

На правах рукописи

ЛОБЯК Егор Владимирович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ
И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМОЛИБДАТОВ Co, Ni, Fe**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Булусева Любовь Геннадьевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник
Подъячева Ольга Юрьевна
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

кандидат химических наук, заместитель директора по науке
Мурадян Вячеслав Ервандович
ООО «Международный научный центр по физике и энергетике»,
г. Новосибирск

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово

Защита диссертации состоится «13» марта 2019 года в 10-00 час
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3,
Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «17» января 2019г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют класс углеродных структур, имеющих замкнутую цилиндрическую поверхность из атомов углерода в sp^2 -гибридизации. В этом классе структур можно выделить однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) и двухслойные углеродные нанотрубки (ДУНТ), которые часто рассматриваются как промежуточные между ОУНТ и МУНТ. Электронные свойства ОУНТ зависят от диаметра и угла ориентации углеродных гексагонов относительно оси нанотрубки. В зависимости от геометрических параметров меняются проводимость и оптические характеристики ОУНТ, что определяет востребованность этих структур для оптоэлектронных приложений. Преимуществом ДУНТ и МУНТ по сравнению с ОУНТ является наличие двух и более слоев, что позволяет проводить различные химические модификации и воздействия, сохраняя целостность структуры и электропроводность. МУНТ перспективны для создания композитных материалов, плёнок и покрытий, электродных материалов электрохимических источников тока, сорбентов. Наиболее распространённым методом синтеза МУНТ является каталитический пиролиз углеродсодержащих соединений или **CCVD** – каталитическое химическое осаждение из газовой фазы (catalytic chemical vapor deposition) благодаря возможности регулировать параметры реакции, а именно, состав катализатора, источник углерода, температуру синтеза, скорость потоков газов и др. Катализатор играет ключевую роль в формировании УНТ, поэтому контроль состава и размера каталитических частиц, осуществляемый подбором метода приготовления и способа их активации, имеет определяющее значение в разработке CCVD-процедуры. Известно, что добавление молибдена к активному металлу в составе катализатора улучшает селективность синтеза УНТ определенной структуры. Одной из идей создания биметаллического катализатора с равномерным распределением частиц по размеру и составу является использование кластерных молекул, содержащих эти металлы в заданной пропорции. Такой подход упрощает процедуру создания биметаллического катализатора, а главное, может привести к образованию идентичных углеродных структур. Встраивание азота в стенки нанотрубок позволяет изменить электронную структуру и реакционную способность УНТ, не разрушая трубчатую морфологию, что расширяет область их применения. К настоящему времени, несмотря на то, что существует большое число разнообразных процедур CCVD-синтеза УНТ и осуществляется разработка новых каталитических систем и процессов их активации, установление взаимосвязей между структурами катализатора и УНТ является актуальной задачей для выяснения механизма синтеза и получения УНТ со специфическими свойствами. В настоящей работе предложено

но использовать в качестве источников катализатора молекулярные соединения, состоящие из кластеров Mo и Fe, Co или Ni. Эти соединения являются представителями класса полимолибдатов.

Степень разработанности темы исследования. На данный момент опубликовано всего 11 работ, посвящённых применению кластерных молекул, имеющих в своём составе одновременно с металлом подгруппы Fe другой металл – Mo или W, в качестве источника катализатора синтеза УНТ. Первая работа, датированная 2002 г., была посвящена синтезу ОУНТ на кремнии с использованием кластера со структурой Кеплерата, содержащего Fe и Mo. В результате синтеза были получены ОУНТ с узким распределением по диаметру, но большего диаметра, чем ожидалось авторами работы. Выход углеродного материала также оказался весьма незначительным. Применение таких УНТ в различных приложениях не представляется возможным. В период с 2013 по 2017 год одной и той же группой авторов удалось синтезировать ОУНТ с заданной хиральностью. Однако, пока ни одна другая группа учёных не получила похожих результатов, и исследования в области применения кластерных молекул для синтеза УНТ остаются актуальными. Лишь в 3 работах был исследован состав каталитических частиц, но выход УНТ был низкий, что не позволило протестировать их для использования в каких-либо приложениях. Можно заключить, что применение кластерных молекул в синтезе УНТ находится сейчас в центре внимания для разработки методов получения однородных углеродных структур с высоким выходом. Поэтому исследование формирования каталитических частиц из кластерных молекул и накопление знаний о взаимосвязи между структурой катализатора и структурой УНТ является важной задачей.

Целью данной работы является формирование Fe-Mo, Co-Mo и Ni-Mo катализаторов из полимолибдатов переходных металлов и исследование влияния параметров каталитического пиролиза на структуру и свойства углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок.

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

- исследование термической стабильности полимолибдатов Fe, Ni и Co и структурная характеристика продуктов термоллиза для определения температуры получения каталитических частиц и их фазового состава;
- синтез, исследование структуры и электрохимических свойств УНТ;
- синтез азотсодержащих углеродных (CN_x) материалов в условиях постоянного и динамического температурных профилей, исследование их структуры и электрохимических свойств;
- синтез углеродных и CN_x нанотрубок аэрозольным CCVD-методом.

Научная новизна работы. Полимолибдаты Fe, Ni и Co, нанесенные на MgO, были впервые использованы в качестве источника каталитических частиц для синтеза УНТ и азотсодержащих УНТ. Показана перспектива применения полученных катализаторов для синтеза тонких УНТ со средним числом слоёв менее десяти. Впервые проведён термогравиметрический анализ полимолибдатов переходных металлов $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$, $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$, $[\text{H}_4\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{CH}_3\text{COO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{87}]$ и рентгенофазовый анализ продуктов их окислительного разложения. По результатам экспериментов, моделирующих синтез УНТ без углеродсодержащего прекурсора, определен фазовый состав металлических частиц. Обнаружено образование биметаллических сплавов, которые, как показали последующие исследования методами энергодисперсионного рентгеновского анализа и просвечивающей электронной микроскопии продуктов пиролиза этилена, могут являться катализаторами роста УНТ. Определены закономерности образования УНТ разной структуры в зависимости от условий синтеза и состава катализатора. Показано, что пиролиз метана при 900°C с использованием 0,5 масс.% Fe на MgO приводит к формированию ОУНТ в смеси с МУНТ независимо от соотношения концентраций CH_4/H_2 и скорости потока газов. При увеличении концентрации Fe до 1,7 масс.% ОУНТ образуются лишь при введении H_2 в зону реакции. Обнаружено влияние температурного профиля реакции на структуру продуктов пиролиза ацетонитрила в присутствии нанесенных на MgO катализаторов. При постоянной температуре реакции формируются азотсодержащие МУНТ, при динамическом температурном профиле в одном синтезе образуются пористый углерод и МУНТ, содержащие азот. Продемонстрирован синтез гибридного материала УНТ/SiO₂/Si в одну стадию. Показано, что увеличение дефектности структуры УНТ повышает фотовольтаический отклик гибрида.

Практическая значимость работы. Разработана методика синтеза многослойных УНТ (до 10 слоёв) с узким распределением по диаметрам (5–14 нм) с использованием Ni-Mo/MgO и Co-Mo/MgO катализаторов. Производительность катализаторов составила ~6000% и 5000%, соответственно. Предложен способ синтеза гибридного материала, состоящего из пористого углерода и азотсодержащих УНТ в одном синтезе и показано влияние азота на электрохимические свойства электродных материалов на основе азотсодержащих УНТ. Гибридный материал за счёт развитой удельной поверхности пористого углерода и высокой проводимости азотсодержащих УНТ может иметь перспективу для электрохимических приложений. Реализован способ получения в одном синтезе гибридного материала УНТ/SiO₂/Si, который может быть применен для создания фотовольтаических элементов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя приготовление каталитических систем, синтез углеродных и азотсодержащих УНТ. Соотнесение структуры и морфологии углеродных материалов относительно использованных катализаторов. Исследование фотовольтаических свойств углеродных материалов и электрохимических характеристик в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах. Для характеристики каталитических систем и углеродных материалов использовали набор физико-химических методов таких как: рентгенофазовый анализ (**РФА**), ИК-спектроскопия (инфракрасная спектроскопия), спектроскопия комбинационного рассеяния света (**КРС**), методы растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) и просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (**РФЭС**), спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (**NEXAFS**).

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования процессов формирования каталитических частиц из полимолибдатов Fe и Co, Ni без участия углеродсодержащего прекурсора, выявившие образование фаз Fe₃Mo, Fe, Mo и фаз, изоструктурных Co₃Mo₃N, Ni₃Mo₃N;
- процедура каталитического пиролиза этилена для синтеза МУНТ со средним числом слоев не более десяти;
- результаты исследования структуры продуктов пиролиза метана на катализаторе, сформированном на MgO из Кеплерата, показавшие необходимость добавки водорода в газовый поток для образования ОУНТ, когда концентрация Fe увеличивается до ≈ 1,7 масс.%;
- результаты исследования структуры продуктов пиролиза ацетонитрила с участием катализаторов, нанесенных на MgO, выявившие синтез пористого углерода и МУНТ, содержащих азот, в одном процессе при динамическом температурном профиле реакции;
- результаты исследований электрохимических свойств полученных материалов в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах, продемонстрировавших рост ёмкостных характеристик с увеличением концентрации азота;
- зависимость фотовольтаических характеристик УНТ/SiO₂/Si элементов от дефектности УНТ, приводящей к р-допированию углеродного покрытия.

Личный вклад автора. Автор лично проводил все синтезы, измерения электрохимических и фотовольтаических характеристик материалов, обработку данных РФЭС и NEXAFS. Соискатель принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации данных, полученных другими физико-химическими методами исследований. Планирование экспериментов, постановка задач, решаемых в диссертации, обобщение

ние полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Подготовка научных статей к печати проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях: 49-ая, 50-ая Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2011, 2012); VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012); 9 семинар СО — УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, 2014); IVth International Workshop on Transition Metal Clusters «IWTMC-IV» (Новосибирск, 2014); Carbon Nanoscience and Nanotechnology «NanoteC14» (Брюссель, Бельгия, 2014); Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (Полвиярви, Финляндия, 2014); Advanced Carbon Nanostructures «ACNS'2015» (Санкт-Петербург, 2015); The Sixteenth International Conference on the Synthesis and Application of Nanotubes «NT'15» (Нагоя, Япония, 2015); Графен: молекула и 2D-кристалл (Новосибирск, 2015); Научная школа для молодых учёных «Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты» (Москва, 2015); «Nanocarbon for optics and electronics», (Калининград, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей, из них 4 в зарубежных рецензируемых журналах, 1 статья в рецензируемом российском журнале и тезисы 12 докладов всероссийских и международных конференций. Все статьи входят в списки, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК РФ.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов и выводов диссертации определяется согласованностью экспериментальных данных, полученных разными методами. Публикации по теме работы в рецензируемых журналах и апробация результатов работы на российских и международных конференциях подтверждают значимость и информативность полученных результатов.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 62 рисунка, 9 таблиц, список литературы содержит 218 работ отечественных и зарубежных авторов. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* аргументирована актуальность проведённого исследования, поставлена цель и задачи научной работы. Сформулированы научная

новизна и положения, выносимые на защиту. Определена практическая значимость полученных результатов.

Первая глава диссертации посвящена анализу литературных данных по CCVD-синтезу углеродных и CN_x -нанотрубок. Основное внимание уделено влиянию молибдена в составе катализатора на структуру углеродных материалов. Рассмотрены методы создания катализаторов, а также влияние носителя на активность каталитических частиц и структуру УНТ. Отдельная часть главы посвящена применению кластерных молекул в синтезе УНТ. На основе литературного обзора сделано заключение об актуальности и направлении развития данной тематики.

Во *второй главе* описаны экспериментальные детали диссертационной работы. Изложены процедуры синтеза полимолибдатов никеля $[Mo_{12}O_{28}(\mu_2-OH)_{12}\{Ni(H_2O)_3\}_4]$, сокращенно $\{Ni_4Mo_{12}\}$, кобальта $[Mo_{12}O_{28}(\mu_2-OH)_{12}\{Co(H_2O)_3\}_4]$, сокращенно $\{Co_4Mo_{12}\}$, и железа $[H_4Mo_{72}Fe_{30}O_{254}(CH_3COO)_{10}\{Mo_2O_7(H_2O)\}\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}_3(H_2O)_{87}]$ – Кеплерат, сокращенно $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$, и получения катализаторов из полимолибдатов. CCVD-синтезы УНТ и CN_x -нанотрубок проводили при постоянном и динамическом температурных профилях и методом аэрозольного впрыска реакционной смеси, представляющей собой раствор полимолибдата в органическом растворителе. При постоянной температуре CCVD-синтеза восстановление продуктов разложения полимолибдатов проводили в атмосфере H_2 , а при динамическом температурном профиле – в потоке H_2/CH_4 . В качестве источника углерода использованы C_2H_4 , CH_4 , CH_3CN .

Полученные углеродные материалы составляли основу электродного материала при сборке ячеек суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов. Измерения циклических вольтамперных (ЦВА) характеристик суперконденсатора проводили в трёхэлектродной ячейке на приборе Elins P-30s. Углеродный материал смешивали с этиловым спиртом и связующим (62 % раствор «Тефлона F-4D» в воде), смесь гомогенизировали и раскатывали в тонкую пленку. Плёнка зажималась между двумя листами платиновой фольги, нетканое полотно из полипропилена, пропитанное раствором электролита H_2SO_4 (1M), использовалось в качестве сепаратора. Хлорсеребряный электрод $Ag/AgCl$ выполнял роль электрода сравнения. Удельную ёмкость электродов рассчитывали по формуле: $C=A/(V_s \times m)$, где A – площадь под положительной кривой ЦВА, V_s – скорость развертки потенциала, m – масса углеродного материала. Измерения электрохимического импеданса проводили на приборе потенциостат/гальваностат SP-300 (Bio-Logic Science Instrument, France) в диапазоне частот 20 kHz – 10 mHz при 0 потенциале с амплитудой в 10 мВ. Тестирование образцов в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов проводили с использованием зарядно-разрядных станций Land CT 2001A. Навеску образца смешивали с N-метилпирролидоном

и со связующим фторопласт-2. Полученную суспензию равномерно намазывали на поверхность никелевой пеноплёнки и прессовали. Образцы сушили в вакууме при 100°C в течение 12 часов. Сборку двухэлектродных ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

Были изучены автоэмиссионные и фотовольтаические свойства УНТ при комнатной температуре. Величина туннельного тока в зависимости от напряженности электрического поля была измерена в вакууме 5×10^{-4} Па при использовании пилообразного напряжения с амплитудой до 1,5 кВ и частотой 0,5 Гц. Вольтамперные характеристики электрода солнечного элемента измерялись с помощью источника света со спектральными характеристиками, близкими к солнечному.

В ходе выполнения работы использовались следующие физико-химические методы исследования материалов: атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), термогравиметрический анализ (ТГА), РФА, РЭМ, ПЭМ, спектроскопия КРС, РФЭС, NEXAFS, измерение адсорбции/десорбции N₂ на поверхности образцов.

Третья глава состоит из 4 разделов, посвящённых полученным экспериментальным результатам и их обсуждению.

Исследование термического разложения полимолибдатов Co, Ni и Fe

Для моделирования поведения полимолибдатов Ni, Co и Fe в условиях CCVD-синтеза было проведено исследование их термического разложения. На рисунке 1 представлены термогравиметрические (ТГ) кривые, дифференциальные ТГ (ДТГ) кривые и кривые дифференциального термического анализа (ДТА) разложения полимолибдатов в среде O₂/Ar. На первом этапе происходит последовательная потеря гидратированных молекул H₂O, координационных молекул H₂O и структурных молекул H₂O, образующихся при отщеплении μ_2 -ОН групп. Этот процесс завершается при ~290°C для {Ni₄Mo₁₂} (рис. 1 а) и {Fe₃₀Mo₇₂} (рис. 1 б) и при ~260°C для {Co₄Mo₁₂} (рис. 1 в). При температуре около 280°C удаляется органическая часть кластерной молекулы {Fe₃₀Mo₇₂}. В интервале температур 408–460°C для {Ni₄Mo₁₂} и 365–445°C для {Co₄Mo₁₂} кривые ДТА показали экзотермическое поведение пиков, связанное с процессом кристаллизации оксидов металлов. Начиная с 745°C образцы медленно теряли массу из-за испарения MoO₃.

Продукты разложения полимолибдатов при 800°C были исследованы методом РФА. Установлено образование следующих фаз: MoO₃ (P_{bmm}) и NiMoO₄ (C_{2/m}), MoO₃ (P_{bmm}) и CoMoO₄ (C_{2/m}), MoO₃ (P_{bmm}) и Fe₂(MoO₄)₃. Таким образом, экзотермические пики, проявляющиеся в процессе разложения {Ni₄Mo₁₂} и {Co₄Mo₁₂} на кривых ДТА при 420°C, сопровождают процесс образования и кристаллизации фаз MoO₃. При 450°C и 390°C происходит образование NiMoO₄, и CoMoO₄, соответственно (Рис. 1 а, в).

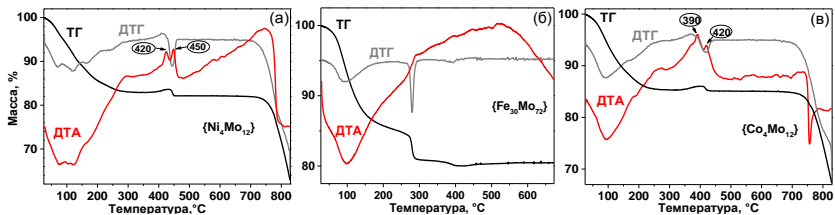


Рис. 1. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА термического разложения $\{Ni_4Mo_{12}\}$ (а), $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$ (б) и $\{Co_4Mo_{12}\}$ (в) в атмосфере O_2/Ar при скорости нагрева $10^\circ C/мин$. На основе экспериментальных расчётов количества удалённых молекул воды формулы изучаемых соединений можно представить в следующем виде: $[Mo_{12}O_{28}(\mu_2-OH)_{12}\{Ni(H_2O)_3\}_4] \cdot 7H_2O$, $[Mo_{12}O_{28}(\mu_2-OH)_{12}\{Co(H_2O)_3\}_4] \cdot 10H_2O$, $H_4Mo_{72}Fe_{30}O_{254}(CH_3COO)_{10}\{Mo_2O_7(H_2O)\}\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}_3(H_2O)_{87}\} \cdot 65H_2O$.

Для активации каталитически активных частиц продукты термолита полимолибдатов при $700^\circ C$ были прокалены в потоке H_2 при $900^\circ C$ в течение 30 мин. Эти параметры окисления/восстановления были использованы далее для получения катализаторов на носителе MgO . По данным РФА в результате восстановления $NiMoO_4$ и $CoMoO_4$ образуются сплавы $Ni-Mo$ и $Co-Mo$, которые изоструктурны фазам Ni_3Mo_3N и Co_3Mo_3N . Вместо атомов N ожидается образование вакансий или встраивание кислорода в решётку сплавов. Дифрактограммы продуктов восстановления MoO_3 (P_{bmn}) и $Fe_2(MoO_4)_3$ показали рефлексы от фаз Mo , Fe и интерметаллида Fe_3Mo .

Основываясь на результатах ТГА и РФА, превращение полимолибдатов Ni , Co (рис. 2 а) и Fe (рис. 2 б) в результате термолита на воздухе с последующим восстановлением в атмосфере водорода можно представить следующим образом:

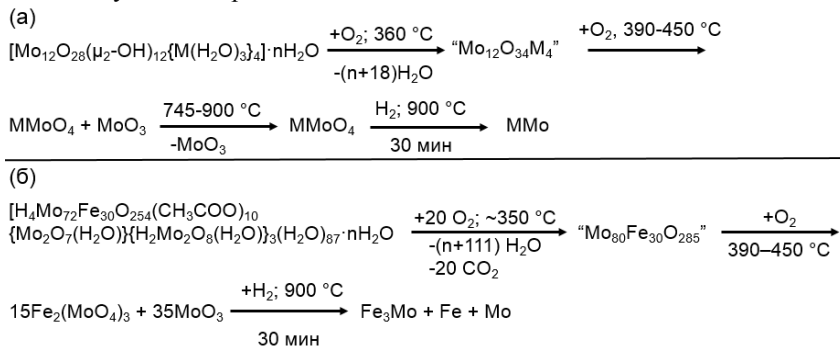


Рис. 2. Модели термического превращения полимолибдатов Ni и Co (а) (где $M = Ni$ или Co) и Келлерата (б) при последовательном нагреве в окислительной и восстановительной атмосферах.

Нанесение полимолибдатов $\{Ni_4Mo_{12}\}$, $\{Co_4Mo_{12}\}$ и $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$ на поверхность MgO проводили смешением водных суспензий полимо-

либдатов и MgO. По данным АЭС анализа содержание Ni составило $0,7\pm 0,1$ масс.%, Co – $0,4\pm 0,1$ масс.%, Mo – $3,5\pm 0,5$ масс.% и $2\pm 0,3$ масс.%, соответственно. Были приготовлены три серии катализаторов с содержанием Fe $0,5\pm 0,1$ масс.%, $1,0\pm 0,2$ масс.% и $1,7\pm 0,3$ масс.%. Содержание Mo в этих катализаторах было $2,2\pm 0,3$ масс.%, $4,5\pm 0,7$ масс.% и $7,6\pm 1,1$ масс.%, соответственно. Распределение частиц полимолибдатов и продуктов их разложения на носителе MgO было исследовано на примере $\{Fe_{30}Mo_{72}\}/MgO$ методом ПЭМ. Микрофотографии показали равномерное распределение агломератов Кеплерата размером $\sim 4\text{--}5$ нм и частиц размером $\sim 0,5$ нм, полученных в результате нагрева каталитической системы при 700°C на воздухе в течение 10 мин.

Синтез УНТ при постоянном температурном профиле

Синтез УНТ на катализаторах Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO проводили с использованием смеси газов H_2/C_2H_4 (50/50 мл/мин) с целью увеличения производительности катализаторов и снижения стоимости производства УНТ, в то время как синтезы на катализаторе Fe-Mo/MgO проводили из смеси газов CH_4 и H_2 в различных соотношениях для исследования возможности получения ОУНТ и ДУНТ.

ПЭМ-анализ продуктов пиролиза C_2H_4 при 900°C на катализаторах Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO показал образование МУНТ с внешним диаметром 5–14 нм со средним значением 8 нм и с числом слоев менее десяти (рис. 3).

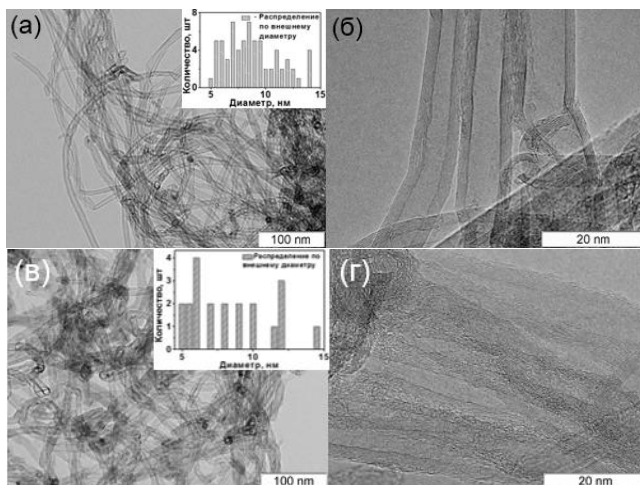


Рис. 3. Изображения ПЭМ низкого (а, в) и высокого (б, г) увеличения УНТ, синтезированных с использованием (а, б) Co-Mo/MgO и (в, г) Ni-Mo/MgO катализаторов в потоке C_2H_4/H_2 при 900°C . На вставке к рисункам (а) и (в) изображены гистограммы распределения УНТ по внешним диаметрам.

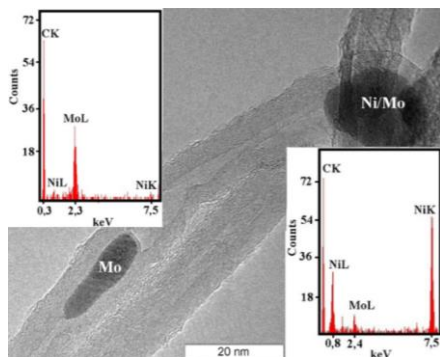


Рис. 4. Изображение ПЭМ УНТ с разделенными металлическими наночастицами в полости УНТ. Верхняя вставка слева показывает спектр ЭДС для центральной части УНТ, нижняя вставка справа – спектр для частицы, находящейся в верхушке УНТ. Метод ЭДС демонстрирует, что наночастица в полости УНТ состоит преимущественно из Мо, а наночастица на конце УНТ обогащена Ni.

результат подтверждает данные ТГА и РФА и показывает, что сплавы металлических наночастиц Ni-Mo, Co-Mo и Fe-Mo являются зародышами роста УНТ.

Проведено исследование влияния соотношения концентраций CH_4/H_2 и скорости газовых потоков на структуру УНТ, образующихся на катализаторе Fe-Mo/MgO при температуре синтеза $900\text{ }^\circ\text{C}$. В процессе синтеза метан и водород смешивали в соотношении 1:1, 2:1, 4:1 и 6:1, скорость суммарного потока изменяли от 100 до 350 мл/мин. При использовании потоков газов CH_4 200 мл/мин и H_2 50 мл/мин были получены индивидуальные МУНТ различного диаметра (рис. 5 а) и ОУНТ диаметром около 1 нм (рис. 5 б), когда содержание Fe на носителе было 0,5 масс.% и 1 масс.%, соответственно. Увеличение содержания Fe до 1,7 масс.% привело к образованию смеси ОУНТ, МУНТ и ДУНТ (рис. 6 в). Средний диаметр УНТ варьировался от ~ 1 нм для ОУНТ до ~ 15 нм для МУНТ. Предполагается, что наночастицы Fe_3Mo катализируют рост ОУНТ и/или ДУНТ, в то время как наночастицы Fe являются катализатором синтеза МУНТ. Содержание Fe 0,5 масс.% оказалось оптимальным для образования ОУНТ независимо от общей скорости потока реакционного газа и соотношения CH_4/H_2 в нём. Все продукты синтеза содержали УНТ с широким диапазоном изменения числа слоёв, что связано с образованием фаз Fe, Mo и Fe_3Mo при последовательном окислении и восстановлении Кеплера.

Состав каталитических наночастиц был установлен с помощью метода энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). На рис. 4 представлена микрофотография высокого разрешения ПЭМ с двумя металлическими наночастицами, расположенными в полости УНТ и ближе к её концу. По данным ЭДС наночастица в полости УНТ состоит из Mo с примесью Ni, в то время как частица в верхушке УНТ обогащена Ni. Таким образом, состав исходной наночастицы соответствует Ni:Mo \approx 1:1. Исследование металлических наночастиц, инкапсулированных вблизи концов УНТ, выросших на Co-Mo/MgO катализаторе, определило состав Co:Mo \approx 1:1. Представленный ре-

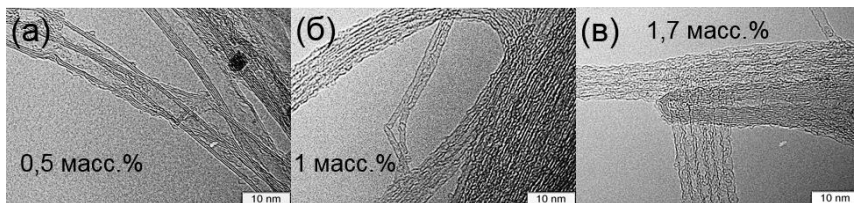


Рис. 5. Изображения ПЭМ УНТ, синтезированных при 900°C с использованием 0,5 масс. % (а), 1 масс. % (б) и 1,7 масс. % (в) Fe на носителе MgO и потоке газов CH₄ 200 мл/мин и H₂ 50 мл/мин.

Были записаны вольтамперные кривые полевой эмиссии УНТ, полученных при разных параметрах синтеза. Порог появления эмиссионного тока составил 0,4 и 0,65 В/мкм для образцов, синтезированных с использованием 0,5 масс. % Fe в катализаторе при скоростях потока CH₄ 300 мл/мин и 200 мл/мин, соответственно. Большие значения (от 0,6 до 0,9 В/мкм) были получены для образцов, синтезированных с использованием катализатора с содержанием Fe 1,7 масс. % при скорости потока CH₄ от 300 до 50 мл/мин и H₂ 50 мл/мин. Основываясь на данных ПЭМ и спектроскопии КРС, предполагается, что ОУНТ вносят определяющий вклад в полевую эмиссию образцов.

Синтез УНТ при динамическом температурном профиле

Процесс заключался в постепенном нагревании {Co₄Mo₁₂}/MgO, {Ni₄Mo₁₂}/MgO и {Fe₃₀Mo₇₂}/MgO от комнатной температуры до 900°C в потоке газов CH₄/H₂ 67,5/307,5 мл/мин. Использование Co-Мо/MgO катализатора привело к синтезу в основном связок ОУНТ и индивидуальных ДУНТ (рис. 6 а). Пиролизом метана на катализаторе Fe-Мо/MgO получены ДУНТ и трёхслойные УНТ (рис. 6 б). Использование катализатора Ni-Мо/MgO привело к образованию только МУНТ (рис. 6 в). Таким образом, пиролиз метана при 900°C на использованных катализаторах производит смесь УНТ различной слоистости при изменении температурного профиля с постоянного на динамический.

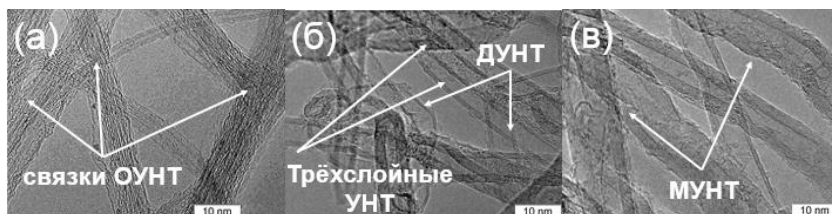


Рис. 6. ПЭМ изображения УНТ, синтезированных в потоке газов CH₄/H₂ при нагревании реактора со скоростью 5°C/мин до 900°C и последующим охлаждением до комнатной температуры с использованием катализатора Co-Мо/MgO (а), Fe-Мо/MgO (б), и Ni-Мо/MgO (в).

С помощью спектроскопии КРС были определены структурные различия УНТ в зависимости от использованного катализатора (рис. 7а). Спектры показали пики D, G и G', характерные для графитовых материалов. Отношения интенсивностей пиков I_D/I_G и $I_{G'}/I_G$ увеличиваются в ряду Fe<Co<Ni, указывая на повышение плотности дефектов в стенках УНТ. Увеличение интенсивности G' пика по отношению к G пику связывают с возрастанием среднего диаметра УНТ. В первом диапазоне спектров КРС зафиксированы радиальные дышащие моды (RBM – radial breathing mode) для ОУНТ и ДУНТ, синтезированных с помощью катализаторов Fe-Mo/MgO и Co-Mo/MgO.

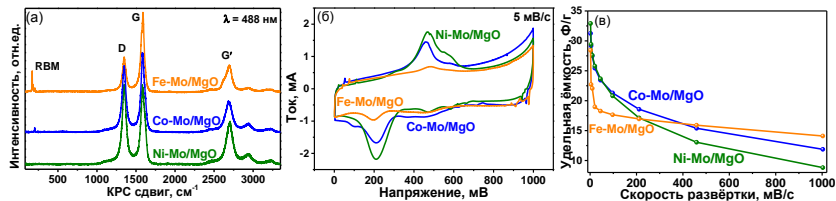


Рис. 7. Спектры КРС УНТ, синтезированных на катализаторах Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO (а). ЦВА кривые, измеренные при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с после 30 предварительных циклов заряда-разряда (б) и зависимость удельной ёмкости суперконденсатора (Ф/г) от скорости развёртки потенциала (в) для УНТ, синтезированных на разных катализаторах.

УНТ были опробованы в качестве материала электродов суперконденсаторов. ЦВА кривые образцов показали форму, близкую к прямоугольной (рис. 7 б), что типично для двойнослойной ёмкости углеродных материалов. Пики при 460–480 мВ на зарядной кривой и 200 мВ на разрядной кривой, соответствуют окислительно-восстановительным процессам, ответственным за псевдоёмкость электрода. Предположительно, наличие этих пиков связано с восстановлением Mo^{+6} в промежуточные оксиды MoO_x ($2,5 < x < 3$). Удельная ёмкость углеродных материалов уменьшается с повышением скорости развёртки потенциала (рис. 7 в) из-за сокращения времени диффузии ионов электролита между частицами и становится пропорциональной удельной поверхности материала электрода. Значения удельной площади поверхности УНТ, синтезированных на Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO, составили 435 ± 26 м²/г и 247 ± 15 м²/г, соответственно. Повышению удельной ёмкости материала конденсатора при быстрой перезарядке способствует хорошая электрическая связанность материала, обеспечиваемая наличием в образцах одно- и двухслойных УНТ. При малых скоростях развёртки значительный вклад в электрохимическую ёмкость вносят окислительно-восстановительные реакции с участием Mo, а также размер и объём пор материала электрода.

Синтез CN_x -нанотрубок при постоянном температурном профиле

CCVD-синтез CN_x -нанотрубок осуществлялся путём барботирования Ag через CH_3CN при температуре $900^\circ C$ в течение 30 минут. В независимости от используемого катализатора были получены индивидуальные МУНТ, обладающие бамбукообразной структурой и структурой «рыбья кость», характерными для азотдопированных УНТ. В качестве примера на рисунке 8 приведены микрофотографии ПЭМ CN_x -нанотрубок, синтезированных с использованием Fe-Mo/MgO катализатора. Средний внешний

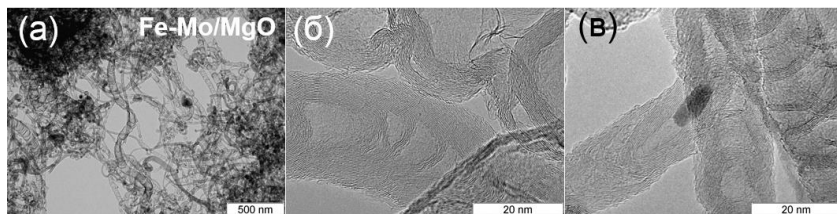


Рис. 8. Микрофотографии ПЭМ обзорная (а) и с высоким разрешением (б, в) CN_x -нанотрубок, синтезированных пиролизом ацетонитрила на катализаторе Fe-Mo/MgO при $900^\circ C$.

диаметр CN_x -нанотрубок составил около 8 нм, 12 нм и 15 нм при синтезе с использованием катализаторов Ni-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO,

соответственно. При этом во всех образцах присутствовали нанотрубки, внешний диаметр которых достигал 60 нм. Таким образом, при замене источника углерода с этилена на ацетонитрил при сохранении других условий синтеза кардинально изменяется структура УНТ: с малослойных с узким распределением по диаметру на многослойные CN_x -нанотрубки с внешним диаметром в диапазоне от 8 нм до 60 нм.

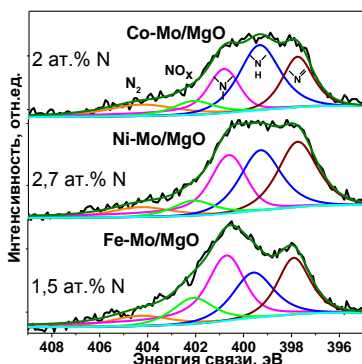


Рис. 9. РФЭС N 1s-спектры CN_x -нанотрубок, синтезированных пиролизом CH_3CN на катализаторах Co-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO. Спектры разложены на компоненты, соответствующие пиридиновому, пиррольному, окисленному и молекулярному азоту (в порядке возрастания энергии связи).

Химические формы азота на поверхности CN_x -нанотрубок были определены из разложения РФЭС N 1s-спектров (рис. 9). Для описания спектров потребовалось 5 компонент с энергией связи 397,8 эВ, 399,5 эВ, 401 эВ, 402,3 эВ и 404,3 эВ N 1s электронов, которые соответствуют пиридиновому азоту, пиррольному азоту, графитоподобной форме азота, азоту, связанному с кисло-

родом и молекулярному азоту. Поверхностное содержание азота в МУНТ было определено из обзорных РФЭС спектров, измеренных при возбуждении фотонов с энергией 800 эВ, и составило $1,5 \pm 0,2$ ат.%, $2,0 \pm 0,2$ ат.% и $2,7 \pm 0,3$ ат.% при использовании Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO катализаторов, соответственно.

Исследование CN_x-нанотрубок в суперконденсаторе выявило наибольшее значение удельной ёмкости (61 Ф/г при 2 мВ/с) для образца, синтезированного на Ni-Mo/MgO катализаторе (рис. 10 а). Эти МУНТ содержат наибольшее количество азота, который влияет на поляризацию углеродной поверхности, увеличивая ее сорбционную ёмкость к ионам электролита. При высоких скоростях развертки потенциала ёмкость увеличивается в ряду Co < Ni < Fe в соответствии с увеличением удельной поверхности CN_x-нанотрубок 164 ± 10 м²/г, 204 ± 12 м²/г и 264 ± 16 м²/г.

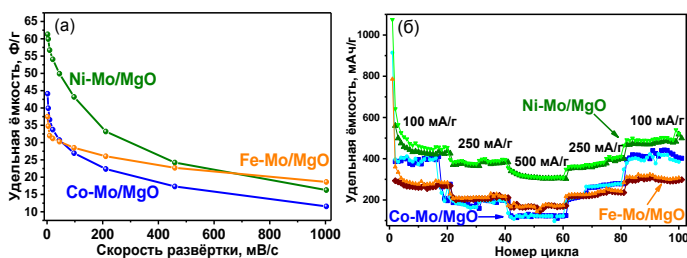


Рис. 10. Зависимость удельной ёмкости суперконденсатора скорости развёртки потенциала (а) и удельной ёмкости литий-ионного аккумулятора от плотности тока (б) при использовании CN_x-нанотрубок, синтезированных пиролизом CH₃CN при 900°C на катализаторах Ni-Mo/MgO, Fe-Mo/MgO и Co-Mo/MgO.

CN_x-нанотрубки также были протестированы в качестве электродов литий-ионных аккумуляторов. Циклируемость образцов CN_x-нанотрубок при разных плотностях тока представлена на рис. 10 б. Все образцы показали хорошую долговременную циклируемость с почти 100% эффективностью. После 100 циклов удельная ёмкость CN_x-нанотрубок, полученных на катализаторах Co-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO, составила 400 мАч/г, 480 мАч/г и 300 мАч/г при плотности тока 100 мА/г, соответственно. Лучшие емкостные характеристики CN_x-нанотрубок, полученных с использованием катализатора Ni-Mo/MgO, объясняются более высоким содержанием азота, который создает большее количество мест для адсорбции Li на поверхности нанотрубок. При этом содержание пиридиновой формы азота (20% – Co, 27% – Ni, 19% – Fe) оказывает наибольшее влияние на необратимое связывание лития.

Синтез CN_x-нанотрубок при динамическом температурном профиле

Процесс состоял в постепенном нагревании систем {Co₄Mo₁₂}/MgO, {Ni₄Mo₁₂}/MgO и {Fe₃₀Mo₇₂}/MgO со скоростью 5°C/мин от комнатной

температуры до 900°C в потоке газов CH_4/H_2 , барботируемых через CN_3CN . ПЭМ-анализ продуктов синтеза показал получение материалов, состоящих из CN_x -нанотрубок пронизывающих пористый углерод и соединяющих углеродные частицы между собой (рис. 11 а, б). Средний внешний диаметр CN_x -нанотрубок составил 5 нм, 10 нм и 16 нм при использовании Ni-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторов, соответственно. В качестве темплата, формирующего углерод, выступает MgO, так как средний диаметр пор составил 12 нм для всех образцов.

Метод ТГА был использован для оценки соотношения нанотрубок и пористого углерода в образцах. Наличие углерода в разных формах явилось причиной широких асимметричных пиков на кривых ДТГ. Кривые были разложены на три компонента: пористый углерод, CN_x -нановолокна и более структурно упорядоченные CN_x -нанотрубки. Определено, что наибольшее количество пористого углерода образуется в материале, синтезированном на Ni-Mo/MgO катализаторе. Материал, полученный с использованием Fe-Mo/MgO катализатора, содержал наибольшую фракцию дефектных МУНТ, или нановолокон.

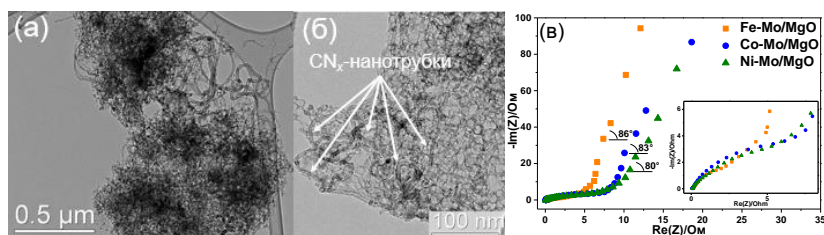


Рис. 11. Изображения ПЭМ обзорное (а) и с большим увеличением (б) CN_x -материалов, синтезированных пиролизом ацетонитрила и метана на Fe-Mo/MgO катализаторе при нагревании реактора со скоростью 5°C/мин до 900°C с последующим охлаждением до комнатной температуры. Графики Найквиста спектроскопии импеданса для электродов на основе CN_x -материалов, синтезированных с использованием катализаторов Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO (б).

Вставка показывает увеличенный диапазон при высоких частотах.

Метод импедансной спектроскопии был использован для изучения кинетики зарядно-разрядных процессов электродов на основе CN_x -материалов. Значения, определенные из анализа графика Найквиста (рис. 11в), собраны в табл. 1. Таблица также содержит концентрацию азота, определенную из данных РФЭС, удельную площадь поверхности и фракцию пористого углерода в образцах. При детальном изучении графиков Найквиста значения R_f , соответствующие сопротивлению на границе раздела фаз, близки для исследуемых образцов, поскольку они обладают хорошей смачиваемостью за счёт кислородсодержащих групп и различных форм азота. Сопротивление переноса заряда R_{ct} (показано на вставке

к рис. 11 в) электродов увеличивается в ряду катализаторов Fe<Co<Ni в соответствии с уменьшением содержания азота в образцах (табл. 1). Следовательно, включение азота в углеродную сетку улучшает электропроводимость материала. Угол наклона импеданса Варбурга находится между 80° и 86°, что указывает на высокую скорость диффузии заряда в электродах на основе CN_x-материалов. Это значение увеличивается с уменьшением доли пористого углерода в образцах (табл. 1). Учитывая этот факт, CN_x-нанотрубки повышают транспортные свойства заряда в электродном материале. Процессы быстрого переноса заряда в ячейке приводят к высокой плотности мощности суперконденсатора, оценочные величины которой составили 34,6 кВт/кг, 29,4 кВт/кг и 20 кВт/кг для CN_x-материалов, полученных с использованием катализаторов Fe-Мо/MgO, Co-Мо/MgO и Ni-Мо/MgO. Эти значения существенно выше, чем максимальная плотность мощности суперконденсаторов с активированным углем, 10 кВт/кг.

Т а б л и ц а 1

Содержание азота, величина удельной площади поверхности, доля фракции пористого углерода и параметры спектроскопии импеданса (сопротивление на границе раздела фаз R_f и сопротивление переноса заряда R_{ct}) CN_x-материалов, синтезированных с использованием разных катализаторов

Катализатор	Содержание азота, ат. %	S _{ВЕТ} , м ² /г	Доля пористого углерода	R _f , Ω	R _{ct} , Ω	Угол наклона импеданса Варбурга°
Fe-Мо/MgO	2,3±0,2	306	0,3	0,09	9	86
Co-Мо/MgO	1,5±0,2	280	0,5	0,07	11	83
Ni-Мо/MgO	0,9±0,1	207	0,6	0,09	16	80

Синтез углеродных и CN_x-нанотрубок аэрозольным CCVD-методом

С помощью метода аэрозольного CCVD-синтеза были сформированы тонкие покрытия МУНТ на кремниевых подложках с естественным слоем оксида на поверхности. В качестве источника катализатора использовался Кеплерат, содержащий наиболее популярный в аэрозольном синтезе металл-катализатор – Fe. Полимолибдат Fe растворяли в толуоле, ацетонитриле или смеси ацетон/этиловый спирт. Синтез УНТ проводился при постоянном потоке газа-носителя Ar (150 мл/мин) или H₂ (150 мл/мин) при впрыскивании углеводорода с катализатором при температурах 800-1050°С.

Полученные гибридные материалы, состоящие из SiO₂/Si подложек, покрытых МУНТ, использовались в качестве рабочего электрода солнечного элемента. Второй электрод представлял собой прозрачное ИТО-стекло. Исходная кремниевая подложка, легированная фосфором, обладала электропроводностью с удельным сопротивлением ~ 4,5 Ом/см. Схема сборки для тестирования солнечных элементов представлена на рис. 12 а.

Результаты измерений, нормированные на площадь подложки Si, приведены в виде кривых зависимости плотности тока от напряжения (J-V) (рис. 12 б). Известно, что массивы вертикально ориентированных УНТ, выращенные на подложках Si, показывают плотность тока $J \sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ для света в $35000 \mu\text{Вт}/\text{cm}^2$ для ОУНТ и $\sim 0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ для света в $0,00024 \mu\text{Вт}/\text{cm}^2$ для МУНТ. Характеристики, полученные в наших экспериментах, сопоставимы с приведенными выше результатами. Тем не менее, гибрид, полученный при температуре 1050°C , показал значительно более высокий уровень фотоотклика из-за разницы в структуре МУНТ, обнаруженной с помощью спектроскопии КРС (рис. 12 в). Более высокая дефектность слоёв нанотрубок приводит к более высокому уровню *p*-допирования, тем самым облегчая транспортировку дырок в гибриде МУНТ/SiO₂/Si. Более того, дефекты могут подавлять рекомбинацию фотогенерируемого заряда, что улучшает характеристики солнечных элементов. На основании РЭМ изображений поверхности гибрида оценено, что МУНТ покрывают менее 1% поверхности SiO₂. Следовательно, фактическая эффективность гибрида МУНТ/SiO₂/Si, полученная при 1050°C , должна быть примерно на два порядка выше, чем результат, нормированный на всю площадь подложки.

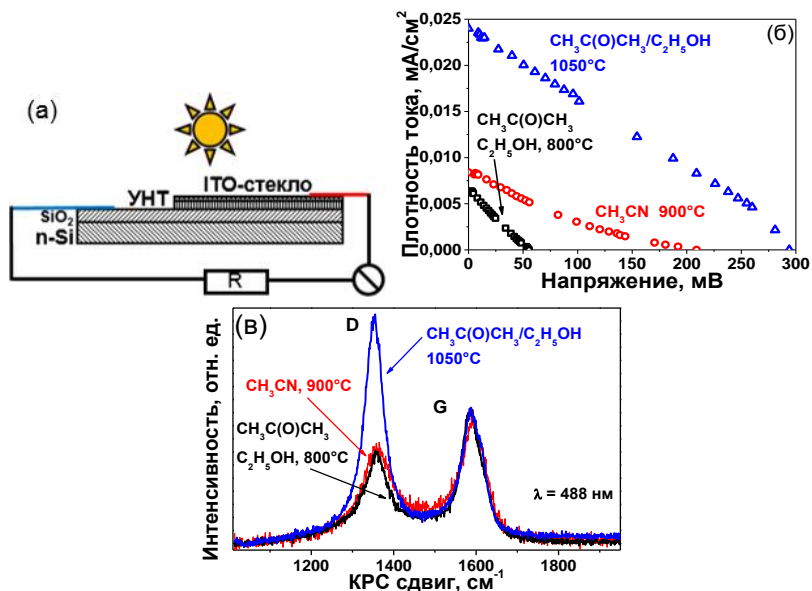


Рис. 12. Схема измерений фототока (а), вольтамперные характеристики (б) и спектры КРС (в) гибридных структур УНТ/Si, полученных пиролизом смеси этиловый спирт/ацетон или ацетонитрила на катализаторе Fe-Мо.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые полимолибдаты кобальта $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{10}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$, никеля $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{10}\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$ и железа $[\text{H}_4\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{CH}_3\text{COO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{87}]$ были использованы в качестве источника каталитических частиц для синтеза УНТ и азотсодержащих УНТ. Показано, что полимолибдаты, закрепленные на носителе MgO, позволяют получать МУНТ с числом слоев в среднем менее десяти.

2. Впервые проведён термогравиметрический анализ полимолибдатов Fe, Co и Ni. Установлено образование кислородсодержащих фаз CoMoO_4 , NiMoO_4 , MoO_3 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, которые при восстановлении в водородной атмосфере при температуре CCVD-синтеза формируют фазы Co-Mo и Ni-Mo, с содержанием металлов 1:1, и фазы Mo, Fe_3Mo , Fe. Наличие биметаллических частиц катализатора во внутренней полости МУНТ подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

3. Исследовано влияние концентрации Fe (0,5–1,7 масс.%) и соотношения потоков CH_4 (50–300 мл/мин) и H_2 (0–50 мл/мин) на структуру УНТ, формирующихся при 900°C. Показано, что при содержании 0,5 масс.% Fe на носителе MgO образуются однослойные УНТ (наряду с МУНТ) при любом соотношении CH_4 и H_2 . При увеличении концентрации Fe необходимо разбавление метана водородом, чтобы получить ОУНТ.

4. Показано влияние температурного профиля каталитического пиролиза ацетонитрила на структуру азотдопированных углеродных материалов. В условиях постоянного профиля были получены только азотсодержащие МУНТ, при динамически изменяющейся температуре обнаружено дополнительное образование пористого углерода, темплатируемого оксидом магния. Доля пористого углерода в продукте синтеза увеличивается в ряду $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$.

5. Установлено влияние состава катализатора на количество и формы азота, встраиваемого в структуру МУНТ. Концентрация азота растет от $1,5 \pm 0,2$ ат.% до $2,7 \pm 0,3$ ат.% в ряду активного металла $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$, что способствует увеличению удельной ёмкости материалов в суперконденсаторе и литий-ионном аккумуляторе. Увеличение фракции МУНТ в CN_x -материале, содержащим пористый углерод, приводит к уменьшению сопротивления переносу заряда и улучшает транспорт заряда в суперконденсаторе, что повышает электрохимическую ёмкость образца.

6. Реализован одностадийный синтез гибридных материалов МУНТ/ SiO_2 /Si с использованием Кеплерата в аэрозольном CCVD-методе. Показано, что эффективность фотовольтаического отклика гибрида увеличивается с увеличением дефектности нанотрубок.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Lobiak E.V., Bychanok D.S., Shlyakhova E.V., Kuzhir P.P., Maksimenko S.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. One-step preparation of multiwall carbon nanotube/silicon hybrids for solar energy conversion // *Journal of Nanophotonics* – 2015. – V. 10. – N. 1. – P. 012507.
2. Lobiak E.V., Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G., Plyusnin P.E., Shubin Yu.V., Okotrub A.V. Ni–Mo and Co–Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 621. – P. 351-356.
3. Lobiak E.V., Bulusheva L.G., Fedorovskaya E.O., Shubin Yu.V., Plyusnin P.E., Lonchambon P., Senkovskiy B.V., Ismagilov Z.R., Flahaut E., Okotrub A.V. One-step chemical vapor deposition synthesis and supercapacitor performance of nitrogen-doped porous carbon–carbon nanotube hybrids // *Beilstein Journal of Nanotechnology* – 2017. – V. 8. – P. 2669-2679.
4. Lobiak E.V., Shlyakhova E.V., Gusel'nikov A.V., Plyusnin P.E., Shubin Yu.V., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Carbon Nanotube Synthesis Using Fe-Mo/MgO Catalyst with Different Ratios of CH₄ and H₂ Gases // *Physica Status Solidi B* – 2017. – V. 255. – N. 1. – P. 1700274.
5. Лобяк Е.В., Булушева Л.Г., Галицкий А.А., Смирнов Д.А., Flahaut E., Okotrub A.V. Структура и электрохимические свойства углеродных нанотрубок, синтезированных с использованием катализаторов, полученных при разложении нанесенных на MgO полимолибдатов Co, Ni и Fe // *Журнал структурной химии* – 2018. – Т. 59. – №. 4. – С. 786-792.
6. Лобяк Е.В. Синтез углеродных нанотрубок CVD методом с использованием полиоксомолибдатов в качестве катализатора // 49-ая международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» МНСК 2011: Тез. докл. – Новосибирск, 2011. – С. 151.
7. Лобяк Е.В. Использование продуктов термоллиза полимолибдатов Ni и Co в CVD процессе синтеза углеродных нанотрубок // 50-ая международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» МНСК 2012: Тез. докл. – Новосибирск, 2012. – С. 135.
8. Лобяк Е.В. CVD-синтез углеродных нанотрубок с использованием полимолибдатов переходных металлов в качестве предшественников катализатора // VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012»: Тез. докл. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 83.
9. Лобяк Е.В., Булушева Л.Г., Okotrub A.V. CCVD синтез мало-слойных углеродных нанотрубок с использованием в качестве катализатора полимолибдатов Ni и Co // 9 семинар СО — УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение»: Тез. докл. – Новосибирск, 2014 – С. 136.
10. Lobiak E.V., Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Co and Ni polyoxomolybdates as catalyst precursor for CCVD synthesis of few-walled

carbon nanotubes // Proc. of the IVth International Workshop on Transition Metal Clusters «IWTMC-IV». – Novosibirsk, Russia, 2014. – P. 119.

11. Lobiak E.V., Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Bimetallic Nanoparticles Obtained by Thermolysis of Ni and Co Polyoxomolybdates for the CCVD synthesis of Carbon Nanotubes // Proc. of Carbon Nanoscience and Nanotechnology «NanoteC14» – Brussel, Belgium, 2014.

12. Lobiak E.V., Bychanok D.S., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Multiwall carbon nanotube/silicon hybrids as a solar cell prototype // Proc. of Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (NPO2014) – Polvijärvi, Finland, 2014. – P. 45.

13. Lobiak E.V., Bulusheva L.G., Shlyakhova E.V., Lonchambon P., Flahaut E., Okotrub A.V. CCVD synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes using Ni, Co and Fe polyoxomolybdates // Proc. of Advanced Carbon Nanostructures «ACNS'2015» – Saint-Petersburg, Russia, 2015. – P. 206.

14. Lobiak E.V., Bulusheva L.G., Shlyakhova E.V., Lonchambon P., Flahaut E., Okotrub A.V. Structural and morphological control of nitrogen-doped carbon nanotubes using Ni/Mo, Co/Mo and Fe/Mo bimetallic nanoparticles // Proc. of The Sixteenth International Conference on the Synthesis and Application of Nanotubes «NT'15», Nagoya, Japan, 2015. – P. 398.

15. Лобяк Е.В., Булушева Л.Г., Федоровская Е.О., Шубин Ю.В., Плюснин П.Е., Шляхова Е.В., Lonchambon P., Flahaut E., Okotrub A.V. Влияние биметаллических наночастиц Co/Mo, Ni/Mo, Fe/Mo на структуру и электрохимические свойства азотдопированных углеродных нанотрубок // Графен: молекула и 2D-кристалл: Тез. докл. – Новосибирск, 2015 – С. 148.

16. Лобяк Е.В., Булушева Л.Г., Федоровская Е.О., Шляхова Е.В., Ефимова О.С., Козлов А.П., Исмагилов З.Р., Okotrub A.V. Влияние текстурных характеристик азотсодержащих углеродных нанотрубок на их электрохимические свойства // Научная школа для молодых учёных «Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты»: Тез. докл. – Москва, 2015 – С. 116.

17. Lobiak E.V., Bulusheva L.G., Lonchambon P., Flahaut E., Okotrub A.V. Nitrogen doped multiwall carbon nanotubes synthesized from polyoxomolybdates for electrochemistry applications // Proc. of Nanocarbon for optics and electronics – Kaliningrad, Russia, 2016 – P. 90.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Булушевой Л.Г. за поставку задач и обсуждение полученных результатов. Д.ф.-м.н., профессору Окотрубу А.В., к.х.н. Шляховой Е.В., Dr. Emmanuel Flahaut, коллективу лаборатории физико-химии наноматериалов за помощь, поддержку и обсуждение работы. К.х.н. Ищенко А. В. за исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. К.ф.-м.н. Каныгину М.А. за микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение физико-химической характеристики полученных материалов. Кожемяченко С.И за запись спектров КРС, Бейзель Н.Ф. за определение количественного содержания металлов методом АЭС, к.х.н. Плюснину П.Е. за проведение исследований методом ТГА, Алфёровой Н.И. за данные ИК-спектроскопии, д.х.н., доценту Шубину Ю.В. за проведение рентгенофазового анализа. К.х.н. Коваленко К.А. за помощь в измерении удельной поверхности образцов.

ЛОБЯК Егор Владимирович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ
И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМОЛИБДАТОВ Co, Ni, Fe**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 11.01.2019

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 303
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090