход и морфологию продуктов синтеза УНТ. Исследование начали с варьирования прекурсоров катализаторов – в работе использовали ферроцен, ацетилацетонат железа (III), ацетилацетонат железа (II), никелоцен, ацетилацетонат никеля (II), кобальтоцен, ацетилацетонат кобальта (II). Критериями оценки качества получаемых нанотрубок являлись наименьшее отношение линий D/G при наибольшем соотношении G<sup>2</sup>/G в спектрах КР материалов, наименьшая разность температур окончания и начала окисления образцов, определенная по данным термоанализа, наибольший абсолютный выход продукта. В случае если данные

параметры изменялись разнонаправленно, выводы в каждой конкретной ситуации делались на основании данных СЭМ о морфологии продуктов в разных зонах реактора. Таким образом, решение многомерной оптимизационной задачи сводили к совокупности одномерных, последовательно перебирая параметры и находя экстремумы в каждом случае.

Как упоминалось в п.2.4, металлоорганическое соединение является прекурсором наночастиц катализаторов, размер которых, согласно литературным данным, определяет диаметр образующихся нанотрубок. Очевидно, что в случае легкосублимируемых циклопентадиенилов, распределение количества наночастиц металла по размерам определяется условиями образования и роста частиц из газовой фазы и будет уже, чем в случае нелетучих ацетилацетонатов. Также, при разложении ацетилацетонатов, в отличие от циклопентадиенилов, первоначально образуются оксиды металлов, которые, только после восстановления, участвуют в образовании УНТ, что может оказывать влияние как на морфологию образующихся материалов, так и на кинетические характеристики процесса.

Так, с использованием ферроцена, в соответствии с приведенными выше предположениями, продуктом реакции явились УНТ диаметром 20-60 нм (рис. 2а), исследование которых с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения свидетельствует о классическом (коаксиальном) расположении слоёв (рис. 2в). При использовании же насыщенного раствора ферроцена, когда в генераторе аэрозоля образуются наряду с каплями игольчатые кристаллы (по данным оптической микроскопии), вносимые в реактор потоком газа-носителя, морфология образующихся композитов определяется формой кристаллитов и температурой синтеза. При 650°C их форма, в рамках использованных значений газовых потоков, не изменяется, и при сублимации наблюдается рост углеродных лент толщиной 30-80 нм и шириной ~0,5-4 мкм (рис. 3а, б). При снижении температуры до 550°C и изменении кинетики процесса форма кристаллов не сохраняется, приводя к получению гексагональных частиц цементита субмикронных размеров, служащих зародышами образования нановолокон диаметром 100 – 300 нм (рис. 3г).

При использовании в качестве прекурсора никелоцена в аналогичных условиях образуются также классические УНТ диаметром 10-40 нм. В отличие от них, кобальтоцен является значительно менее термодинамически устойчивым в условиях синтеза веществом, и его быстрое разложение приводит к получению невоспроизводимых результатов, поэтому дальнейшие эксперименты с ним не проводили. Результаты спектроскопии КР, демонстрирующие соотношение интенсивностей линий D/G и G'/G в спектрах, а также термического анализа, позволяющие судить о разности температур начала и окончания окисления для указанных типов материалов приведены в табл. 1.

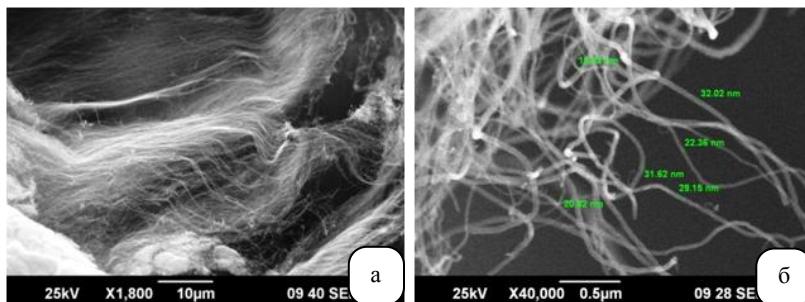
Таблица 1. Результаты спектроскопии КР и термоанализа для полученных материалов.

| Материал                  | D/G                 | G'/G                | $\Delta t$ , °C     | Чистота*, %       |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| Цилиндрические нанотрубки | 0,74 <sub>(9)</sub> | 0,78 <sub>(8)</sub> | 153 <sub>(20)</sub> | 97 <sub>(3)</sub> |
| Конические нанотрубки     | 1,27 <sub>(9)</sub> | 0,21 <sub>(5)</sub> | 170 <sub>(20)</sub> | 98 <sub>(3)</sub> |
| Спиральные нановолокна    | 1,35 <sub>(9)</sub> | 0,46 <sub>(7)</sub> | 270 <sub>(30)</sub> | 96 <sub>(3)</sub> |
| Прямые нановолокна        | 0,43 <sub>(6)</sub> | 0,51 <sub>(6)</sub> | 203 <sub>(20)</sub> | 93 <sub>(2)</sub> |
| Углеродные ленты          | 1,38 <sub>(9)</sub> | 0,27 <sub>(5)</sub> | 370 <sub>(30)</sub> | 95 <sub>(3)</sub> |

\* Оценка по данным термоанализа как доля массы материала, сгорающего выше 400°C

Замена прекурсора с никелоцена на ацетилацетонат никеля (II) привела к образованию, по данным ПЭМ, конических УНТ диаметром 10-40 нм (рис. 2 б, г). По-видимому, структурные отличия нанотрубок, полученных из обоих прекурсоров, обусловлены различиями в кристаллическом строении карбида и оксида никеля, соответственно. Так, первый кристаллизуется в гексагональной сингонии, реализуя плотнейшую упаковку атомов металла, а NiO – имеет кубическую структуру типа NaCl. Эти различия, вероятно, обуславливают формирование отличных по структуре углеродных материалов. Использование ацетилацетонатов других металлов привело к образованию смеси УНТ и УНВ различных диаметров, вероятно, из-за значительно более широкого распределения образующихся наночастиц металла по размерам. Экспериментально подтверждено, что при их разложении в токе азота диаметр частиц варьируется в интервале 50-400 нм, в то время как в случае металлоценов – лишь 10-60 нм.

Реакция разложения бензола до углерода является эндотермической (теплота образования бензола при стандартных условиях 48,7 кДж/моль), поэтому её протекание становится термодинамически выгодным лишь при относительно высоких температурах при преобладании энтропийного фактора. Однако, при слишком высоких температурах адсорбция углеводорода на наночастицах металла и, соответственно, каталитический гетерогенный процесс образования наноструктур по той же причине уступает место некаталитическому пиролизу, продукты которого не представляют интереса в рамках настоящей работы. Таким образом, существует диапазон температур, в котором преобладают именно каталитические процессы получения УНТ.



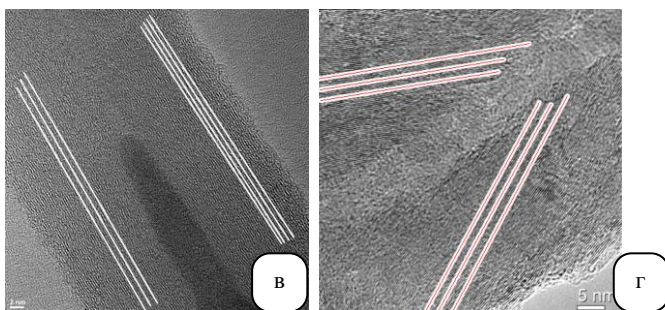
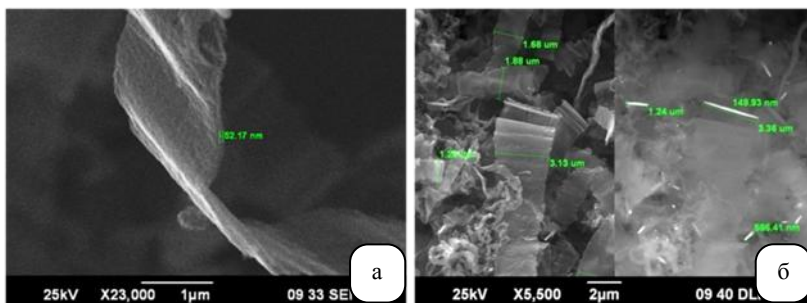


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ многостенных УНТ (а,б), ПЭМ высокого разрешения классических (в) и конических (е) УНТ.

Результаты проведённых экспериментов свидетельствуют, что углеродные нанотрубки образуются, преимущественно, в интервале температур 550-850°C. При меньших значениях выход продукта уменьшается почти до нуля, а при больших - протекает гомогенный некаталитический пиролиз с образованием углеродных волокон микронных размеров, что подтверждено результатами контрольного эксперимента с распылением чистого бензола, продукты которого полностью идентичны полученным с использованием раствора металлорганического соединения.

Увеличение скорости потока газа-носителя во всех исследованных случаях привело, как ожидалось, к уширению и смещению к середине реактора кривой распределения массы образца по его длине, что, вероятно, обусловлено увеличением линейной скорости движения продуктов в реакторе. При этом также увеличиваются однородность, уменьшается дефектность и масса получаемых материалов, поскольку в этом случае при неизменном времени седиментации, большая доля каталитически неактивных зауглероженных частиц удаляется из реактора, что косвенно подтверждается результатами электронномикроскопического исследования продуктов.



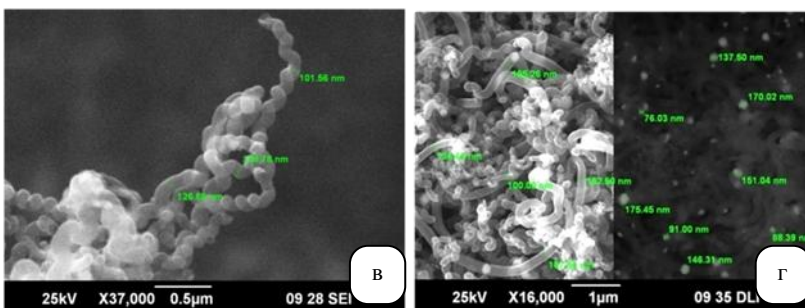


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ углеродных лент (а, б), спиральных нановолокон (в), нановолокон (г).

В соответствии с предположениями, приведенными в разделе 4.1, влияние изменения концентрации металлорганического соединения в растворе связано с его свойствами. Так, при введении летучих циклопентадиенилов, диаметр образующихся нанотрубок во всех случаях не зависит от концентрации. В случае же ацетилацетонатов, при увеличении концентрации прекурсора происходит увеличение дефектности и диаметра образцов, доли УНВ в продуктах. В обоих случаях наблюдается линейное изменение выхода продуктов в соответствии с рис. 4, что обусловлено введением большего количества катализатора в условиях избытка углеводорода.

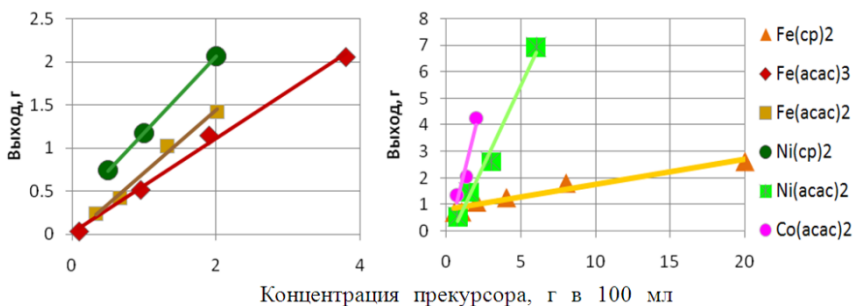


Рис. 4. Зависимости выходов продукта при концентрации прекурсора во вводимом растворе.

Предполагалось также, что замена газа-носителя с водорода на азот будет оказывать влияние на выход и морфологию продуктов, особенно при введении растворов ацетилацетонатов, требующих для протекания реакции образования УНТ предварительного восстановления до металлов. Однако проведенные эксперименты показали, что только при использовании ферроцена происходит значительное (в 6.5 раз) увеличение выхода продукта при уменьшении дефектности материала. В случае же ацетилацетонатов методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии в продуктах синтезов наряду с карбидами обнаружены и оксиды металлов, неактивные в реакциях образования УНТ. Их присутствие указывает на сокращение количества каталитически активных

наночастиц металла и позволяет объяснить снижение выхода продуктов до 10 раз в атмосфере азота по сравнению с восстановительной средой водорода. В случае никелоцена также наблюдали уменьшение выхода продуктов, однако, оно не могло явиться следствием неполного восстановления, ввиду отсутствия оксидных фаз. В ряде работ этот факт объясняют большей скоростью блокирования активной поверхности наночастиц никеля углеродом, ввиду снижения скорости пиролиза бензола в водороде по сравнению с азотом (так, некаталитическое разложение преобладает над другими процессами в случае азота, начиная с 850°C, а в водороде – с 950°C).

Исследования влияния объёма вводимого раствора проводили для тех прекурсоров и при тех концентрациях, временах и газах, когда выход нанотрубок был максимальный при минимальной их дефектности (ферроцен, никелоцен, никеля (II) ацетилацетонат). Как указано выше, наличие отклонений от прямолинейной зависимости выхода от объёма вводимого раствора позволяет качественно судить о средней продолжительности жизни каталитической активной наночастицы металла.

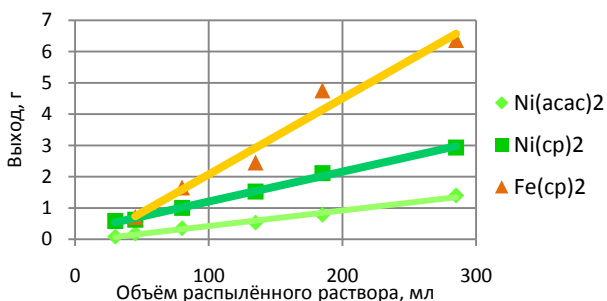


Рис. 5. Зависимости выходов продукта при изменении объёмов вводимого раствора.

Поскольку указанная зависимость в рассматриваемых случаях линейна (рис. 5), можно полагать, что оно значительно меньше времени проведения реакции, что согласуется с большинством литературных данных. Наряду с этим, морфология продуктов, определенная на основании результатов СЭМ, равно как их дефектность и однородность, остаются неизменными.

Введение молекул CO<sub>2</sub> или OH-радикалов во время синтеза УНТ путём введения аддитивов или даже замены растворителя, могло привести, по литературным данным, к увеличению выхода, уменьшению диаметра или открытию торцов трубок за счёт окисления аморфного углерода. Следует отметить принципиальные отличия при использовании бензольных растворов ацетилацетонатов и спиртовых растворов циклопентадиенилов – в первом случае образующиеся изначально оксиды восстанавливаются водородом, после чего приобретают активность в синтезе УНТ, а во втором – изначально активные наночастицы металла могут, взаимодействуя с кислородом, дезактивироваться.

Проведённые эксперименты показали, что при использовании ферроцена и никелоцена происходит изменение морфологии материалов: вместо УНТ диаметром 20-60 нм, образуются спиральные нановолокна диаметром 100-150 нм, что рассмотрено подробнее в разделе 4.8. Это может быть связано с описанным выше влиянием кислорода на каталитические свойства наночастиц, определяющих структуру образующегося нанокompозита. В случае ацетилацетонатов, как и ожидалось, не произошло заметного изменения морфологии получаемых материалов.

Таким образом, в ходе работы определили оптимальные условия синтеза следующих материалов: классических нанотрубок диаметром 20-60 нм, конических нанотрубок диаметром 10-40 нм, спиральных диаметром 100-150 нм и прямых нановолокон диаметром 100-300 нм, а также углеродных лент шириной 0,5-4 мкм толщиной 30-80 нм начала и окончания окисления, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Условия синтезов и выходы полученных материалов.

| Материал                | Прекурсор                  | $t_{\text{печи}}$ , °C | $C_{\text{прекурсора}}$ , г в 100 мл раствора | Газ-носитель | Чистота **, %     |
|-------------------------|----------------------------|------------------------|---|--------------|-------------------|
| Классические нанотрубки | $\text{Fe}(\text{cp})_2$   | 750                    | 0,5   | $\text{N}_2$ | 97 <sub>(3)</sub> |
| Конические нанотрубки   | $\text{Ni}(\text{acac})_2$ | 600                    | 0,75  | $\text{H}_2$ | 98 <sub>(3)</sub> |
| Спиральные нановолокна  | $\text{Fe}(\text{cp})_2$   | 750                    | 0,5*  | $\text{H}_2$ | 96 <sub>(3)</sub> |
| Прямые нановолокна      | $\text{Fe}(\text{cp})_2$   | 550                    | 20  | $\text{H}_2$ | 93 <sub>(2)</sub> |
| Углеродные ленты        | $\text{Fe}(\text{cp})_2$   | 650                    | 20  | $\text{H}_2$ | 95 <sub>(3)</sub> |

\* растворитель – метанол, в остальных синтезах – бензол, \*\* оценка по данным термоанализа как доля массы материала, сгорающего выше 400°C.  $\text{Fe}(\text{cp})_2$  – ферроцен,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  – ацетилацетонат никеля (II).

Раздел 4.8 посвящён обсуждению качественной модели образования УНТ. Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют, что металлоорганическое соединение оказывает огромное влияние на выход и морфологию образующихся материалов. При использовании циклопентадиенилов протекающие процессы, по-видимому, можно представить в виде следующей последовательности (рис. 6): капли аэрозоля размером 1-5 мкм попадают в нагретую часть реактора и за счет вскипания уменьшаются в 5-10 раз, при этом происходит испарение бензола и сублимация металлоцена. Его пары разлагаются и образуют зародыши наночастиц металла, которые за счет агрегации могут увеличиваться в размерах до 10-60 нм, в дальнейшем катализируя рост УНТ. Данные предположения подтверждаются экспериментальными данными о неизменности диаметра образующихся УНТ от концентрации прекурсора. В случае, если при использовании насыщенного раствора в начало реактора с потоком газа вносятся игольчатые кристаллы ферроцена, в зависимости от температуры возможно образование различных продуктов: при 550°C происходит медленное его разложение с образованием цементита и ростом нановолокон на них. При увеличении температуры до 650°C продуктами реакции

являются углеродные ленты, в дальнейшем, при 750°C и увеличившейся скорости сублимации, основным продуктом синтеза являются углеродные нанотрубки.

При введении в реактор аэрозоля раствора ацетилацетонатов металлов, сублимации прекурсора не происходит, а протекающие процессы сводятся к испарению бензола и их разложению до оксидов металлов. В данном случае, в отличие от предыдущего, размер частиц, а, следовательно, и диаметр образующихся УНТ и УНВ, определяется концентрацией ацетилацетонатов во вводимом растворе: увеличение концентрации приводит к возрастанию диаметра образующихся материалов. По данным мёссбауэровской спектроскопии, фазовый состав продуктов синтеза УНТ в случае ацетилацетоната железа (III) соответствует 33%  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 39%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 28%  $\text{Fe}_3\text{C}$ , а в случае ферроцена – 10%  $\alpha$ -Fe, 22%  $\gamma$ -Fe, 56%  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 11% - композит Fe@графит.

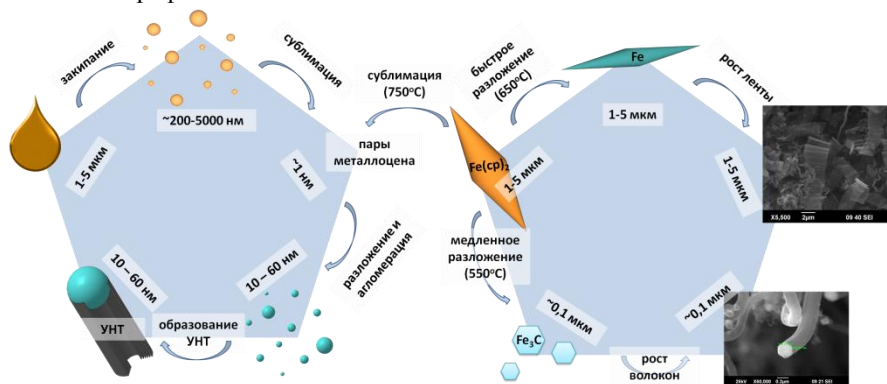


Рис. 6. Схема образования наноконкомпозитов при использовании ферроцена и никелоцена в качестве предшественника катализатора.

То есть, протекающие процессы можно качественно представить следующим образом: попадающие в реактор капли аэрозоля раствора закипают, диспергируясь за счет испарения растворителя, и разлагаются до соответствующих оксидов металлов, которые, только после частичного восстановления до металла, участвуют в образовании углеродных наноструктур (рис. 7).

Таким образом, для обоих случаев металл определяет температуру синтеза, а давление насыщенного пара и состав прекурсора – определяет схему формирования композита и его структуру. При построении данной модели не конкретизировался механизм роста УНТ, предположено лишь, что диаметры наночастиц металла и растущих на них углеродных трубок или волокон одинаковы, что подтверждается как литературными данными, так и многочисленными собственными результатами, полученными методами СЭМ и ПЭМ.

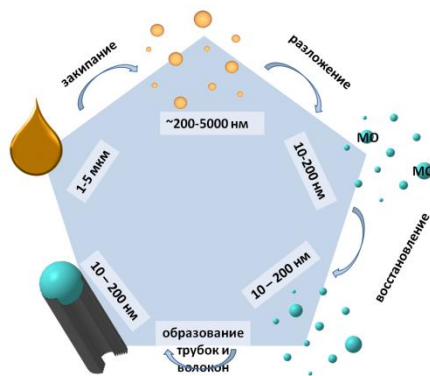


Рис. 7. Схема образования нанокompозитов при использовании ацетилацетонатов металлов в качестве предшественника катализатора.

При синтезах материалов из бензольных растворов циклопентадиенилов металлов, содержащих источники  $\text{CO}_2$  и  $\text{OH}^-$ , наблюдали закручивание углеродных волокон в спираль. В литературе это объясняется различным взаимодействием граней кристаллической наночастицы с кислородсодержащими веществами, что может приводить к частичной деактивации катализатора в процессе пиролиза углеводородов. В результате этого возникают различия в скоростях выделения углерода на гранях кристалла и, что приводит к закручиванию в спираль образующегося волокна (рис. 8).

Раздел 4.9 посвящен обсуждению количественной модели образования УНТ, описывающей кривые распределения масс образцов по длине реактора и, как следствие, выходы продуктов. Предложено три основных стадии происходящих процессов: образование наночастиц металла из капель аэрозоля, каталитический рост нанотрубок с их участием, а также деактивация (рис. 8). В рамках данной модели полагали, что все они описываются кинетическими уравнениями реакций первого порядка. Применимость такого подхода на примере системы ферроцен-толуол продемонстрирована в литературе.

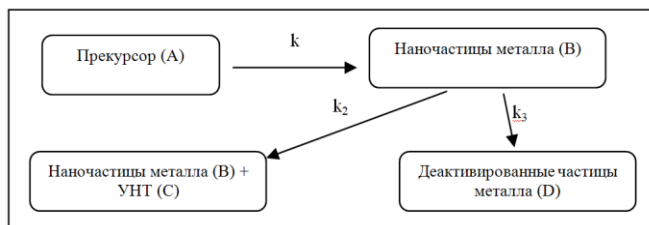


Рис. 8. Процессы, лежащие в основе количественной модели образования УНТ

При моделировании рассматривали реактор идеального вытеснения, в начало которого постоянным ламинарным потоком газа объемной скоростью  $U$  вносится прекурсор (обозначим его концентрацию, как  $[A]$ ) начальной концентрацией  $[A]_0$  и

избыток бензола, содержание которого в процессе синтеза изменяется незначительно, что подтверждается сконденсированными его объёмами на выходе из реактора. В результате протекания реакций образуются частицы металла (их концентрацию обозначим  $[B]$ ), катализирующие рост УНТ, состоящих из  $[C]$  атомов углерода, или деактивирующиеся ( $[D]$  – концентрация деактивированных частиц металла). В данной схеме можно выделить две независимые подсистемы: прекурсор – частицы металла – деактивированные частицы и частицы металла – УНТ. В случае первой подсистемы в реакторе устанавливается квазистационарность: в начальной его части преобладает разложение прекурсора, далее концентрация частиц металла достигает максимума и убывает с увеличением расстояния от начала печи, так как начинает увеличиваться доля процессов деактивации. Поскольку синтез УНТ происходит на частицах металла и не влияет на первую подсистему, то он определяется распределением концентрации каталитически активных частиц металла по длине реактора.

Первая подсистема описывается следующей системой уравнений (где  $x$  – это расстояние от начала печи):

$$\begin{cases} U \frac{d[A]}{dx} = -k_1[A] & [A](0) = [A]_0 \\ U \frac{d[B]}{dx} = k_1[A] - k_3[B] & [B](0) = 0 \\ [A]_0 = [A] + [B] + [D] & [D](0) = 0 \end{cases}$$

Это система однородных обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами. Его аналитическое решение можно найти методом Эйлера в виде  $[A](x) = a_1 e^{cx} + a_2 e^{dx}$ ,  $[B](x) = b_1 e^{cx} + b_2 e^{dx}$ , где коэффициенты  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  – выбирали подстановкой в исходную систему, а показатели экспонент  $c$  и  $d$  – как корни ( $\lambda$ ) характеристического уравнения  $\begin{vmatrix} -k_1 - \lambda & 0 \\ k_1 & -k_3 - \lambda \end{vmatrix} = 0$ .

Полученное решение системы уравнений выглядит следующим образом:

$$[A](x) = [A]_0 \cdot e^{-k_1 x/U}, [B](x) = \frac{[A]_0 k_1}{k_3 - k_1} \cdot (e^{-k_1 x/U} - e^{-k_3 x/U}).$$

Квазистационарная концентрация частиц металла в каждой точке реактора определяет скорость процессов образования УНТ, которая, согласно модели, пропорциональна ей. То есть определяется следующим уравнением, связывающим распределение массы образца по длине реактора с тремя эффективными константами скоростей реакции:

$$[C](x, \tau_{\text{синтеза}}) = \frac{[A]_0 k_1 k_2}{k_3 - k_1} \cdot (e^{-k_1(x/U)} - e^{-k_3(x/U)}) \tau_{\text{синтеза}}$$

На основании полученного уравнения можно сделать вывод, что существует прямая пропорциональность между выходом материала  $\int_0^{L_{\text{реактора}}} [C](x, \tau_{\text{синтеза}}) dx$ , где  $L_{\text{реактора}}$  – длина реактора), начальной концентрацией прекурсора в распыляемом растворе и продолжительностью синтеза при неизменных прочих параметрах. Экспериментально подтверждена прямая пропорциональность выхода и продолжительности синтеза, т.е. объёма введённого раствора, изменение которого пропорционально изменению продолжительности синтеза, а также выхода и концентрации прекурсора.

Для аппроксимации экспериментально полученных кривых распределения массы образцов по длине реактора ввели параметры  $q$ ,  $r$ ,  $s$ , пропорциональные эффективным константам скоростей, а также параметр  $p$ , пропорциональный продолжительности синтеза и начальной концентрации ферроцена. Для косвенного учёта неизотермичности процессов использован параметр  $l_0$  – расстояние, на протяжении которого газы, не участвуя в химических реакциях, нагреваются до заданной температуры. После его прохождения считаем, что реакция изотермична. При одинаковых температурах синтезов и идентичных прекурсорах полагали, что значения констант скоростей реакции не изменяются, то есть, значения параметров  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $l_0$  постоянны. С помощью метода наименьших квадратов, варьируя параметры, аппроксимируем экспериментально получаемые кривые распределения массы образца уравнением вида  $[C](x,t)$ :

$$m(l) = \frac{prq}{s-r} (\exp(-r(l-l_0)) - \exp(-s(l-l_0)))$$

Наибольшие отклонения от модельных кривых наблюдали лишь при температуре 850°C ближе к концу реактора, что, может быть связано с протеканием процессов некаталитического разложения бензола (рис. 9).

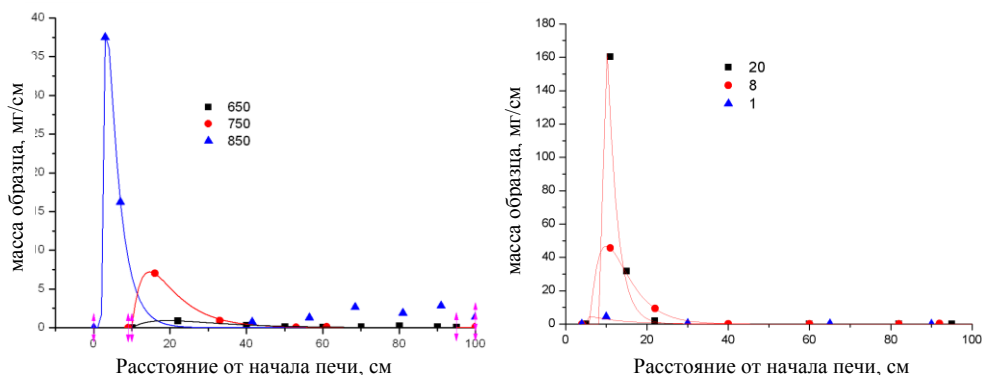


Рис. 9. Примеры приближения экспериментальных данных.

Полученные таким образом значения параметров  $r$ ,  $q$ ,  $s$  пропорциональны эффективным константам скоростей реакций трёх основных стадий. Для определения их эффективных энергий активации построили графики зависимости параметров в Аррениусовых координатах (рис. 10) и по тангенсам углов наклона кривых рассчитали эффективные энергии активации отдельных стадий синтеза УНТ (табл. 3).

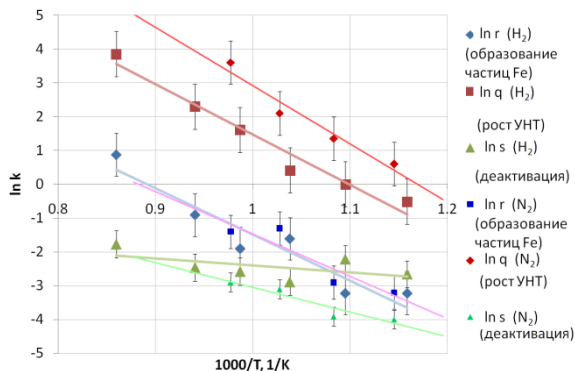


Рис. 10. Зависимость модельных параметров от обратной температуры синтеза.

Полученные данные объясняют причины увеличения выхода продуктов с использованием ферроценового предшественника в атмосфере азота по сравнению с водородом. Так, эффективные константы образования наночастиц металла из капель аэрозоля при одинаковых температурах совпадают, а процессы деактивации наночастиц в атмосфере азота протекают примерно в 3–4 раза медленнее, чем в случае водорода. Уменьшение скорости деактивации в азоте может приводить к возрастанию среднего количества каталитически-активных частиц в системе и увеличению скорости роста образования УНТ примерно на 1,5 порядка при близких значениях энергии активации.

Таблица 3. Значения эффективных энергий активации стадий образования УНТ.

| $E_{\text{акт}}$ , кДж/моль    | $\text{Fcsp}_2 / \text{H}_2$ | $\text{Fcsp}_2 / \text{N}_2$ | $\text{Nicsp}_2$ | $\text{Ni(acac)}_2$ | $\text{Co(acac)}_2$ | $\text{Fe(acac)}_3$ | $\text{Fe(acac)}_2$ |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $E_1$ (образование наночастиц) | $101 \pm 19$                 | $104 \pm 32$                 | $17 \pm 13$      | $105 \pm 16$        | $152 \pm 42$        | $116 \pm 33$        | $106 \pm 33$        |
| $E_2$ (рост УНТ)               | $124 \pm 12$                 | $143 \pm 24$                 | $122 \pm 20$     | $128 \pm 5$         | $120 \pm 24$        | $115 \pm 21$        | $135 \pm 7$         |
| $E_3$ (деактивация наночастиц) | $17 \pm 13$                  | $61 \pm 15$                  | $43 \pm 24$      | $79 \pm 32$         | $52 \pm 31$         | $36 \pm 17$         | $43 \pm 22$         |

Эффективная энергия активации стадии роста УНТ ( $E_2$ ) для всех исследуемых прекурсоров находятся в интервале 125–145 кДж/моль, что согласуется с литературными данными о лимитирующей роли диффузии углерода в частице металла. Значения энергий активации образования наночастиц металла ( $E_1$ ) получены впервые; их изменение в широких пределах, позволяет предположить, что

скорость стадии определяется разложением металлоорганического соединения. Так, для наименее устойчивого из всех исследованных соединений – никелоцена – эффективная энергия образования наночастиц оказалась наименьшей (17 кДж/моль), в то время как для других – порядка 100 кДж/моль. Значения  $E_3$ , соответствующие деактивации металла, также полученные впервые, совпадают, в пределах точности эксперимента, для всех предшественников железа в атмосфере водорода, но не в азоте, а также для предшественником никеля. То есть, процесс деактивации определяется металлом и газом-носителем, но не зависит от используемого металлоорганического соединения.

Как упоминалось выше, в случае металлоценовых прекурсоров размер каталитически активных наночастиц металла практически не зависит от его концентрации и, следовательно, может быть постоянным при различных способах ввода исходного раствора в реактор. Наиболее технологичным в данном случае может оказаться непрерывный капельный ввод с помощью перистальтического дозатора. Такой подход лег в основу конструкции полупромышленной установки, внедрённой в ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», позволяющей получать до 730 г УНТ в час с чистотой 95% и выходом по сырью 75% при фиксированной морфологии.

### **Выводы:**

1. На основании систематического изучения зависимости выхода углеродных нанотрубок от типа металлоорганического соединения, температуры реакции, скорости потока газа-носителя, объёма вводимого раствора и растворителя определены оптимальные условия синтеза классических (5% Fe(cp)<sub>2</sub>, 750°C) и конических нанотрубок (0.5% Ni(acac)<sub>2</sub>, 600°C), нановолокон (20% Fe(cp)<sub>2</sub>, 550°C) и спиральных нановолокон (0.5% Fe(cp)<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH, 750°C), а также углеродных лент (20% Fe(cp)<sub>2</sub>, 650°C).
2. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, термического и рентгенофазового анализа,  $\gamma$ -резонансной и КР-спектроскопии осуществили качественный и количественный анализ продуктов синтеза и, на его основании, предложены модели образования углеродных наноструктур при пиролизе бензолных растворов циклопентадиенилов и ацетилацетонатов железа, кобальта и никеля в качестве предшественников катализаторов.

3. С использованием указанных моделей путем совместного решения системы дифференциальных уравнений и аппроксимации экспериментальных данных впервые определены эффективные энергии активации стадий образования наночастиц металла, катализирующих рост УНТ, и их деактивации при получении УНТ пиролитическим методом без использования носителя катализатора.

4. В рамках предлагаемой методики получения углеродных нанотрубок эффективным путем повышения массы образующихся продуктов является увеличение объема вводимого раствора и концентрации предшественника в нём, исключая насыщение. При этом в случае ацетилацетонатов рассматриваемых металлов последний фактор приводит к реализации более дефектных структур. При использовании ферроцена продуктивным и более технологичным является синтез в атмосфере азота.

5. Полученные экспериментальные результаты легли в основу конструкции успешно функционирующей на базе ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша» установки периодического действия по получению углеродных наноматериалов производительностью 730 г/час с выходом по сырью 75% и чистотой 95%.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:**

1. Разина В.С., Кирикова М.Н., Черкасов Н.Б., Савилов С.В. Определение энтальпии образования карбоксилированных углеродных нанотрубок по данным дифференциальной сканирующей и бомбовой калориметрии. // Материалы докладов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», Москва, Россия, Апрель 8-11, 2008.
2. Savirov S.V., Cherkasov N.B., Razina V.S., Kirikova M.N., Ivanov A.V., Lunin V.V. Multiwalled carbon nanotubes and nanofibers: similarities and differences from structural, electronic and chemical concepts; chemical modification for new materials design. // 11-th International Conference of Advanced Materials, Rio de Janeiro, Brazil, September 20-25, 2009.
3. Savirov S.V., Cherkasov N.B., Kirikova M.N., Ivanov A.S., Lunin V.V. Multiwalled carbon nanotubes and nanofibers: similarities and differences from structural, electronic and chemical concepts; chemical modification for new materials design. // *Funct. Mater. Lett.* 2010. V 3. No. 4. P. 289-294.
4. Соболев А.В., Черкасов Н.Б., Пресняков И.А., Савилов С.В., Иванов А.С., Лунин В.В. Состав железосодержащих микрофаз в структуре многослойных углеродных нанотрубок. // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. № 10. С. 1920-1927.

5. Savilov S.V., Cherkasov N.B., Kirikova M.N., Ivanov A.V., Lunin V.V. Multiwalled carbon nanotubes and nanofibers: similarities and differences from structural, electronic and chemical concepts; chemical modification for new materials design. // 3-rd International Conference on Functional Materials & Devices, Kuala Lumpur, Malaysia, June 13-17, 2010.
6. Cherkasov N., Suslova E., Savilov S., Ivanov A., Kuznetsova N., Lunin V. Modified multiwall carbon nanotubes – effective catalysts support for Fischer-Tropsch synthesis. // NanoIsrael 2010, Tel Aviv, Israel, November 8-9, 2010.
7. Savilov S., Ivanov A., Cherkasov N., Lunin V. Effects of heterosubstitution in multiwalled carbon nanotubes. // International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, June 26-1 July, 2011.
8. Sobolev A.V., Cherkasov N.B., Presniakov I.A., Savilov S.V. Iron-containing microphases in multiwalled carbon nanotubes. // Hyperfine Interact. 2011. DOI 10.1007/s10751-011-0467-5.
9. Landau M.V., Savilov S.V., Kirikova M.N., Cherkasov N.B., Ivanov A.S., Lunin V.V., Koltypin Y., Gedanken A. Decoration of multiwall carbon nanotubes with nickel nanoparticles: effect of deposition strategy on metal dispersion and performance in the hydrogenation of p-chloroacetophenone. // Mendeleev Commun. 2011. V.21. P. 1–4.

### **БЛАГОДАРНОСТИ:**

Автор выражает огромную благодарность сотрудникам лаборатории КГЭ Химического факультета МГУ Нестеровой Е.А. и Егорову А.В. за исследование материалов методами СЭМ и ПЭМ, Кириковой М.Н. и Райтман Е.В. - за проведение термоанализа, к.х.н. Леванову А.В. - за регистрацию спектров КР, к.х.н. Соболеву А.В. - за регистрацию и интерпретацию мёссбауэровских спектров, а также Зосимову Г.А. и всем студентам, аспирантам и сотрудникам лаборатории КГЭ. Неоценимый вклад в работу внес безвременно ушедший в.н.с., д.х.н. Пряхин А.Н. Особую благодарность хочется выразить к.х.н. Иванову А.С. за помощь в проведении синтезов и обсуждение результатов работы, заведующему лабораторией КГЭ академику РАН Лунину В.В. – за ценные комментарии и обсуждение работы и доклада, а также научному руководителю - к.х.н., доценту Савилу С.В.