

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Булужева Любовь Геннадьевна

Новосибирск – 2018

Оглавление

Оглавление	2
Список сокращений	4
Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1. Исторический аспект и перспективы	12
1.2. Методы синтеза УНТ	14
1.3. Способы создания катализаторов	15
1.4. Влияние носителя	16
1.5. Катализатор синтеза УНТ	17
1.6. Влияние Mo на каталитическую активность Fe, Co, и Ni	18
1.7. Кластерные металлосодержащие молекулы в синтезе УНТ	25
1.7.1 Используемые в работе полимолибдаты	30
1.8. Синтез CN _x -нанотрубок на катализаторах, содержащих Mo	32
1.9. Применение УНТ и CN _x -нанотрубок для получения энергии	35
1.10. Заключение и постановка задачи	38
Глава 2. Экспериментальная часть	39
2.1. Реактивы и материалы	39
2.2. Инструментальные методы исследования	39
2.3. Получение катализаторов	41
2.3.1. Синтез полимолибдатов Co, Ni и Fe	41
2.3.2. Нанесение полимолибдатов Co, Ni и Fe на MgO	43
2.3.3. Синтез катализаторов	44
2.4. CCVD синтез УНТ	44
2.4.1. Синтез УНТ и CN _x -нанотрубок при постоянной температуре	44
2.4.2. Синтез УНТ и CN _x -нанотрубок в условиях динамического температурного профиля	46
2.4.3. Синтез УНТ и CN _x -нанотрубок методом впрыска аэрозоля	47
2.5. Методы исследования свойств углеродных материалов	48
2.5.1. Электрохимические свойства материалов в суперконденсаторе	48
2.5.2. Электрохимические свойства материалов в литий-ионном аккумуляторе ..	48
2.5.3. Измерение вольт-амперных характеристик полевой эмиссии	49
2.5.4. Измерение фотовольтаических характеристик	49
Глава 3. Результаты и их обсуждение	50
3.1. Исследование термического разложения полимолибдатов Co, Ni и Fe	50
3.1.1. Поликристаллические полимолибдаты	50
3.1.2. Полимолибдаты на носителе MgO	55

3.1.3. Заключение к разделу.....	56
3.2. Структура и свойства углеродных нанотрубок, синтезированных с использованием нанесенных катализаторов	58
3.2.1. Синтез УНТ при постоянном температурном профиле.....	58
3.2.1.1 Катализаторы Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO	58
3.2.1.2 Катализаторы Fe-Mo/MgO.....	67
3.2.1.3 Катализаторы Co-Mo, Ni-Mo и Fe-Mo	71
3.2.2. Автоэмиссионные свойства УНТ, синтезированных на катализаторах Fe-Mo/MgO	73
3.2.3. Синтез УНТ при динамическом температурном профиле	74
3.2.4 Электрохимические свойства УНТ, синтезированных при динамическом температурном режиме	78
3.2.5 Заключение к разделу.....	79
3.3 Структура и свойства CN _x -нанотрубок, синтезированных с использованием нанесенных катализаторов	81
3.3.1. Синтез при постоянном температурном профиле.....	81
3.3.1.1. Влияние катализатора на структуру и содержание азота в CN _x -нанотрубках	81
3.3.1.2 Электрохимические свойства CN _x -нанотрубок в суперконденсаторе.....	86
3.3.1.3. Электрохимические свойства CN _x -нанотрубок в литий-ионном аккумуляторе	87
3.3.2. Синтез при динамическом температурном режиме	90
3.3.2.1. Влияние катализатора на структуру и состав продукта синтеза	90
3.3.2.2. Электрохимические характеристики CN _x -материалов в суперконденсаторе	101
3.3.3. Заключение к разделу.....	104
3.4. Синтез углеродных и CN _x -нанотрубок аэрозольным CCVD-методом.....	106
3.4.1. Исследование структуры образцов	107
3.4.2. Фотоэлектрические характеристики гибридной структуры МУНТ/Si	110
3.4.3. Заключение к разделу.....	113
Заключение	114
Основные результаты и выводы.....	115
Список литературы.....	117
Благодарности	138

Список сокращений

AP-MgO	Autoclave Prepared MgO Гидротермальный синтез MgO
CCVD	Каталитическое химическое осаждение из газовой фазы Catalytic chemical vapor deposition
CN _x -нанотрубки	Азотдопированные углеродные нанотрубки
CP-MgO	Синтез MgO методом осаждения Conventionally Prepared MgO
EXAFS	Дальняя структура рентгеновского спектра поглощения Extended X-ray absorption fine structure
FWHM	Ширина пика на полувысоте Full width at half maximum
ITO	Оксид индия-олова Indium tin oxide
NEXAFS	Ближняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения Near edge X-ray absorption fine structure
RBM	Радиальная дышащая мода Radial breathing mode
RIR	Относительный коэффициент интенсивности Reference Intensity Ratio
VLS	Парожидкостная модель роста УНТ Vapor-liquid-solid
АСМ	Атомно-силовая микроскопия
Метод БЭТ	Метод Брунауэра-Эмметта-Теллера

ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА	Дифференциальный термический анализ
ДТГ	Дифференциальная термограмма
ДУНТ	Двухслойные углеродные нанотрубки
ИК-спектроскопия	Инфракрасная спектроскопия
КРС	Комбинационное рассеяние света
МУНТ	Многослойные углеродные нанотрубки
ОУНТ	Однослойные углеродные нанотрубки
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
РФА	Рентгенофазовый анализ
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ	Растровая электронная микроскопия
ТГ	Термограмма
ТГА	Термогравиметрический анализ
УНТ	Углеродные нанотрубки
ЦВА	Циклическая вольт-амперограмма
ЭДС	Энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия

Введение

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 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 термолитиза 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 $[Mo_{12}O_{28}(\mu_2-OH)_{12}\{Ni(H_2O)_3\}_4]$, $[Mo_{12}O_{28}(\mu_2-OH)_{12}\{Co(H_2O)_3\}_4]$, $[H_4Mo_{72}Fe_{30}O_{254}(CH_3COO)_{10}\{Mo_2O_7(H_2O)\}\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}_3(H_2O)_{87}]$ 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 CН₄/H₂ и скорости потока газов. При увеличении концентрации Fe до 1.7 масс.% ОУНТ образуются лишь при введении H₂ 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 общей 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 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 (Полвьярви, 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 на всероссийских и международных конференциях. 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.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук по приоритетному направлению: 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов. Тема V.45.1.1. «Синтез, строение и электронные свойства наноматериалов на основе углерода». А также при поддержке грантов РФФИ (№ 14-03-32089 и № 14-29-04062).

Глава 1. Литературный обзор

В обзоре основное внимание уделено CCVD-синтезу углеродных и CN_x -нанотрубок, в частности, анализу влияния молибдена, входящего в состав катализатора, на структуру продукта. Описаны результаты исследования нанотрубок в электрохимических конденсаторах, поскольку в настоящей работе данное практическое приложение было одним из основных.

1.1. Исторический аспект и перспективы

Научным сообществом продолжается обсуждение, кому принадлежит заслуга открытия УНТ. В 2006 году вышла статья Monthioux и Кузнецова, посвящённая этому вопросу [1]. Авторы рассуждают о том, что открытие ОУНТ датируется 1993 годом с момента публикации в Nature статей двумя независимыми группами: Iijima с соавторами [2] и Bethune с соавторами [3]. Однако, еще в 1976 году Oberlin и соавторы [4] опубликовали микрофотографии, изображающие УНТ. В этой работе идентификация УНТ не проводилась, а разрешение микрофотографий не позволяет установить количество слоёв УНТ. В истории открытия МУНТ не всё так однозначно. Авторы статьи [1] утверждают, что первые упоминания о формировании углеродных нитей при разложении метана датируются ещё 1889 годом. В дополнении к этому ранее упоминаются ещё две статьи, представленные во французской академии наук. Возможности микроскопии в те времена не позволяли оценить наличие внутренней полости углеродных нитей субмикронного размера. Достоверное подтверждение образования УНТ было сделано в работе 1952 года Радужкевичем и Лукьяновичем [5]. Авторы обнаружили образование полых углеродных нитей нанометрового размера при разложении окиси углерода над катализатором из железа при 600°C . Ещё одна российская группа во главе с Теснером в 1952 году сообщила о синтезе аналогичных углеродных нитей на частицах пламенной сажи в атмосфере метана, бензола или циклогексана при температуре выше 977°C [6]. В 1953 году Davis и соавторы опубликовали подробные электронные микрофотографии и данные РФА для углеродных нановолокон, полученных путём взаимодействия CO и Fe_2O_4 при 450°C . Они предположили, что катализатором являлось железо или карбид железа. Полученные углеродные нити были описаны как слоистый углерод толщиной от 10 до 200 нм. [7]. Похожие результаты были получены и другими группами: в 1955 году Hofer с соавторами [8], в 1959 году Walker с соавторами [9], в 1971 году Baird с соавторами [10, 11]. Обширные работы

были проведены Baker с соавторами по синтезу трубчатых нановолокон и многослойного углерода [12–14]. Безусловно, статья Iijima 1991 года, посвящённая МУНТ, внесла значительный вклад в развитие углеродной нанонауки [15]. Работа была опубликована в высокорейтинговом журнале, читаемом учёными из разных областей науки, которые благопринято восприняли это сообщение после «фуллеренового научного хита». Первые синтезы УНТ были проведены CCVD-методом, который остаётся широко используемым и в настоящее время.

Высокий интерес к УНТ обусловлен набором их уникальных свойств. Значения модуля упругости ОУНТ приближаются к 1 ТПа, прочность на растяжение – к 100 ГПа [16]. Такая прочность более чем в 10 раз выше, чем у любого промышленного волокна. МУНТ обычно обладают металлическим характером проводимости и могут переносить токи вплоть до 100 А/см² [17]. Индивидуальные ОУНТ могут обладать теплопроводностью до 3500 Втм⁻¹К⁻¹ при комнатной температуре, что превышает теплопроводность алмаза [18].

Физико-химические свойства УНТ можно изменять путём, например, допирования. Азот наиболее подходит для этой цели благодаря близости его атомного диаметра к углероду. Азотдопированные УНТ (**CN_x-нанотрубки**) востребованы в таких областях, как электрохимическое получение электрической энергии, электронные устройства, газовые сенсоры, носители катализаторов [19]. Известно, что азот встраивается в углеродные материалы в трех основных формах, которые наиболее часто называют пиридиновый (двухкоординированный азот в углеродном гексагоне), пиррольный (азот, расположенный в пентагоне и связанный с водородом) и графитоподобный (трёхкоординированный азот в решетке графена) азот. Каждая форма азота оказывает влияние на определённые функции углеродных материалов, такие как электрокаталитическая активность в окислительно-восстановительных реакциях, производительность литиевых батарей и чувствительность к молекулам адсорбата. Пиридиновая и графитоподобная формы азота играют важную роль в окислительно-восстановительных процессах, в то время как пиррольная форма азота и азот, связанный с кислородом, не вносят существенного вклада в такие процессы.

В настоящее время производство УНТ составляет несколько тысяч тонн в год. Порошки УНТ добавляют в разнообразные коммерческие продукты, например, аккумуляторные батареи, автомобильные детали, спортивные товары, фильтры для воды. Помимо этого, благодаря развитию методов направленного синтеза УНТ, их очистки

и модификации, появляются возможности их использования в таких высокотехнологичных областях, как электроника. УНТ широко используют для создания композитных материалов, покрытий и плёнок. С каждым годом область практического применения УНТ расширяется [20].

1.2. Методы синтеза УНТ

Существуют три основных метода синтеза УНТ – электродуговой, лазерная абляция и каталитическое химическое осаждение из газовой фазы, который часто обозначают аббревиатурой CCVD.

Метод электродугового разряда постоянного тока заключается в зажигании дуги между графитовыми анодом и катодом в атмосфере инертного газа (He или Ar). В процессе синтеза происходит сублимация графита при температурах до $\sim 6000^{\circ}\text{C}$. В результате газообразные атомы углерода движутся в сторону катода и осаждаются на его поверхности. Для данного метода можно варьировать следующие параметры: температура камеры, концентрация углерода в газовой фазе, добавление промоторов синтеза, состав и концентрация металлов, парциальное давление водорода, которые влияют на размеры и чистоту УНТ. В качестве электродов можно использовать нержавеющую сталь, кремний или каталитическую никелевую сетку. В зависимости от условий метод позволяет синтезировать ОУНТ, ДУНТ и МУНТ [21].

Метод лазерной абляции основан на испарении графитовой мишени лазерным импульсом при очень высоких температурах. Количество и качество УНТ зависят от многих параметров, в частности, длина волны и мощность лазера, структура и химический состав мишени, давление и состав атмосферы в камере, поток и давление буферного газа, температура подложки и окружающей среды, расстояние между мишенью и подложкой [22].

Методы CCVD, с термической активацией процесса, в настоящее время являются основными способами синтеза УНТ. В последнее время активно используются различные модификации этих методов – с плазмохимической активацией (**PECVD**), с нитью накаливания (**HFCVD**) [23], с микроволновым излучением (**MPECVD**) [24], с радиочастотной активацией (**RF-CVD**) [24], с добавлением воды [22] или кислорода [25]. Основными преимуществами метода CCVD по сравнению с другими методами синтеза УНТ являются умеренная энергозатратность и более легкое масштабирование процесса. Кроме того, можно получать разнообразные продукты, варьируя параметры

синтеза. В методе CCVD основными варьируемыми параметрами являются: состав катализатора и носителя, температура процесса, состав углеродсодержащего соединения и газа-носителя, скорость потока газов.

Функция катализатора в процессе CCVD заключается в образовании с продуктами пиролиза углеродсодержащих соединений более реакционно способных промежуточных соединений, позволяющих снизить энергию активации химической реакции образования УНТ. Классические катализаторы, используемые в CCVD-процессе – Fe, Co или Ni. Также используют комбинации между Fe, Ni и Co. Реже добавляют Mo, W к активному металлу. В качестве источника углерода чаще всего выбирают следующие углеродсодержащие соединения: метан, этан, этилен, ацетилен, ксилол, монооксид углерода, изобутан или этанол. Эффективность роста УНТ зависит от реакционной способности и концентрации промежуточных продуктов разложения источников углерода в газовой фазе. В газовой фазе необходимо получить промежуточные продукты, которые обладают возможностью хемосорбции или физисорбции на поверхности катализатора для инициирования роста УНТ [24].

1.3. Способы создания катализаторов

Результаты исследования корреляции между диаметром УНТ и размером каталитической частицы появились еще в 1996 году [26]. Общеизвестным является тот факт, что Fe, Ni и Co активны в катализе формирования УНТ, однако, в обычном, массивном, состоянии не способны инициировать этот процесс. Поэтому катализатор нужно определенным образом подготовить. В этом разделе мы рассмотрим основные методы создания наночастиц катализаторов.

Золь-гель метод представляет собой последовательность стадий образования и роста коллоидных частиц и их связывания в гель. Для получения катализаторов таким методом в качестве источника активного компонента обычно используют нитраты металлов. Роль текстурообразующего компонента обычно выполняют трудно восстанавливающиеся оксиды, такие, как оксид кремния или алюминия. Они стабилизируют активный компонент и предотвращают его спекание в процессе дальнейшей обработки. Например, для получения SiO_2 в качестве предшественника применяют тетраэтоксисилан, для получения Al_2O_3 – три-2-бутоксид алюминия. Преобразование раствора в гель происходит при небольших температурах (обычно $\sim 70^\circ\text{C}$). Затем гель

выдерживают при более высокой температуре ($>100^{\circ}\text{C}$) до образования осадка. Полученный осадок подвергают процедуре прокаливания для получения порошка, который будет работать как «катализатор роста УНТ» [27].

Метод «сжигания» заключается в добавлении лимонной кислоты или мочевины к раствору, содержащему одновременно нитрат каталитически-активного металла (например, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, являющегося предшественником частиц носителя MgO). Полученный раствор подвергают термическому нагреву $\sim 500^{\circ}\text{C}$ с образованием твердого вещества [27].

Метод пропитки основан на добавлении оксида металла, выполняющего роль носителя, к раствору источника катализатора. В результате происходит пропитывание носителя каталитическим прекурсором. Для получения сухой каталитической системы молекулы растворителя выпаривают на воздухе. Этот метод является наиболее простым и менее трудозатратным [27].

Термическое разложение металлоорганического соединения, в том числе, применяется в CCVD-методе с аэрозольным впрыском. Обычно, металлоорганическое соединение (карбонил каталитически-активного металла или металлоцен) растворяется в органическом растворителе (прекурсор углерода) и вводится в горячую зону реактора методом впрыска. В результате разложения частицы металла осаждаются на подложку (например, SiO_2/Si) и начинается процесс роста УНТ [28].

1.4. Влияние носителя

Носитель катализатора оказывает значительное влияние на каталитическую активность металлической частицы и морфологию получаемых УНТ. Одним из эффективных способов воздействия на катализатор, в частности на размер каталитических частиц, является использование различных носителей. Морфология поверхности и текстурные свойства носителя являются важными факторами, определяющими выход и качество синтезируемых УНТ. Носитель выполняет функцию не только распределения и закрепления частиц катализатора по поверхности, но также взаимодействует как с катализатором, так и с реакционной атмосферой, поэтому для полноценного понимания процессов CCVD-синтеза УНТ необходимо иметь представление об этих взаимодействиях. Между носителем и катализатором могут быть физические или химические взаимодействия. Физические взаимодействия, например, силы Ван-дер-Ваальса и электростатические силы, предотвращают движение частиц катали-

затора по поверхности носителя, уменьшают диффузию и спекание металлических частиц. Это приводит к стабилизации распределения каталитических частиц по размерам. Химическое взаимодействие между частицами катализатора и поверхностными группами носителя также способствует равномерному распределению частиц катализатора по размерам в процессе роста УНТ.

В литературе подробно описано использование различных носителей таких, как кремний [29], оксид кремния [30], карбид кремния [31], графит и кварц [32], цеолит [33], оксид алюминия [34], хлорид натрия [35], оксид магния [36], оксид кальция [37] и т.д. Chai и соавторы определили, что производительность катализатора CoO уменьшается при использовании разных носителей $Al_2O_3 > CeO_2 > \text{цеолит} > SiO_2 > TiO_2 > CaO > MgO$ в каталитическом разложении метана при $700^\circ C$ [38]. Qingwen и соавторы показали, что при разложении метана при $850^\circ C$ на каталитической системе, содержащей Fe и Mo, при использовании различных носителей (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, CaO и ZrO_2) ОУНТ формируются только при использовании Al_2O_3 и MgO, при этом последний носитель оказался более эффективным по количеству продукта [39]. Основываясь на литературных данных, можно предположить, что MgO является одним из оптимальных кандидатов в качестве носителя катализатора благодаря его свойствам и лёгкости удаления из продуктов синтеза путём растворения в кислотах.

1.5. Катализатор синтеза УНТ

Роль катализатора обширна и сложна. Его основная функция заключается в понижении энергетического барьера для пиролиза углеродсодержащего вещества. В качестве катализатора используют переходные металлы, так как они обладают рядом важных свойств, влияющих на процесс синтеза УНТ, такими как температура плавления, равновесное давление пара, способность растворять углерод и образовывать с ним химическую связь, способность образовывать сплавы между собой и др. Значения некоторых физико-химических свойств переходных металлов в объёмной форме приведены в Таблица 1 [40]. Следует обратить внимание на сходство свойств металлов, за исключением низкой растворимости углерода в меди, а также высокой температуры плавления и низкого равновесного давления паров молибдена. Кроме меди, остальные металлы являются хорошо изученными катализаторами синтеза УНТ. Растворимость углерода рассматривается в качестве одного из наиболее важных свойств катализатора в процессе роста УНТ [40].

Физико-химические свойства переходных металлов

Свойства объёмных частиц металлов	Fe	Co	Ni	Mo	Cu	Pd
Плотность при 20°C (в жидком состоянии, кгм ⁻³)	7874 (7035)	8900 (7670)	8902 (7780)	10220 (9330)	8960 (7940)	12020 (10379)
Температура плавления T _{пл} , °C	1536	1495	1453	2617	1083	1553
Поверхностное натяжение при 20°C (при 2000°C), Н/м	1.95 (1.72)	2.1 (1.68)	1.86 (1.57)	2.2	1.75 (0.95)	2.1 (1.72)
Равновесное давление пара (при 1216°C), Па	5.5*10 ⁻³	4.7*10 ⁻³	4.0*10 ⁻³	7.6*10 ⁻¹¹	7.1*10 ⁻¹	2.1*10 ⁻²
Растворимость углерода при T _{пл} , ат.%	20.2	13.9	10.7	60-70%	2*10 ⁻⁴	~5
Коэффициент диффузии углерода в металле при 1000°C, м ² /с	1.5*10 ⁻¹¹	1*10 ⁻¹¹	2*10 ⁻¹¹			6*10 ⁻¹¹

Высокотемпературный синтез УНТ ($\geq 900^\circ\text{C}$) вызывает увеличение подвижности каталитических частиц на носителе, что приводит к их агломерации, как следствие, это оказывает влияние на рост УНТ. Для ингибирования такого поведения катализатора в качестве второго компонента к активному металлу используют промоторы [41, 42], часто это различные переходные металлы: Ni, Co, Mo, Mn, Pd, Cu. Роль таких добавок заключается в повышении дисперсности и стабилизации катализатора при высоких температурах [43]. Преимущество бинарных катализаторов перед монометаллическими в синтезе ОУНТ было продемонстрировано в работе [44], для МУНТ в работе [45].

1.6. Влияние Mo на каталитическую активность Fe, Co, и Ni

Молибден хорошо известен как эффективный промотор к активным металлам для синтеза УНТ методом CCVD [46–50]. Основная роль промотора заключается в способности регулировать селективность морфологии УНТ путём варьирования отношения Mo к активному металлу [49]. Кроме того, Mo влияет на производительность катализатора. Zhou и соавторы установили, что Mo₂C играет значительную роль в синтезе пучков малослойных УНТ, где Mo выступает как резервуар для углерода [51].

Взаимодействие углерода с переходным металлом зависит от природы металла. Например, Fe и Co относят к группе «растворение-осаждение углерода», где относительно большое количество (>10 ат.%) углерода растворяется в катализаторе. В то время как Mo принадлежит к группе «образование-разложение карбида», где образование карбидов происходит быстро и при низкой концентрации углерода. Эти механизмы регулируются растворимостью углерода в металлической матрице и легкостью образования карбида металла, а также его стабильностью. Кобальт может растворять значительное количество углерода, не образуя стабильных упорядоченных карбидов, тогда как молибден имеет ограниченную растворимость для углерода и образует несколько стабильных карбидов даже при низкой температуре. Аналогично кобальту, железо может растворять относительно большую долю углерода (по крайней мере, в γ -фазе), но одновременно образует и карбиды при температурах роста УНТ (например, Fe₃C). Нуклеация Fe₃C с последующей потерей растворимости углерода может быть использована для определения нижнего термодинамического предела для CCVD-роста ОУНТ на наночастицах Fe [52].

Самое раннее исследование, посвящённое влиянию Mo на процесс роста УНТ, датировано 2000 годом. Kitiyanan и соавторы показали, что катализатор, состоящий только из Mo, приводит к образованию лишь аморфного углерода, а из Co – к образованию МУНТ, в то время как комбинация двух металлов позволяет селективно синтезировать ОУНТ, при этом молярное соотношение между Co и Mo также влияет на морфологию образующихся УНТ [32]. Эта же группа авторов продолжила исследования по синтезу УНТ на биметаллическом катализаторе Co-Mo. С помощью EXAFS/NEXAFS были проанализированы состояния металлов в синтезе УНТ, и важным экспериментальным наблюдением оказалось образование карбида молибдена (Mo₂C) в процессе синтеза ОУНТ только вместе с Co. Специально приготовленный Mo₂C не проявил активности в синтезе ОУНТ. Поэтому авторы предположили, что Mo модифицирует активность Co, стабилизируя маленькие частицы катализатора, обладающие высокой селективностью к синтезу ОУНТ. Без такой стабилизации частицы Co стремятся к агломерации, в результате чего образуются МУНТ и графит. Возможно, что Mo корректирует концентрацию углерода, образуя Mo₂C, поэтому происходит селективный рост ОУНТ на Co [53].

Ни и соавторы в своём исследовании подтвердили, что роль Мо в биметаллическом катализаторе Со-Мо заключается в стабилизации хорошо диспергированных металлических частиц Со нанометрового размера [48].

Влияние различного соотношения металлов Со и Мо в катализаторе на синтез УНТ было исследовано в ряде работ. В частности, Liao и соавторы установили корреляцию между соотношением металлов в катализаторе Со-Мо и морфологией образующихся УНТ. В своём исследовании они заключили, что частицы катализатора с 5–15 ат.% Со способствуют образованию длинных УНТ, с содержанием 40–45 ат.% Со - коротких УНТ, а при содержании 85–98 ат.% Со, как правило, получаются луковичные углеродные структуры [54]. Фактически Мо здесь осуществляет контроль концентрации Со в каталитической системе.

В работе Pérez-Mendoza и соавторов по исследованию влияния количества составляющих в катализаторе Со-Мо, где в качестве носителя использован MgO, были установлены другие зависимости. Как оказалось, добавление Мо к катализатору Со сказывается не только на структурных характеристиках УНТ, но и влияет на производительность катализатора, резко увеличивая выход углерода. Так, катализатор с соотношением металлов Мо:Со = 30:1 позволяет получить довольно длинные МУНТ с выходом по углероду около 4000%, в то время как на катализаторе Со (без Мо) образуется только очень дефектный волокнистый материал с примесью значительного количества аморфного углерода (выход продукта составил около 30%). Катализатор Мо (без Со), в свою очередь, оказался полностью неактивен в синтезе углеродных материалов. Также в работе показано участие носителя в синтезе нанотрубок, а именно по данным РФА зафиксировано образование фазы молибдата магния ($MgMoO_4$). Авторы предположили, что Мо может способствовать образованию нанотрубок двумя совершенно разными способами: (а) Мо увеличивает дисперсию катализатора и помогает избежать спекания металлических частиц Со; (б) Мо способствует ароматизации продуктов термолитического источника углерода, образуя промежуточные ароматические производные, которые действуют как «строительные блоки» для производства нанотрубок. Такое поведение, вероятно, может быть справедливо и для других биметаллических катализаторов, в которых Мо действует как промотор синтеза УНТ [55].

Влияние Мо на дисперсность наночастиц Со в катализаторе Со-Мо было исследовано в работе [56]. Присутствие Мо в катализаторе привело к синтезу $CoMoO_4$, при разложении которого образуются небольшие кластеры Со, обеспечивающие рост

УНТ. Был предложен двухстадийный механизм образования УНТ на биметаллических катализаторах [57]. Вторым металлом, например, Мо, может действовать как промотор в образовании некоторого промежуточного продукта, который преобразуется в УНТ. Промотор может быть в пространстве отделён от основного металла, который катализирует рост УНТ. Например, существенное увеличение выхода УНТ было отмечено при размещении промотора до основного катализатора на пути газообразного источника углерода [58].

Неррега и соавторы показали, что в условиях CCVD-синтеза из биметаллического катализатора Co-Mo оксид Мо превращается в карбид, способствуя высвобождению высокодисперсного металлического Co, который производит ОУНТ. В то время как без добавки Мо образуются большие кластеры Co, катализирующие другие формы углерода (МУНТ, нити, графит и т.д.) [59].

Мо рассматривается как эффективный промотор катализатора Fe/MgO как для синтеза ОУНТ [60,61], так и МУНТ [62] в зависимости от используемого источника углерода. При использовании C₂H₂ в качестве источника углерода с высоким выходом образуются ОУНТ с хорошо графитизированной структурой и малым диаметром (0.8–2.5 нм). Однако, большая часть ОУНТ образуется в виде пучков [61]. Применение C₂H₅OH в качестве источника углерода и катализатора Fe-Mo/MgO (Fe:Mo = 8.5:1.5 мол.%) приводит к уменьшению частиц катализатора, обеспечивающих синтез индивидуальных, равномерно распределенных на носителе ОУНТ [60]. Использование CH₄ также приводит к эффективному росту индивидуальных ОУНТ с низкой плотностью дефектов и узким распределением диаметров [63]. Это достигается за счет повышения удельной площади поверхности носителя, что улучшает активность катализатора Fe-Mo/MgO катализатора. Роль Мо можно описать «экранирующим эффектом», препятствующим агломерации основного металла. Было замечено, что более высокое содержание Мо для катализатора Fe-Mo/MgO приводит к более высокому выходу и структурной идеальности УНТ. Авторы предполагают, что более высокое содержание Мо благотворно влияет на процесс ароматизации CH₄ и улучшает равномерное распределение и закрепление каталитических частиц Fe на материале носителя, что снижает агломерацию катализатора при температурах синтеза [64].

С другой стороны, показано, что по сравнению с катализатором, содержащим только Fe, биметаллический катализатор Fe-Mo не становится более селективным

в синтезе ОУНТ. Это указывает на то, что дегидроароматизация не является определяющим фактором в механизме роста УНТ, как это было предложено ранее [65].

Влияние различного соотношения металлов в катализаторе Fe-Mo на синтез УНТ было исследовано в ряде работ. Катализатор с минимальной концентрацией Fe обладает большей селективностью роста ОУНТ за счет образования фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ в процессе активации катализатора, которая приводит к формированию небольших металлических кластеров в процессе CCVD [52]. При повышенном содержании Fe образуются более крупные каталитические частицы на стадии восстановления катализатора, которые не являются активными в катализе ОУНТ, если не предотвратить их чрезмерное спекание [66]. На образование промежуточных фаз, необходимых для образования активных наночастиц катализатора Fe-Mo, оказывают влияние не только карбидообразующие металлы, но и используемый носитель. Так, например, синтез CCVD из CH_4 на катализаторе Fe-Mo/MgO приводит к увеличению числа стенок, уменьшению диаметра и повышению выхода УНТ за счет образования MgMoO_4 в процессе формирования каталитических частиц, дальнейшее восстановление которого способствует образованию более маленьких частиц Fe по сравнению с Fe/MgO катализатором [62].

Общепринятый механизм, который предложен для роста ОУНТ, заключается в разложении источника углерода до элементарного углерода на поверхности частицы катализатора, который запасается в ней, а затем, после достижения критической концентрации, выделяется с образованием УНТ [40]. Было установлено, что формирование карбидов металлов является важной особенностью этого механизма, а Mo не только снижает температуру плавления Fe, но и увеличивает растворимость углерода в наночастице катализатора Fe-Mo [67].

В 2008 году была опубликована работа по теоретическому моделированию взаимодействия углерода с катализатором Fe-Mo, где было показано, что как для частиц, обогащённых Fe (~ 80% или более), так и обогащённых Mo (~ 50% или более) присутствие углерода вызывает зарождение фазы Mo_2C , которая усиливает активность каталитической частицы за счет высвобождения свободного Fe. Добавление Mo к Fe в небольших концентрациях приводит к уменьшению размера частицы катализатора до ~ 0.52 нм [68].

Металлические наночастицы являются очень эффективными катализаторами, когда они находятся в псевдожидком состоянии, поэтому термодинамическое преимущество проявляется при рассмотрении парожидкостной модели (VLS), которая является наиболее вероятным механизмом роста УНТ [69]. Это может быть связано с увеличением объёмной диффузии углерода в этой фазе по сравнению с поверхностной или приповерхностной диффузией. Обычно, за исключением стабильных интерметаллидов, температура плавления сплава ниже температуры плавления отдельных компонентов. Это происходит, например, при добавлении небольших количеств Мо к Fe. Следовательно, для обеспечения высокого выхода и хорошей графитизации стенок нанотрубок нужно адаптировать состав частицы катализатора таким образом, чтобы линии жидкости фазовой диаграммы оказалась ниже температуры синтеза [69]. До сих пор из-за очень сложного взаимодействия между конкурирующими фазами поиск правильного состава катализатора является эмпирическим.

Молибден в определенной концентрации оказывает положительное влияние как на рост ОУНТ, так и МУНТ. Чесноков и соавторы сосредоточились на установлении роли молибдена в процессе роста МУНТ. Было показано, что допирование Fe/Al₂O₃ катализатора молибденом существенно изменяет его каталитические свойства в синтезе МУНТ. Максимум производительности катализатора достигается при увеличении концентрации Мо. Добавление молибдена в небольших концентрациях модифицирует свойства активных частиц металла из-за образования сплава Fe-Мо и повышается их дисперсность. Такая модификация приводит к уменьшению начальной скорости роста нанотрубок, но делает катализатор более стабильным и увеличивает выход МУНТ. При этом дальнейшее увеличение концентрации молибдена приводит к уменьшению выхода МУНТ, поскольку каталитически активные частицы Fe-Мо слишком сильно обогащаются молибденом. Кроме того, избыток молибдена приводит к образованию карбида Mo₂C, в котором часть атомов молибдена замещена атомами железа, что дезактивирует рост МУНТ [70].

По данным экспериментов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было предположено, что Fe-Мо/Al₂O₃ в отличие от Fe/Al₂O₃ при температуре синтеза 820°C остаётся в жидкой фазе на протяжении всего времени синтеза УНТ. Добавку ¹³СН₄ в обычный источник углерода использовали для контроля времени роста УНТ. Оказалось, что ¹³С не был обнаружен в УНТ, синтезированных на катализаторе

Fe/Al₂O₃, при введении ¹³CH₄ после 20 минут синтеза в отличие от УНТ, синтезированных на катализаторе Fe-Mo/Al₂O₃. Это может объясняться одновременным ростом ОУНТ и других углеродных sp²-структур, которые постепенно покрывают поверхность катализатора и дезактивируют его. Следовательно, добавление Мо замедляет затверждение частицы Fe и, таким образом, увеличивает время жизни катализатора для роста нанотрубок почти в 2 раза [66].

Исследование влияния добавки Мо в состав катализатора Fe/MgO или Fe/Al₂O₃ для синтеза УНТ с использованием этилена C₂H₄ в качестве источника углерода продемонстрировало, что добавление Мо усиливает взаимодействие металл-носитель за счёт эффекта закрепления Fe, что улучшает дисперсию металлических частиц. Катализатор Fe-Mo/MgO по сравнению с Fe/MgO, Fe/Al₂O₃, Fe-Mo/Al₂O₃ показал самый высокий выход УНТ. Полученные УНТ имели наименьший диаметр и узкое распределение по диаметрам. Таким образом, взаимодействие между Мо и MgO имеет принципиальное значение в синтезе УНТ [71].

Li и соавторы установили, что по сравнению с Mo/MgO и Ni/MgO биметаллический катализатор Ni-Mo/MgO ускоряет диффузию углерода в каталитических частицах и тем самым способствует росту УНТ с высоким выходом [72]. Авторами работы [51] было установлено, что Ni выступает в роли катализатора пиролиза источника углерода, в то время как Mo преобразуется в процессе роста в Mo₂C, который контролирует концентрацию углерода в частице катализатора. Таким образом было показано, что проникновение в объём катализатора и сегрегация углерода возможна благодаря образованию Mo₂C.

Сравнение литературных данных по эффективности биметаллических и монометаллических катализаторов на основе Fe, Ni и Co и их смеси с Mo в процессе роста МУНТ дало следующие результаты. Производительность катализаторов уменьшается в ряду Co-Mo>Fe-Mo>Ni-Mo>Mo>Fe>Ni>Co. Диаметр МУНТ, полученных на биметаллических катализаторах, меньше, чем с использованием монометаллических катализаторов. Диаметр МУНТ, полученных с использованием Fe-Mo катализатора, был самым большим. Таким образом, катализаторы Co-Mo, Fe-Mo и Ni-Mo наиболее подходят для синтеза МУНТ за счёт увеличения производительности материала и уменьшения диаметра МУНТ [73].

Многие группы ученых доказали, что добавление Мо вторым металлом к самому распространенному для синтеза УНТ катализатору Fe, позволяет увеличить выход УНТ

[74]. Несмотря на то, что детальный механизм влияния Mo на рост УНТ до сих пор не установлен, обнаружено, что Mo замедляет затвердевание каталитической частицы в сравнении с чистым Fe и, следовательно, увеличивает время жизни катализатора [66].

Приведенные выше данные объясняют, почему биметаллические катализаторы так популярны в синтезе УНТ. Благодаря синергизму свойств металлов повышается селективность по отношению к определенному виду углерода, активность, термическая стабильность и понижается зауглероживание катализатора, что даёт возможность лучше регулировать диаметр и однородность УНТ. Использование Mo в качестве промотора позволяет уменьшить диаметр УНТ, повысить производительность катализатора и снизить количество углеродных примесей в CCVD-синтезе.

Синергизм Mo с переходными металлами можно представить следующим образом. Mo предотвращает спекание активного металла и одновременно образуется карбид, выступающий в качестве поглотителя атомов углерода и контролирующей скорость подачи углерода в объем катализатора. Добавление Mo значительно влияет на структуру нанотрубок по сравнению с монометаллическими катализаторами, позволяя варьировать число углеродных слоёв в стенках нанотрубок, степень их графитизации, распределение по внешнему диаметру и выход желаемого продукта.

1.7. Кластерные металлсодержащие молекулы в синтезе УНТ

Сегодня основной задачей исследователей является синтез однородных УНТ или УНТ с заданной структурой [75]. Решение этой задачи важно с точки зрения целенаправленного применения УНТ как в конкретных областях производства, так и с фундаментальной точки зрения. Идентичность структуры УНТ напрямую влияет на электрические, оптические, термические, механические и магнитные свойства образца УНТ. CCVD-синтез является наиболее предпочтительным процессом для решения данной задачи. Очевидно, что основное влияние на структуру оказывает выбор катализатора [28]. Полимолибдаты, обладающие дискретной структурой, включающие в свой состав Mo и каталитически активный металл (Fe, Ni или Co), представляют интерес для CCVD-синтеза УНТ.

Кластеры Кеплератного типа [76–78] оказались наиболее востребованы в синтезе УНТ. Размер каждой молекулы Кеплерата составляет около 3 нм [79, 80]. Таким образом, предполагается, что одна молекула кластера может быть зародышем одной нанотрубки. Синтез ОУНТ на кремниевой подложке с использованием кластерных молекул

$[H_xPMo_{12}O_{40} \subset H_4Mo^{VI}_{72}Fe^{III}_{30}(CH_3COO)_{15}O_{254}(H_2O)_{98}] \cdot 60H_2O$ в качестве предшественника каталитических наночастиц впервые был проведён Ап и соавторами в 2002 году [81]. Синтез проводился в атмосфере CH_4/H_2 при $900^\circ C$ с предварительным разложением при $700^\circ C$ на воздухе и восстановлением катализатора при $900^\circ C$ в атмосфере H_2 . Однако, выход ОУНТ оказался весьма незначительным и распределение по диаметру варьировалось от 0.7 до 2.6 нм, т.е. шире, чем ожидалось. Известно, что нанокластеры легко агломерируются при выпаривании растворителя [82]. Собственно, этим фактом и оперировали авторы. Для уменьшения ширины распределения диаметров ОУНТ была предпринята попытка ограничить агрегацию кластерных молекул, модифицируя поверхность подложки SiO_2 3-аминопропилтриэтоксисиланом. В результате удалось сократить распределение по диаметру ОУНТ до 0.7–1.5 нм. Основываясь на радиусах атомов Fe и Mo можно оценить размер каталитических нанокластеров, получаемых при разложении $[H_xPMo_{12}O_{40} \subset H_4Mo^{VI}_{72}Fe^{III}_{30}(CH_3COO)_{15}O_{254}(H_2O)_{98}] \cdot 60H_2O$, который должен составлять ~1.3 нм. Этот размер согласуется с диаметрами полученных ОУНТ. Исследовательская группа Ап продолжила работу с нанокластером $[H_xPMo_{12}O_{40} \subset H_4Mo^{VI}_{72}Fe^{III}_{30}(CH_3COO)_{15}O_{254}(H_2O)_{98}] \cdot 60H_2O$, и в 2004 году была опубликована новая работа, в которой кластер наносился на кремниевые подложки методом «печати» [83]. Синтез в атмосфере CO/H_2 при $900^\circ C$ привел к формированию очень длинных ОУНТ (до 3.5 мкм) диаметром 0.7–2 нм с низким выходом, не позволяющим использовать ОУНТ без подложки.

В работе 2006 года [84] для синтеза ОУНТ был использован другой кластер – $[H_xPMo_{12}O_{40} \subset H_4Mo_{72}Fe_{30}(O_2CMe)_{15}O_{254}(H_2O)_{98}]$ (FeMoC). Сначала был получен кластер (FeMoC) с примесью Кеплератного ядра $[H_4Mo_{72}Fe_{30}(O_2CMe)_{15}O_{254}(H_2O)_{98}]$ без оболочки Кеггина. Для изоляции кластера использовали экстракцию методом Сокслета с помощью этилового спирта. Вследствие замещения молекул этанола (EtOH) на молекулы H_2O был получен кластер FeMoC-EtOH. Как показали эксперименты, сам по себе кластер FeMoC практически не катализирует образование ОУНТ. Удалось обнаружить лишь одну ОУНТ на поверхности носителя площадью $2000 \mu m^2$. Однако, при использовании $[Fe_3O(O_2CMe)_6(EtOH)_3]$ были синтезированы ОУНТ, покрывающие площадь $25 \mu m^2$ в количестве 2–4 шт. Авторы предполагают, что агломерация кластеров ведёт к увеличению размера зародышей, неспособных катализировать рост УНТ. Для проверки представленной идеи авторы провели замещение EtOH на пиразин (pyz)

с получением кластера FeMoC-pyz. Оказалось, что на агломерацию кластеров влияет соотношение FeMoC и pyz, оптимальное значение составило 1:25. Выход ОУНТ удалось значительно увеличить, примерно в 500 раз, по сравнению с использованием FeMoC-EtOH. Используя различные модификации FeMoC были получены ОУНТ диаметром от 1 нм до 1.8 нм.

В том же 2006 году Эдгар и соавторы использовали для синтеза различные кластеры Мюллера [Mo₁₇₆], [Mo₁₅₄], [Mo₁₃₂], [Mo₈₄Fe₃₀], [Mo₇₂Fe₃₀], [Mo₇₈Fe₂₄] и [Fe₆Mo₅₇] [85]. Кластеры наносили на Al₂O₃, MgO и SiO₂. Синтезы проводили в атмосфере CH₄ при 900°C или 1000°C. Кластеры, содержащие только Mo, не являются эффективным в синтезе УНТ. С помощью ПЭМ было обнаружено лишь 3 нанотрубки. Использование кластеров, содержащих одновременно Fe и Mo привело к получению ОУНТ с более высоким выходом по сравнению с монометаллическими кластерами. Было отмечено, что носитель влияет на синтез УНТ, в частности, SiO₂ не приводит к образованию УНТ. Использование MgO или Al₂O₃ позволяет получать смесь МУНТ и ОУНТ с выходом 23%. В работе была установлена зависимость выхода УНТ и распределения по диаметру ОУНТ от температуры. С увеличением температуры синтеза от 900°C до 1000°C увеличивается выход УНТ и расширяется диапазон диаметров ОУНТ. При увеличении температуры возможно движение каталитических частиц по поверхности носителя, что приводит к увеличению диапазона диаметров УНТ. Другая причина этого может заключаться в испарении каталитических частиц при повышении температуры. На основании полученных данных авторы сделали вывод, что кислотность носителей оказывает значительное влияние на взаимодействие кластеров Мюллера с носителем. Так, Al₂O₃ обладает нейтральным рН, MgO – основным, а SiO₂ – кислотным, который не подходит для представленных катализаторов.

В 2008 году Jeon и соавторы использовали кластер [H_xPMo₁₂O₄₀H₄Mo^{VI}₇₂Fe^{III}₃₀(CH₃COO)₁₅O₂₅₄(H₂O)₉₈]·60H₂O для синтеза УНТ [86]. Раствор кластера в спирте наносили на кварцевую подложку ватным тампоном. Подложку с нанесённым кластером отжигали при температуре 500°C. Наночастицы, осаждённые на кварце, восстанавливали в токе Ar/H₂ при 750°C в течение 1 часа. По достижении температуры 880°C смесь газов Ar/H₂ пропускали через этиловый спирт в течение 30 минут. По данным АСМ диаметры УНТ составили от 1.2 нм до 2.6 нм.

В 2009 году Goss и соавторы использовали Кеплерат $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Fe}^{\text{III}}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O}))(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot 140\text{H}_2\text{O}$, сокращённо $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$, для синтеза УНТ [87]. CCVD-синтез проводили при 1010°C в атмосфере метана, предварительно восстановив катализатор в атмосфере водорода при 1010°C . В работе были использованы носители SiO_2/Si , Al_2O_3 , Mo и оксид молибдена. В результате осаждения Кеплерата на поверхность SiO_2/Si в процессе CCVD-синтеза образовались УНТ диаметром 2.8–5.5 нм. Авторы не обнаружили явной зависимости между размером каталитической частицы и диаметром ОУНТ. При использовании Mo и его оксида образование УНТ зафиксировано не было. С целью уменьшения распределения диаметров УНТ был использован Al_2O_3 для закрепления отдельных молекул Кеплерата в растворе, а в качестве подложки использовали оксид молибдена. По данным КРС-спектроскопии было установлено, что ОУНТ имеют диаметр 0.75–1.7 нм. Таким образом, было показано, что именно агломерированные молекулы кластеров служат зародышами роста УНТ, а не одиночные молекулы.

В 2013 году Peng и соавторы вновь использовали кластер $[\text{H}_x\text{-PMo}_{12}\text{O}_4\text{C-H}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Fe}^{\text{III}}_{30}(\text{CH}_3\text{COO})_{15}\text{O}_{254}(\text{H}_2\text{O})_{98}] \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ в этот раз для синтеза ориентированных ОУНТ [88]. Молекулы кластера были растворены в смеси 80% этилового спирта и 20% воды. Кварцевая подложка опускалась в раствор и высушивалась. После чего, подложка с нанесённым катализатором отжигалась при температуре $900\text{--}970^\circ\text{C}$ в токе H_2 , а затем H_2 барботировали через этиловый спирт в течение 15 минут для синтеза ОУНТ. Было установлено, что при увеличении температуры до 940°C наблюдается значительное увеличение плотности УНТ на подложке и незначительное уменьшение при 970°C . По данным статистической обработки АСМ при увеличении температуры наблюдалось увеличение диаметров УНТ от 0.76 ± 0.16 нм при 900°C до 1.53 ± 0.55 нм при 970°C . По данным анализа РФЭС, способ предварительной подготовки катализатора изменяет конечное соотношение $\text{Fe}:\text{Mo}$. Соотношение металлов в исходном кластере составляет 1:1.14. Отжиг при 700°C с последующим восстановлением в атмосфере H_2 при 920°C приводит к соотношению 1:0.42, в то время как, восстановление в атмосфере H_2 при постепенном нагреве от комнатной температуры до 920°C даёт соотношение 1:1.25. Такой результат предполагает испарение MoO_3 при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$. УНТ с самым узким распределением по диаметрам были получены при восстановлении кластера от комнатной температуры до 920°C . Такой

результат предполагает, что предварительный отжиг при 700°C способствует движению металлических частиц по подложке и их агломерации. Этим методом, по данным статистической обработки АСМ изображений, были получены металлические частицы наибольшего размера 4.41 ± 1.49 нм. Таким образом, размер каталитических частиц полностью коррелирует с диаметром синтезированных ОУНТ. Авторы сделали вывод, что кластерные молекулы являются перспективными катализаторами для контролируемого синтеза ОУНТ с однородным распределением по диаметру.

Результатом развития синтеза УНТ с применением кластерных молекул стала статья в журнале Nature, опубликованная в 2014 году Yang и соавторами [89]. В качестве источника катализатора использовали кластер $\text{Na}_{15}[\text{Na}_3\text{C}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}_6\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или, сокращённо, $\{\text{W}_{39}\text{Co}_6\text{O}_x\}$. Молекулы кластера, нанесённые на подложку SiO_2/Si , предварительно отжигались на воздухе и были использованы для синтеза ОУНТ из этанола при температуре 1030°C. В результате CCVD-синтеза были получены ОУНТ со средним диаметром 1.24 нм. 92% ОУНТ обладали хиральностью (12,6). Биметаллические частицы W_6Co_7 , полученные путём разложения кластера при 1030°C, служили катализатором роста ОУНТ. С помощью ПЭМ изображений высокого разрешения было установлено, что именно плоскость (0012) сплава W_6Co_7 катализирует ОУНТ хиральностью (12,6). Теоретическое моделирование подтвердило полученные результаты.

В 2015 году Yang и соавторы продолжили работу по синтезу ОУНТ с определённой хиральностью с использованием кластера $\text{Na}_{15}[\text{Na}_3\text{C}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}_6\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [90]. Авторы установили, что температура разложения кластера влияет на количество определённых плоскостей по данным РФА. Так, по данным ПЭМ расстояние в проекции частиц W_6Co_7 , полученных разложением кластера при 1050°C, составило 0.208 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию для грани (116). Результаты моделирования показали, что грань (116) может выступать в качестве темплата для инициирования роста ОУНТ хиральности (16,0). Действительно, в результате CCVD-синтеза при 1050°C было получено 80% ОУНТ с этой хиральностью. Таким образом, структура катализатора оказывает значительное влияние на синтез УНТ с заданной хиральностью, однако, для достижения желаемого результата необходимо правильно подобрать параметры CCVD-синтеза.

Так, если использовать параметры синтеза из предыдущей работы, будут доминировать ОУНТ с хиральностью (12,6). Также показано, что увеличение скорости потока H_2 приводит к повышению селективности синтеза (16,0) ОУНТ.

В 2017 году Yang и соавторы разработали методику синтеза ОУНТ хиральности (14,4) с селективностью 97% [91]. В этой работе проводили разложение кластера $\text{Na}_{15}[\text{Na}_3\text{C}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}_6\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48})_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 1050°C в присутствии $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. В таких условиях увеличивается отношение плоскостей (1010)/(116) в W_6Co_7 . Так как плоскость (1010) имеет плотность атомов выше, чем (116), то добавление H_2O способствует образованию плоскостей (1010). Теоретическое моделирование подтверждает, что плоскость (1010) может быть структурным темплатом для роста (14,4) ОУНТ.

В 2018 году Esquenazi и Barron провели ТГА исследование кластера $\text{H}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{C}\text{H}_4\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}(\text{O}_2\text{CMe})_{15}\text{O}_{254}(\text{H}_2\text{O})_{98-y}(\text{EtOH})_y$, сокращённо FeMoC, для понимания процесса образования каталитических частиц и осуществления синтеза УНТ при низких температурах [92]. По данным ТГА, проведённого до 1000°C в атмосфере 5% H_2/Ar и 10% H_2/Ar , процесс образования частиц Fe-Mo заканчивается при 840°C и 680°C , соответственно. При температуре 500°C образуются MoO_2 , Fe_3O_4 , и $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Fe_3O_4 восстанавливается до Fe при температуре 670°C , в то время как MoO_3 не восстанавливается вплоть до 950°C . В результате термической обработки кластера при 925°C в атмосфере H_2/Ar удалось синтезировать УНТ из EtOH при 600°C .

Начиная с 2002 года по настоящее время кластерные молекулы являются востребованными и перспективными объектами для создания каталитических частиц роста УНТ. Главным преимуществом таких объектов является структурно заданный состав и размер молекул, что позволяет синтезировать однородные УНТ. Yang и соавторам удалось синтезировать ОУНТ с хиральностью (12,6), (14,4), (16,0) с селективностью 92%, 97% и 80%, что является лучшими показателями в мировой литературе. Однако, только Yang и соавторы установили состав каталитических частиц, образующиеся путём термической активации кластера. Отметим, что в данных работах не было получено УНТ свободных от носителя в количествах, необходимых для исследования их свойств.

1.7.1 Используемые в работе полимолибдаты

Структура полимолибдатов никеля $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$ и кобальта $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$ изображена на Рис. 1. Ядро полимолибдата $\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_{12}\}$ представлено в виде полиэдров. Оно состоит из 12 октаэдров MoO_6 ,

связанных между собой общих ребром, и окружено 4 атомами Ni, находящимися в октаэдрическом окружении.

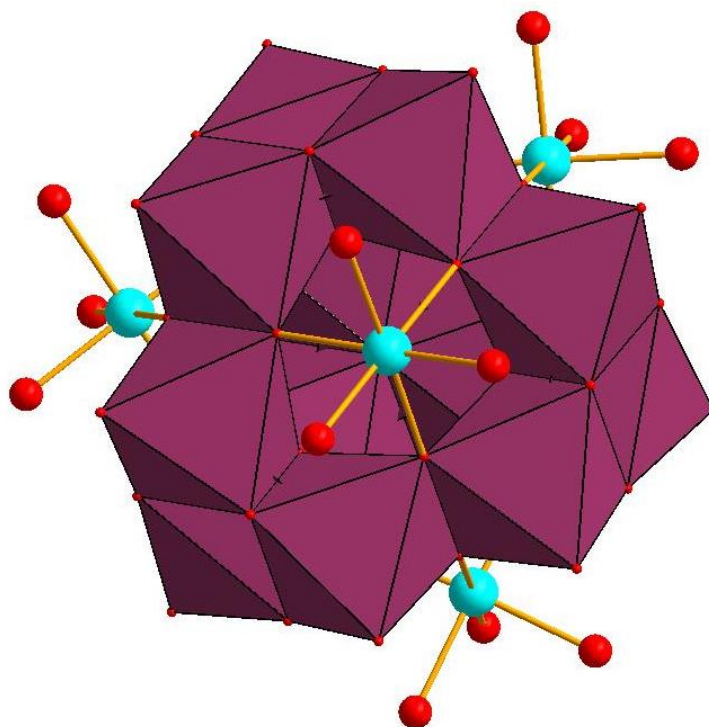


Рис. 1. Строение полимолибдатов $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$ и $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$, представленное в виде структуры из полиэдров, составляющих ядро $\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_{12}\}$, и окружающих его групп $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3$. Структура построена с использованием кристаллографических данных, размещённых в свободном доступе в файле *ic0005285.cif*.

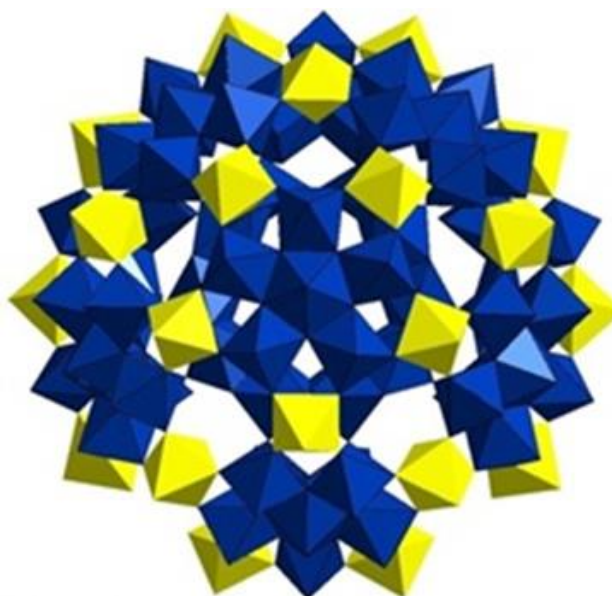


Рис. 2. Строение полимолибдата железа $[\text{H}_4\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{CH}_3\text{COO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{87}]$ в виде структуры из полиэдров. Структура построена с использованием кристаллографических данных, размещённых в свободном доступе в «Кембриджской кристаллографической базе данных» в файле *CCDC-138290*.

Кластер $[\text{H}_4\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{CH}_3\text{COO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{87}]$ содержит двенадцать пентагональных фрагментов типа $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$, т.е. $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}\}$ с центральной бипирамидальной группой MoO_7 , которая связана с пятью октаэдрами

MoO₆. Такие пентагональные фрагменты соединены полиэдрическими спейсерами Fe^{III}. Каждый полиэдр Fe связан с двумя октаэдрами MoO₆ от двух соседних пентагонов, при этом размер его металлического каркаса составляет порядка 2,5 нм (Рис. 2).

1.8. Синтез CN_x-нанотрубок на катализаторах, содержащих Mo

Допирование гетероатомом интересно с точки зрения изменения физических, химических и электронных свойств углеродных материалов [93]. Идеальным выбором для допирования углерода является азот с пятью валентными электронами и атомным радиусом близким к углеродному [94]. Допирование азотом приводит к модификации электронной структуры, химическому активированию поверхности и изменению растворимости, а также к улучшению электро- и теплопроводности УНТ [95, 96], оказывая влияние на их применение в восстановлении кислорода [97], хранении энергии [98], обнаружении газов [99] и биологических объектов [100].

Азотсодержащие МУНТ обладают морфологией, значительно отличающейся от недопированных МУНТ. Можно выделить две наиболее распространённые структуры: «бамбукообразная» и «ёлочка» или «рыбья кость». «Бамбукообразная» структура представляет собой регулярно распределённые перегородки внутренних стенок. В структуре «ёлочка» или «рыбья кость» слои расположены под углом к оси УНТ. Нанотрубки, допированные азотом, менее стабильны, чем УНТ, легче разрушаются под электронным пучком в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) и окисляются при более низких температурах.

Как было описано выше, азот может встраиваться в структуру УНТ в различных химических формах. Помимо пиридиновой, пиррольной и графитоподобной форм, азот может быть представлен также в виде цианидной формы (тройная связь азота с углеродом). Азот, связанный с кислородом называют окисленной формой азота. В дополнение к этому, азот может находиться в молекулярной форме в полости УНТ [101]. Было показано, что графитоподобная форма азота приводит к дополнительным подуровням в незанятых состояниях вблизи уровня Ферми, в то время как пиридиновая форма азота нарушает существующие подуровни. Эти результаты демонстрируют, что электрические свойства УНТ можно модифицировать, контролируя концентрацию различных форм инкорпорированного азота [102]. Увеличение каталитической активности азотсодержащих УНТ наблюдается при более высокой концентрации пиридиновой формы азота в реакции конденсации Кнёвенагеля [103].

Можно заключить, что свойства азотсодержащих УНТ зависят от их структуры, и с помощью изменения параметров синтеза возможно создать желаемую структуру. Введение азота в структуру УНТ обычно достигается при одностадийном синтезе путём разбавления или замещения углеводорода азотсодержащим соединением. Такие параметры синтеза, как температура, источник азота и углерода, скорости потоков газов, катализатор, могут повлиять на различные характеристики азотсодержащих УНТ, а именно на морфологию, размеры (диаметр и длина), дефектность, формы азота, термическую стабильность.

В предыдущем разделе мы проанализировали, что использование катализаторов из металлических сплавов, таких как Fe-Mo, Co-Mo и Ni-Mo, улучшает рост УНТ, поскольку активность катализатора значительно усиливается за счёт синергетического эффекта обоих металлов. В отличие от УНТ, внимание синтезу азотсодержащих УНТ с использованием биметаллических катализаторов, содержащих Mo, уделяется значительно меньше, но есть ряд работ посвящённых различным бинарным катализаторам в синтезе азотсодержащих УНТ [104,105]. В процессе роста азотсодержащих УНТ диффузия азота внутрь частиц катализатора играет важную роль [106]. Исследования в этой области актуальны для понимания влияния состава катализатора на допирование азотом УНТ.

Одна из первых работ в этой области была проведена с использованием Co-Mo катализатора, где было показано, что в результате пиролиза ацетонитрила образуются МУНТ с содержанием азота 2 ат.%. Полученные таким образом МУНТ обладали бамбукообразной структурой с узким распределением по внешним диаметрам 8–13 нм. По данным РФЭС N 1s спектров азот находился в графитоподобной (основной) форме и в виде sp^3 -гибридизованного атома с изолированными электронными одиночными парами (схоже с β -Si₃N₄) [107]. В результате разложения смеси газов CH₄/H₂/NH₃ при 1000°C над катализатором Co_xMg_{1-x}MoO₄ были получены азотсодержащие МУНТ бамбукообразной структуры и со средним значением распределения по внешнему диаметру 25 нм. При увеличении скорости потока NH₃ увеличивалось общее содержание азота от 0.6 ат.% до 3.2 ат.%, а количество преобладающей формы азота – графитоподобной, уменьшалось, в то время как доля пиридиновой формы и молекулярного азота увеличивалась. Было показано, что выход азотсодержащих МУНТ значительно возрастает при применении катализатора Co_xMg_{1-x}MoO₄ по сравнению с Co/MgO и MgMoO₄ [108].

При использовании $\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{13}\text{O}$ катализатора были синтезированы азотсодержащие ДУНТ пиролизом $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{NH}_3$ и $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{пиридин}$ при 950°C . Азот (~1 ат.%) вошёл в структуру ДУНТ в графитоподобной и пиридиновой формах в соотношении 1:1 при использовании NH_3 и с подавляющим преобладанием пиридиновой формы при использовании пиридина [109]. Азотсодержащие МУНТ бамбукообразной структуры и диаметром от 12 нм до 45 нм были получены пиролизом анилина при 800°C с использованием катализатора $\text{Fe-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При этом азот вошёл в виде четырёх форм: преобладающей пиридиновой, в одинаковом соотношении пиррольной и графитоподобной форм и наименьшей по содержанию окисленной, в итоге, общее содержание азота составило ~4.2 % [110]. Применение $\text{Fe-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в синтезе азотсодержащих МУНТ из анилина и NH_3 обеспечило встраивание 4.5 ат.% азота в пиридиновой и графитоподобной формах в соотношении 1:2 [111]. Было показано, что увеличение доли анилина в смеси с ксилолом даёт увеличение как общего содержания азота, так и пиридиновой и графитоподобной форм при использовании Fe-Mo катализатора [112]. С помощью Fe-Mo катализатора можно варьировать количество встроенного азота от 1.7 ат.% до 2.5 ат.% путём изменения соотношения CH_4/NH_3 от 9:1 до 5:1, соответственно [113]. Методом аэрозольного CCVD были получены азотсодержащие УНТ на кремниевой подложке, покрытой слоем SiO_2 с нанесёнными на неё Fe и Mo . Диаметр азотсодержащих УНТ составил ~20 нм. В сравнении с Fe катализатором длина нанотрубок увеличилась до 190 мкм, что может быть связано с повышением активности катализатора путём добавления Mo и понижением температуры плавления катализатора. Уменьшение диаметра и сужение распределения диаметров было связано с образованием сплава Fe-Mo , что привело к образованию небольших и равномерно распределённых металлических кластеров за счёт стабилизирующего действия Mo . При добавлении Mo к Fe катализатору общее содержание азота увеличилось от 1.3 ат.% до 1.7 ат.%, при этом соотношение пиридиновой и графитоподобной форм азота изменилось от 2:1 до 1:1. Авторы предположили, что добавление Mo к Fe катализатору изменяет форму каталитической частицы с конусообразной на стержневую, что приводит к уменьшению диаметра УНТ [114].

Таким образом, можно полагать, что размер и состав биметаллического катализатора влияют на диаметр и скорость роста азотсодержащих УНТ, а также концентрацию азота в них.

1.9. Применение УНТ и CN_x -нанотрубок для получения энергии

Использование устройств с высокой плотностью энергии позволяет запасти максимальное количество энергии в заданной массе или объёме материала устройства. Устройства с высокой плотностью мощности обладают высокими токами разрядки. Таким образом, типичные батарейки превосходят типичные конденсаторы с точки зрения плотности энергии, но они хуже по плотности мощности. И наоборот, конденсаторы имеют гораздо более высокую плотность мощности, чем батарейки, и могут обеспечивать гораздо больший ток. В итоге, обычные конденсаторы или батарейки не могут обеспечить высокую плотность энергии и высокую плотность мощности одновременно. В связи с этим создание новых устройств, запаасающих энергию, с высокими характеристиками по плотности энергии и плотности мощности, является актуальной задачей современности. Суперконденсаторы, являются наилучшими кандидатами для удовлетворения этих требований, поскольку обладают плотностью мощности намного выше, чем обычные батарейки, при этом имеют гораздо более высокую плотность энергии, чем обычные конденсаторы. Типичный суперконденсатор демонстрирует значения плотности энергии 5–10 Вт·ч/кг, что значительно выше, чем у обычных конденсаторов, но всё ещё существенно ниже, чем у обычных батареек. Батарейки обладают значениями плотностей энергии около 20–35 Вт·ч/кг для свинцово-кислотной батареи, 40–100 Вт·ч/кг для никель-гидридной батареи и 120–170 Вт·ч/кг для литий-ионных элементов. Поэтому наиболее важным вопросом для исследования суперконденсаторов является повышение плотности энергии.

Различные формы углерода, благодаря их доступности, являются наиболее перспективными и удобными для использования в качестве электродных материалов. Накопление электрической энергии в электрохимических конденсаторах происходит за счёт образования двойного электрического слоя на поверхности электродов и процессов поверхностного окисления/восстановления. Ёмкость, связанная с первым механизмом, называется электрической двойнослойной ёмкостью, со вторым – псевдоёмкостью.

Активированные угли получили особое распространение по сравнению с другими углеродными материалами, поскольку они имеют высокие площади поверхности наряду с контролируемыми размерами пор. ОУНТ, МУНТ, графен демонстрируют высокие показатели электрической двойнослойной ёмкости. Комбинация наноструктурированных материалов в гибридных системах часто позволяет синергически

улучшать свойства отдельных компонентов, что важно для многих практических областей и особенно для электрохимического производства энергии [115], где электроды должны обладать высокой площадью поверхности, доступной для ионов электролита, хорошей смачиваемостью и электропроводностью. Углерод является традиционным материалом для электрохимических применений благодаря его механической и химической стабильности, малой массе, а также возможности изменения свойств в зависимости от морфологии и организации химической связи [116]. Пористые графитовые материалы, такие как активированный уголь, могут иметь удельную площадь поверхности, превышающую $3000 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ [117], но в этом случае они теряют плотность упаковки и проводимость. Типичные значения площади поверхности варьируются от 120 до $500 \text{ м}^2/\text{г}$ со значениями удельных ёмкостей от 2 до 500 Ф/г при использовании УНТ в качестве материала электрода [118]. Последние характеристики могут быть улучшены за счет включения УНТ или углеродных волокон в состав электродного материала [119, 120]. Обычная процедура заключается в механическом смешивании компонентов, которые были предварительно изготовлены отдельно различными способами. Электрохимические испытания показали, что существует оптимальное соотношение между компонентами, которое зависит от их фактических структур [121–124]. Другая, менее распространенная стратегия состоит в получении УНТ методом каталитического химического осаждения из газовой фазы (CCVD) над наночастицами катализатора, предварительно осажденными на графитовых поверхностях [125–128].

Синтез двух морфологически различных углеродных наноматериалов в одном синтезе представляется наиболее практичным для образования гибридного наноматериала. Это уменьшает количество этапов производства и может обеспечить естественную и более однородную взаимосвязь компонентов. Существует только несколько работ, посвященных одноэтапному образованию пористый углерод/УНТ гибридного материала для создания структур хранения энергии. Lei и соавторы опубликовали данные о CCVD-синтезе азот-допированного упорядоченного мезопористого углерода и МУНТ с использованием матрицы SBA-15 с диоксидом кремния, пропитанной нитратом железа [129]. Электрохимические испытания полученных материалов в электролите 6М KOH показали значительное уменьшение межфазного контактного сопротивления электрода с введением МУНТ. Luo и соавторы приготовили иерархический пористый углерод/МУНТ гибридный материал путём карбонизации смеси

фенольной смолы и гидроксида никеля в атмосфере водорода [130]. Гибрид показал улучшенную устойчивость к циклированию в литий-серных батареях по сравнению с электродом, изготовленным только из пористого углерода.

Оксид магния (MgO) является подходящим носителем для синтеза гибридных материалов пористый углерод/УНТ, благодаря его высокой площади поверхности, химической и термической стабильности в условиях роста и лёгкому удалению из углеродных продуктов с использованием разбавленного водного раствора соляной кислоты. Показано, что нанопористый углерод образуется вследствие карбонизации источника углерода на поверхности MgO [130]. Преимущества этого метода заключаются в том, что этапы стабилизации и активации углерода не нужны, также, как и контроль размера и объёма пор путём выбора используемых частиц MgO. Было показано, что при типичных условиях CCVD-синтеза УНТ, MgO в отсутствие катализатора покрывается несколькими графеноподобными слоями [131]. Так же возможен синтез нанографеновых структур или МУНТ за счёт изменения загрузки активного катализатора в системе Fe-Mo/MgO с использованием радиочастотного CCVD-синтеза [132].

Исследование различных графитовых материалов показывает, что включение атомов азота в графитовую сетку улучшает электрохимические свойства материала [133]. В настоящее время нет чёткого понимания вклада азота в электрохимическую ёмкость электродного материала. Считается, что азот повышает смачиваемость углеродного материала, что облегчает перенос электролита в микропорах [134]. С теоретической точки зрения азот изменяет распределение электронной плотности в графеновых слоях, что приводит к значительному увеличению ёмкости электродов [135]. Кроме того, считается, что различные формы азота могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях, внося дополнительный вклад в электрохимическую ёмкость. Такими реакциями могут быть взаимодействие пиридинового азота с протоном в кислой среде [136] (Рис. 3) или обмен гидроксильных групп между оксипиридиновой и пиридиновой формами в щелочной среде [137].

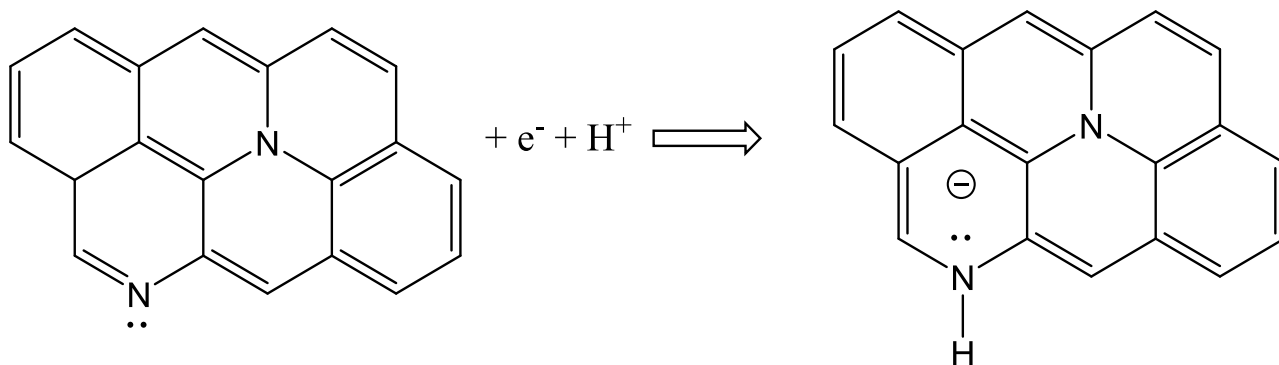


Рис. 3. Схема электрохимического превращения пиридиновой формы азота в кислотном электролите.

1.10. Заключение и постановка задачи

В литературном обзоре приведена информация о последних достижениях в синтезе УНТ и азотсодержащих УНТ с использованием биметаллических катализаторов, содержащих Mo. Несмотря на то, что накоплено большое количество информации о структуре УНТ в зависимости от используемого катализатора, однозначного мнения о роли Mo в синтезе УНТ в научном сообществе так и не сложилось. Анализ опубликованных данных показывает, что использование кластерных молекул, в состав которых входит одновременно Fe и Mo, в синтезе УНТ позволяет достичь значительных результатов в селективном синтезе ОУНТ определённой хиральности в отличие от использования стандартных катализаторов. С другой стороны, значительных успехов в масштабном синтезе МУНТ с такими соединениями пока не получено. Практически нет опубликованных данных о влиянии Fe-Mo, Co-Mo и Ni-Mo катализаторов на структуру и электрохимические свойства как УНТ, так и азотсодержащих УНТ, полученных в одинаковых условиях.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности использования ранее не опробованных полимолибдатов Co, Ni, Fe в качестве источников катализатора роста УНТ. Основные эксперименты проведены с использованием полимолибдатов, нанесённых на MgO. Проведены систематические исследования состава катализатора на структуру УНТ и состав CN_x-нанотрубок. Изучены свойства УНТ в химических источниках тока.

Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе перечислены реактивы, использованные для синтезов, описаны методики синтеза полимолибдатов, установки и технические аспекты синтеза УНТ, инструментальные методы исследования и аппаратура, применяемые для охарактеризования структуры синтезированных соединений и материалов, а также для измерения их фотовольтаических, автоэмиссионных и электрохимических характеристик.

2.1. Реактивы и материалы

Для синтеза полимолибдатов Co, Ni, Fe использовали следующие реактивы: $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (ЧДА), $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Ч), CH_3COONH_4 (ХЧ), CH_3COOH (ХЧ), $FeCl_3 \cdot H_2O$ (Ч), $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (ЧДА), HCl (ОСЧ), $NaCl$ (ХЧ), $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$ (Ч), $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$ (Ч). Для приготовления катализаторов полимолибдаты наносили на оксид магния MgO (Ч). Для проведения литиевой интеркаляции были использованы N-метилпирролидон, фторопласт-2, Li, $LiPF_6$. Для проведения электрохимических экспериментов в суперконденсаторах использовали Тефлон F-4D и H_2SO_4 (1M). Для синтеза УНТ использовали газы Ar (99.998 об.%), этилен (99.9 об.%), метан (99.999 об.%), водород (99.999 об.%), азот (99.995 об.%), а также органические жидкие вещества ацетонитрил (ЧДА), толуол (ОСЧ), циклогексан (ОСЧ), этиловый спирт (95%) и ацетон (Ч). В качестве подложек для синтеза УНТ аэрозольным CCVD-методом использовали кремниевые пластины (10×10 мм²) толщиной 0.5 мм марки КЭФ-4,5 с удельным сопротивлением 2-7 Ом/см, полученные путём разрезания пластины монокристаллического n-допированного кремния ориентацией [100].

2.2. Инструментальные методы исследования

Определение количественного содержания переходных металлов Fe, Ni, Co и Mo в катализаторах проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на спектрометре фирмы «Thermo Scientific» iCAP-6500 сотрудниками аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Термическое разложение образцов изучали с использованием термовесов TG-209 F1 Iris® (NETZSCH) в атмосфере O_2 (10 мл/мин)/Ar (40 мл/мин) со скоростью нагрева 10°C/мин. Навеска образцов составляла ~10–20 мг. Анализ был выполнен в лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН.

Рентгенодифракционные измерения выполнены в лаборатории химии редких платиновых металлов ИХХ СО РАН на приборе DRON-SIEFERT-RM4 (Cu K α -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, сцинтилляционный детектор с амплитудной дискриминацией). Образец готовился нанесением спиртовой суспензии на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона использовался образец поликристаллического кремния ($\alpha = 5.4309 \text{ \AA}$), приготовленный аналогичным образом. Регистрация дифрактограмм проводилась в пошаговом режиме в диапазоне углов 2θ от 10° до 90° .

Электронно-микроскопические исследования образцов УНТ и катализаторов проводились методом ПЭМ на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Химический состав образцов определяли методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на спектрометре EDX RTEM (EDAX, Япония), установленном на просвечивающем электронном микроскопе. Часть микрофотографий CN $_x$ была получена на микроскопе FEI Tecnai-F20 в CIRIMAT, г. Тулуза, Франция. Приготовленная взвесь образцов в изопропиловом спирте распылялась на углеродную подложку, закрепленную на медной сетке. Методом РЭМ была исследована поверхность образцов УНТ на приборе Hitachi S-3400N в Институте горного дела СО РАН. Образцы наносились на углеродный скотч, закреплённый на медной подложке.

Эксперименты по адсорбции/десорбции азота на поверхности образца проводились при 77 K на приборе «Сорботметр – 3.1». Обычная навеска измеряемого образца составляла 10-15 мг. Общая площадь поверхности была рассчитана методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) на основе данных изотерм адсорбции.

ИК-спектры были получены на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в лаборатории спектроскопии неорганических соединений ИХХ СО РАН. Образцы массой 1–2 мг готовили прессованием таблеток с KBr для съёмки на просвет.

Измерения спектров КРС проводились в лаборатории спектроскопии неорганических соединений ИХХ СО РАН. Спектры были получены на спектрометре “Triplemate” (модель SPEX) с многоканальным детектором при возбуждении фотонами с длиной волны $\lambda = 488 \text{ нм}$ (Ag $^+$ ионный лазер), мощность излучения в пятне диаметром 1 мкм на поверхности образцов составляла порядка 60 мВт. Кроме того, измерения проводились на спектрометре «LabRAM HR Evolution» HORIBA при возбуждении фотонами

с длиной волны $\lambda = 633$ нм (He-Ne⁺ ионный лазер), мощность излучения в пятне диаметром 2 мкм на поверхности образцов составляла порядка 1 мВт. Полученные спектры дополнительно обрабатывались путём вычитания линейного люминесцентного фона (при необходимости) и последующей нормировки.

РФЭС и NEXAFS спектры получены на оборудовании Российско-Германского канала Берлинского центра синхротронного излучения (BESSY II). Порошкообразные образцы наносились на шероховатую поверхность медной подложки 5×5 мм², которая закреплялась на держателе в измерительной камере. Угол падения рентгеновского излучения на образец составлял 60°. Степень монохроматичности падающего излучения была около 0.1 эВ. NEXAFS спектры записывались путем регистрации полного квантового выхода электронов при фотоэффекте. Для измерения нормировочного спектра падающего излучения регистрировался электрический сигнал с золотой сетки, расположенной до образца. Атомное содержание элементов в образцах определялось из обзорных РФЭС спектров, измеренных при энергии 830 эВ, путём интегрирования пиков и с учетом сечения фотоионизации элемента. Для определения химического состояния атомов вычитался общий фон, пик каждого из элементов разлагали на составляющие его компоненты путём аппроксимации внутренних линий с использованием смешанной модели Лоренца-Гаусса в программе CasaXPS.

2.3. Получение катализаторов

2.3.1. Синтез полимолибдатов Co, Ni и Fe

Полимолибдаты Co и Ni были синтезированы, используя процедуру, описанную в [138]. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.36 г) и $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11.25 г), где M – Co или Ni, растворяли в смеси воды (250 мл) и уксусной кислоты (40 мл). В раствор добавляли $\text{N}_2\text{H}_4\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (0.62 г) и перемешивали в течение 10 минут. Полученный раствор нагревали в колбе Эрленмейера на масляной бане в течение 3 дней при температуре 65°C. Осадок отфильтровывали и несколько раз промывали дистиллированной водой. Полученные кристаллы, содержащие Co или Ni, имели светлый оливково-коричневый и коричнево-красный цвет, соответственно. Образование связей молибден-кислород, характерных для полимолибдатов, было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. В соответствии с данными работы [139] валентным колебаниям этих связей отвечает узкая полоса при ~ 960 см⁻¹ (Рис. 4). Полоса при ~ 1611 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям молекул H₂O, которые входят в состав кристаллов. Спектры

полимолибдатов Ni и Co имеют одинаковый набор линий, что указывает на их изоструктурность. Далее для полученных соединений используется аббревиатура $\{\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}\}$ и $\{\text{Co}_4\text{Mo}_{12}\}$.

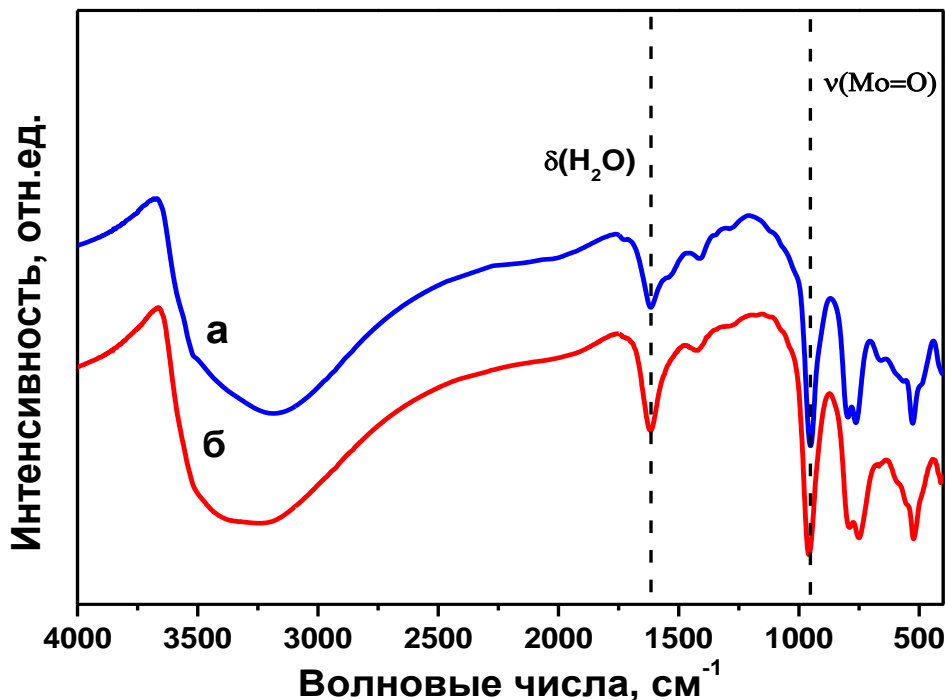


Рис. 4. ИК-спектры (а) $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$ и (б) $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$.

Полимолибдат железа (Кеплерат) состава $[\text{H}_4\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{CH}_3\text{COO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{87}]\cdot 80\text{H}_2\text{O}$, сокращённо $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$, был синтезирован согласно методике, описанной в работах [76,79,140]. К раствору $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.6 г.) и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (12.5 г) в воде (250 мл) добавляли $\text{N}_2\text{H}_4\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (0.8 г). После перемешивания раствора в течение 10 минут добавляли 50% раствор CH_3COOH (83 мл). Реакционный раствор хранился в открытой колбе Эрленмейера при комнатной температуре в течение 4 дней. После чего красно-коричневый осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре (Пор. 40), промывали этанолом и диэтиловым эфиром. Полученный осадок (вещество 1) высушивали на воздухе. К оранжево-красному раствору $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.1 г) и $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.1 г) в H_2O (75 мл) при перемешивании добавляли вещество 1. Полученную смесь перемешивали в колбе Эрленмейера в течение 24 часов. После подкисления HCl (1М, 1 мл) и добавления NaCl (2 г) реакционную смесь нагревали до температуры 90–95°C при перемешивании и фильтровали горячий раствор. Фильтрат золотого цвета охлаждали до комнатной температуры, при этом формировались жёлтые кристаллы (вещество 2) в течение 2–3 дней. Кристаллы собирали путём фильтрования на стеклянном фильтре

и дважды промывали небольшим количеством холодной воды для удаления NaCl и сушили на воздухе. К раствору вещества 2 (1 г) в воде (100 мл) добавляли NaCl (0.5 г) при перемешивании. pH раствора доводили до 2 путём добавления 1М HCl и оставляли раствор на 6 дней для кристаллизации. Жёлтые кристаллы фильтровали на стеклянном фильтре, промывали ледяной водой и сушили на воздухе. Благодаря высокой симметрии, молекула Кеплерата обладает характерным спектром КРС [80]. Спектр синтезированного соединения (Рис. 5) хорошо согласуется с литературными данными, что подтверждает образование Кеплерата.

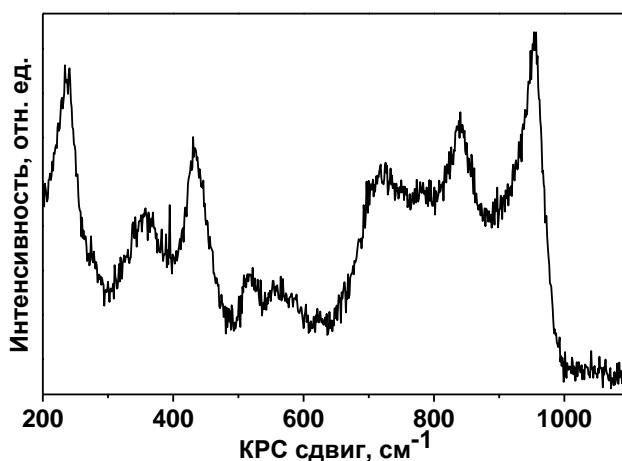


Рис. 5. Спектр КРС Кеплерата.

2.3.2. Нанесение полимолибдатов Co, Ni и Fe на MgO

Для распределения полимолибдатов $\{Ni_4Mo_{12}\}$, $\{Co_4Mo_{12}\}$ и $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$ на поверхности MgO смешивались водные суспензии кластерных молекул и MgO. Такой метод аналогичен методу пропитки за исключением использования суспензий вместо растворов. Таким образом, к суспензии полимолибдатов $\{Ni_4Mo_{12}\}$, $\{Co_4Mo_{12}\}$ (0.22 г) и $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$ (0.24 г) в воде (~50 мл) добавляли MgO (2 г). Данные количества веществ были рассчитаны на содержание Ni, Co или Fe в конечном продукте около 1 масс.%. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 60°C до полного испарения воды. В результате порошки, содержащие полимолибдаты Co, Ni и Fe, имели кремовый, оранжево-персиковый и светло-жёлтый цвета, соответственно. По данным АЭС анализа содержание Ni составило 0.7 ± 0.1 масс.%, Co – 0.4 ± 0.1 масс.%, Mo – 3.5 ± 0.5 масс.% и 2 ± 0.3 масс.%, соответственно. Были приготовлены три серии катализаторов с различным содержанием Fe: $\sim 0.5 \pm 0.1$ масс.%, 1.0 ± 0.2 масс.%, и 1.7 ± 0.3 масс.%, Mo – 2.2 ± 0.3 масс.%, 4.5 ± 0.7 масс.%, 7.6 ± 1.1 масс.%.

2.3.3. Синтез катализаторов

Нанесённые полимолибдаты на MgO разлагали при 700°C на воздухе в течение 10 минут. В результате образуются кислородсодержащие соединения металлов, распределённые по поверхности MgO. Такие системы далее будут обозначаться как $\{Co_4Mo_{12}\}/MgO$, $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$ и $\{Fe_{30}Mo_{72}\}/MgO$. В процессе восстановления этих систем в атмосфере H_2 при высоких температурах образуются катализаторы, которые далее обозначаются как Co-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO. Более подробно эти процессы описаны в разделе 3.1.1.

2.4. CCVD синтез УНТ

Синтез УНТ проводили или с использованием $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$, $\{Co_4Mo_{12}\}/MgO$, $\{Fe_{30}Mo_{72}\}/MgO$ в условиях постоянного или динамического температурного профиля или впрыском аэрозоля, содержащего полимолибдат, в горячую зону реактора.

2.4.1. Синтез УНТ и CN_x -нанотрубок при постоянной температуре

Синтез проводили в трубчатом горизонтальном реакторе, схема которого показана на Рис. 6. Корпус реактора представляет собой трубу из нержавеющей стали, внутрь которой вставляется кварцевая труба диаметром ~30 мм и длиной ~1 м. Реактор соединяется с картриджем из нержавеющей стали, имеющим технологические отверстия под устройства ввода или подачи реакционных газов (Ar , C_2H_4/CH_4 , H_2), а также под датчик, показывающий давление в реакторе. Сквозь блок подачи проходит подвижный манипулятор, позволяющий вводить катализатор в любой момент времени процесса CCVD. Откачивание объёма реактора с помощью форвакуумного насоса проводится через блок подачи. Вакуумная система необходима для удаления воздуха из объёма реактора и проверки его герметичности, в том числе для проведения синтеза при пониженном давлении. Трубчатая печь обеспечивает температуру в центральной зоне реактора (~10 см) в диапазоне от 100°C до 1200°C. Управление потоками газов осуществляется с помощью регуляторов расхода газа в диапазоне от 10 до 1500 мл/мин. Выход реактора соединяется с водяным затвором. Газообразные продукты реакции, образующиеся в процессе пиролиза углеводорода, поступают в систему вытяжной вентиляции.

Порошки $\{Co_4Mo_{12}\}/MgO$, $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$, и $\{Fe_{30}Mo_{72}\}/MgO$ равномерно распределялись по керамической лодочке и помещались в холодную зону реактора.

С помощью форвакуумного насоса объём реактора откачивали до остаточного давления 10^{-3} Торр, после чего заполняли водородом и нагревали до нужной температуры синтеза. Температуру синтеза варьировали от 600°C до 900°C с помощью терморегулятора РИФ 101. По достижении необходимой температуры керамическую лодочку с помощью манипулятора вводили в горячую зону реактора. В течение 10 мин реактор продували водородом со скоростью потока 150 мл/мин. При восстановлении водородом $\{\text{Co}_4\text{Mo}_{12}\}/\text{MgO}$, $\{\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}\}/\text{MgO}$, и $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}/\text{MgO}$ образуются биметаллические частицы, распределённые по поверхности MgO – катализаторы $\text{Co-Mo}/\text{MgO}$, $\text{Ni-Mo}/\text{MgO}$ и $\text{Fe-Mo}/\text{MgO}$. Синтез УНТ проводили при заданных скоростях потока H_2 и C_2H_4 или CH_4 , длительность синтеза составляла 30 минут. Для синтеза CN_x нанотрубок водород барботировали через CH_3CN . На заключительном этапе синтеза реактор продували водородом в течение 10 минут (150 мл/мин). В результате синтеза на поверхности керамической лодочки образовывался достаточно толстый слой из пушистого чёрного вещества.

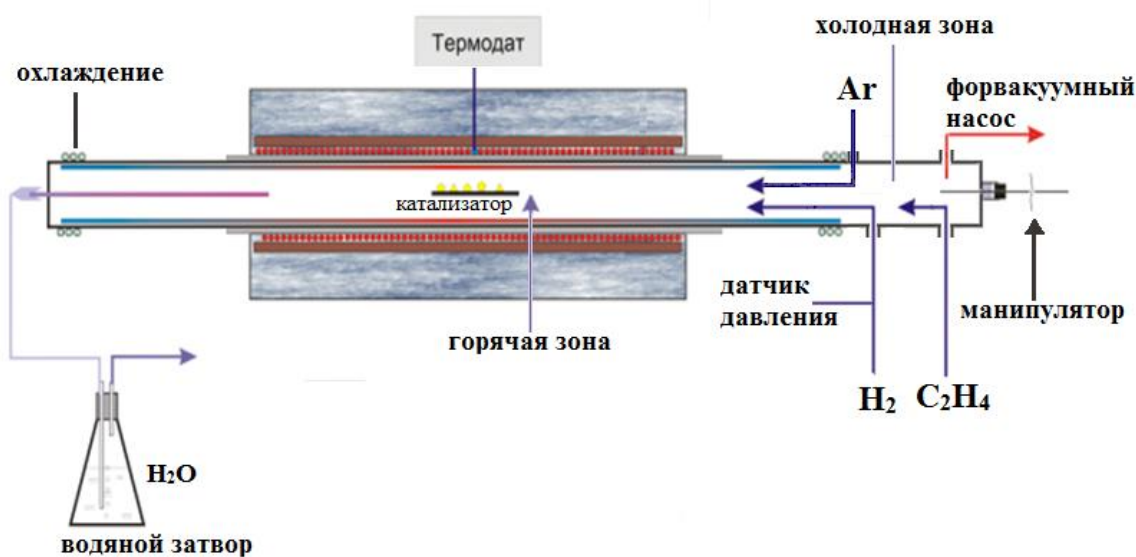


Рис. 6. Схема СВВД-установки.

Продукт синтеза перемешивали в разбавленном растворе соляной кислоты (2М) в течение 8 часов, чтобы избавиться от каталитических частиц металлов и частиц носителя MgO . Порошок фильтровали и многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН. Образец был высушен на воздухе при $\sim 80^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов.

2.4.2. Синтез УНТ и CN_x -нанотрубок в условиях динамического температурного профиля

Синтез в условиях динамического температурного профиля был выполнен во время прохождения стажировки под руководством Dr. Emmanuel Flahaut в группе «Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux» (CIRIMAT) г. Тулуза, Франция в рамках совместного Европейского проекта фонда Марии Кюри №613577 и двухстороннего проекта РФФИ-НЦНИ №16-15-150003. Реактор и схема синтеза были разработаны специально для синтеза ДУНТ [141].

CCVD-установка представляет собой горизонтальную кварцевую трубу длиной ~1.6 м и диаметром ~7 см с постоянной температурной зоной ~15 см, окружённую термоизоляционным корпусом длиной ~1.2 м с внешним и внутренним диаметрами ~40 см и ~10 см, соответственно. Подготовленные системы $\{Co_4Mo_{12}\}/MgO$, $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$ и $\{Fe_{30}Mo_{72}\}/MgO$ равномерно распределялись в керамической лодочке, которая помещалась в центральную зону холодного CCVD-реактора. Смесь газов с постоянным составом CH_4 (67.5 мл/мин) и H_2 (307.5 мл/мин) подавалась при комнатной температуре, на протяжении всего процесса синтеза и до $120^\circ C$ во время охлаждения реактора. Скорость нагрева реактора составляла $5^\circ C/мин$. Температура сохранялась постоянной в течение 6 минут по достижении заданного максимума температуры синтеза ($900^\circ C$). Затем нагрев отключался, реактор охлаждался до комнатной температуры. При $120^\circ C$ прекращалась подача газов CH_4 и H_2 , а последующее охлаждение реактора проводилось до комнатной температуры в токе N_2 (Рис. 7). Для синтеза CN_x -нанотрубок смесь газов CH_4 (67.5 мл/мин) и H_2 (307.5 мл/мин) барботировали через ацетонитрил с сохранением всех остальных параметров синтеза. В результате на поверхности лодочки образовывался толстый слой пушистого вещества чёрного цвета. Носитель MgO и доступные металлы удаляли из продуктов синтеза с помощью разбавленной соляной кислоты (10M).



Рис. 7. Схема проведения CCVD-синтеза в условиях динамического температурного профиля. Скорость нагрева составляла $5^\circ C/мин$. Продувка реактора азотом начиналась при $120^\circ C$ на стадии охлаждения.

2.4.3 Синтез УНТ и CN_x -нанотрубок методом впрыска аэрозоля

Синтез проводили в CCVD-реакторе, схема которого изображена на Рис. 8. Корпус реактора представляет собой трубу из нержавеющей стали длиной 800 мм и диаметром 42 мм. Внутри корпуса вставляется кварцевая труба. Корпус реактора соединяется с картриджем из нержавеющей стали, имеющим технологические отверстия под устройства ввода или подачи реакционных газов. На выходе из реактора расположен водяной затвор.

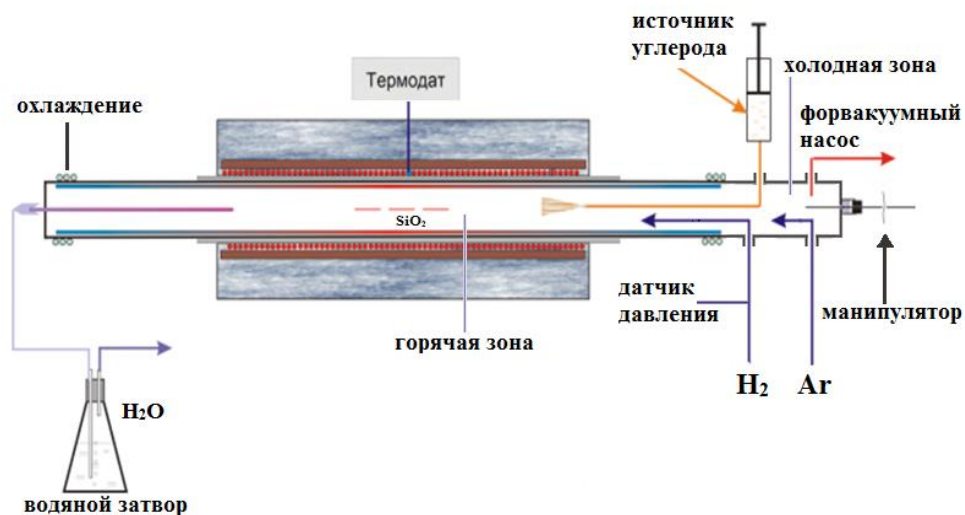


Рис. 8. Аэрозольная CCVD-установка для синтеза УНТ на кремниевой подложке.

Синтез УНТ и CN_x -нанотрубок проводили по следующей схеме: навеску $\{Ni_4Mo_{12}\}$, $\{Co_4Mo_{12}\}$ или $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$ (~100 мг) растворяли в органическом источнике углерода (10 мл). Для этого использовали следующие жидкости: толуол, ацетонитрил, циклогексан, смесь этилового спирта с ацетоном в объёмном соотношении 1:1. Полимолибдаты плохо растворимы в каких-либо органических растворителях, и их концентрация в растворе составила около 0.2 масс.%. С помощью инжектора реакционная смесь впрыскивалась в реактор в зону с температурой ~150–200°C, аэрозоль подхватывался газом-носителем Ar (150 мл/мин) и доставлялся в горячую зону реактора, в которой заранее были расположены кремниевые подложки. Синтез проводили в течение 30 минут в диапазоне температур 800–1050°C. По окончании синтеза реактор продували Ar (150 мл/мин), чтобы избавиться от аморфного углерода. После этого подложки с помощью манипулятора выдвигали из горячей зоны и охлаждали. В результате синтеза были получены серии образцов из кремниевых подложек, покрытых тонким слоем УНТ.

2.5. Методы исследования свойств углеродных материалов

2.5.1. Электрохимические свойства материалов в суперконденсаторе

Измерения проводили в трёхэлектродной ячейке на приборе Elins P-30s (ООО «Элинс»). Образец массой 3–7 мг смешивали с этиловым спиртом ($V = \sim 1$ мл) и связующим – 62 % раствор Тефлона F-4D в воде ($V = \sim 1$ мкл). С помощью агатовых ступки и пестика смесь гомогенизировали и затем раскатывали в тонкую плёнку толщиной 200–300 мкм. Полученную плёнку зажимали между двумя листами платиновой фольги, выполняющих роль токосъёмника. В качестве сепаратора использовали нетканое полотно из полипропилена, пропитанное раствором H_2SO_4 (1M). В качестве электрода сравнения был использован хлорсеребряный электрод Ag/AgCl (ООО «Измерительная техника»). Регистрацию циклических вольт-амперограмм (ЦВА) проводили в потенциальном окне 0–1 В при скорости развёртки потенциала от 2 до 1000 мВ/с в трёхэлектродной ячейке. Удельную ёмкость электродов рассчитывали по формуле: $C=A/(V_s \times m)$, где A – площадь под положительной кривой, V_s – скорость развёртки, а 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.

2.5.2. Электрохимические свойства материалов в литий-ионном аккумуляторе

Тестирование образцов в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов проводили с использованием зарядно–разрядных станций Land CT 2001A в гальваностатическом режиме. Навеску образца (~5 мг) смешивали с N-метилпирролидоном и со связующим фторопласт-2. Полученную суспензию равномерно намазывали на всю поверхность никелевой пеноплёнки диаметром порядка 15 мм для улучшения электрической связанности в электрохимической ячейке и прессовали. Полученные образцы сушили в вакууме при 100°C в течение 12 часов. Для проведения электрохимических измерений собирали двухэлектродные металлические ячейки форм-фактора CR 2032. В качестве электролита использовали $LiPF_6$ (1M) в смеси 1:1 этиленкарбоната и диэтилкарбоната. В качестве вспомогательного электрода использовали пластинку из металлического лития. Сборку ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона с содержанием кислорода и воды <1 ppm. Сборка ячеек

проводилась по стандартной методике: на отрицательный электрод корпуса ячейки укладывается литиевая фольга, добавляется 50 мкл электролита, укладывается сепаратор (полипропилен), затем тестируемый электрод, добавляется 50 мкл электролита, сверху помещается проставка (диск из нержавеющей стали), пружина, и вся сборка накрывается крышкой (положительным электродом ячейки). Измерение ёмкостных характеристик образцов проводили по следующей схеме: по 20 циклов при плотностях тока 100 мА, 250 мА, 500 мА, 250 мА, 100 мА.

2.5.3. Измерение вольт-амперных характеристик полевой эмиссии

Автоэмиссионные характеристики образцов изучали в диодном режиме при комнатной температуре. Образец помещали на углеродный скотч и фиксировали на поверхности катода из нержавеющей стали. Расстояние между поверхностью катода и плоским молибденовым анодом задавали 500 ± 5 мм. Измерения проводились в вакууме 5×10^{-4} Па. Величина туннельного тока в зависимости от напряженности электрического поля была измерена при использовании пилообразного напряжения с амплитудой до 1.5 кВ и частотой 0.5 Гц.

2.5.4. Измерение фотовольтаических характеристик

Фотовольтаические характеристики гибридного материала УНТ/Si измеряли по следующей схеме: стекло, поверхностью покрытой проводящим ИТО (**оксид индия-олова – indium tin oxide**), прикладывали к слою УНТ таким образом, чтобы часть поверхности кремния можно было освободить от УНТ (область А на Рис. 9). «Минус» вольтметра подключали к кремнию, «плюс» - к ИТО проводящей поверхности. Образец помещали под лампу ОИ-24 перпендикулярно световому потоку на расстоянии 5 см (Рис. 9). В ходе эксперимента были измерены следующие параметры: напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, сопротивление образца при освещении и без. Полученные результаты нормировали на площадь фотозлемента.

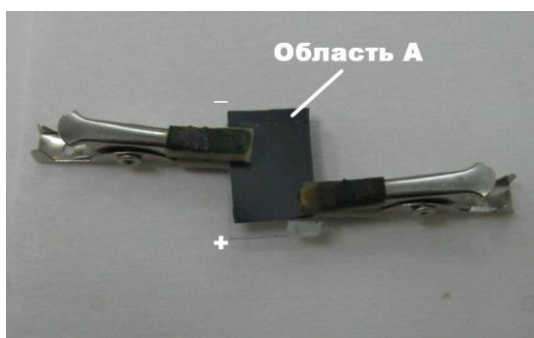


Рис. 9. Фотография измерения фотовольтаических характеристик гибридной структуры УНТ/Si.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

В главе описаны результаты модельных экспериментов по исследованию термического разложения полимолибдатов Fe, Ni, Co в условиях, близких к синтезу УНТ. Представлены результаты исследования структуры углеродных и CN_x -нанотрубок, полученных при постоянном и динамическом температурных профилях CCVD-синтеза, и тестирования полученных материалов в качестве электродов суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов. Материалы УНТ/Si, полученные методом аэрозольного CCVD-синтеза, протестированы в качестве источников преобразования солнечной энергии.

3.1. Исследование термического разложения полимолибдатов Co, Ni и Fe

Раздел посвящен исследованию термической стабильности полимолибдатов и структурной характеристике продуктов термолиза для определения температуры синтеза катализаторов и их фазового состава.

3.1.1. Поликристаллические полимолибдаты

Процесс термического разложения $\{Ni_4Mo_{12}\}$ и $\{Co_4Mo_{12}\}$ был изучен в диапазоне температур 25–800°C в O_2/Ar атмосфере (Рис. 10). Кривые ТГА показали постепенную потерю массы образца до 290°C в случае $\{Ni_4Mo_{12}\}$ (Рис. 10 а) и до 260°C в случае $\{Co_4Mo_{12}\}$ (Рис. 10 б). По данным дифференциального термического анализа (ДТА) процесс является эндотермическим и связан с удалением молекул H_2O . При этом дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые показали несколько пиков, связанных с последовательной потерей гидратированных молекул H_2O , координационных молекул H_2O и структурных молекул H_2O , образующихся при отщеплении μ_2 -ОН групп [142, 143]. Экспериментально рассчитанная потеря H_2O составила 25 молекул для $\{Ni_4Mo_{12}\}$ и 28 молекул для $\{Co_4Mo_{12}\}$. Изучаемые соединения состоят из 12 μ_2 -ОН групп, соединяющих пару атомов Mo и 3 молекулы H_2O в координационной сфере каждого из атомов Ni или Co. Таким образом, формулу полученных соединений можно представить в следующем виде: $[Mo_{12}O_{28}(\mu_2-OH)_{12}\{Ni(H_2O)_3\}_4] \cdot 7H_2O$ и $[Mo_{12}O_{28}(\mu_2-OH)_{12}\{Co(H_2O)_3\}_4] \cdot 10H_2O$. Образующиеся безводные продукты стабильны до 360–400°C. Изменение массы образцов, наблюдаемое в интервале 408–460°C для $\{Ni_4Mo_{12}\}$ и 365–445°C для $\{Co_4Mo_{12}\}$, может быть отнесено к окислению Mo^V в Mo^{VI} . Небольшой пик при 440°C для $\{Ni_4Mo_{12}\}$ и при 410°C для $\{Co_4Mo_{12}\}$

соответствует увеличению массы образцов из-за набора кислорода во время образования оксидов металлов. Более того, в этом интервале температур кривые ДТА демонстрируют экзотермическое поведение пиков, отвечающих за процесс кристаллизации оксидов металлов [144, 145]. Начиная с 745°C образцы медленно теряют массу. Этот процесс может быть связан с удалением MoO_3 .

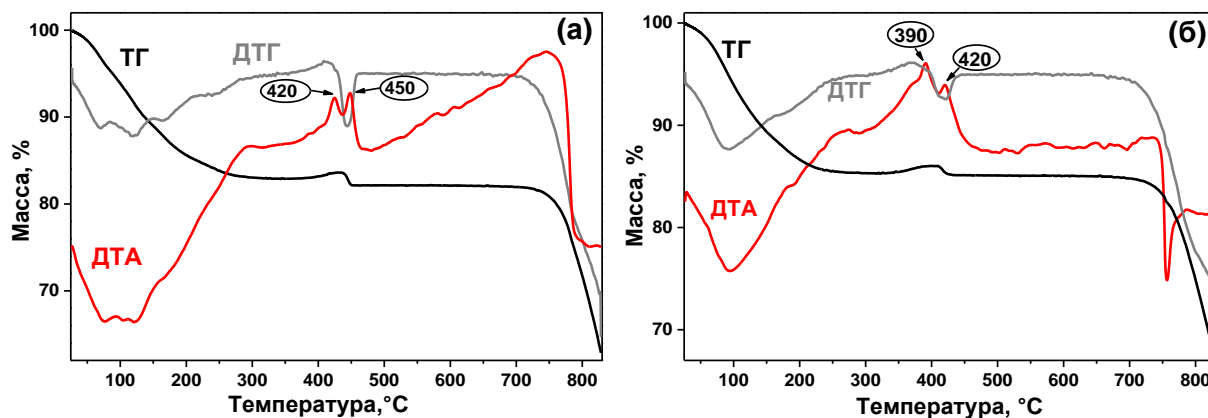


Рис. 10. ТГ, ДТГ кривые и ДТА термического разложения $\{\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}\}$ (а) и $\{\text{Co}_4\text{Mo}_{12}\}$ (б) в атмосфере O_2/Ar при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Продукты разложения полимолибдатов при 500°C и 800°C были исследованы методом РФА. Сравнение дифрактограмм представлено на Рис. 11. В результате разложения $\{\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}\}$ при 500°C образуется смесь фаз MoO_3 (P_{bmm}), NiMoO_4 ($I_{2/m}$) и NiMoO_4 ($C_{2/m}$) (Рис. 11 а), в то время как, только две фазы MoO_3 (P_{bmm}) и CoMoO_4 ($C_{2/m}$) образуются при разложении $\{\text{Co}_4\text{Mo}_{12}\}$ (Рис. 11 б). Следовательно, экзотермические пики, проявляющиеся в ДТА при 390°C , 420°C и 450°C , сопровождают процесс образования и кристаллизации MoO_3 и NiMoO_4 и CoMoO_4 . Средний размер частиц, согласно ширине пиков, составляет около 5 нм. При достижении температуры 800°C рефлексы РФА становятся уже, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности частиц. Кроме того, при этой температуре фаза NiMoO_4 ($I_{2/m}$) полностью трансформируется в NiMoO_4 ($C_{2/m}$). Увеличение интенсивности рефлексов от кристаллов NiMoO_4 и CoMoO_4 относительно кристаллов MoO_3 связано с сублимацией MoO_3 , которая начинается по данным ТГА после $\sim 745^\circ\text{C}$.

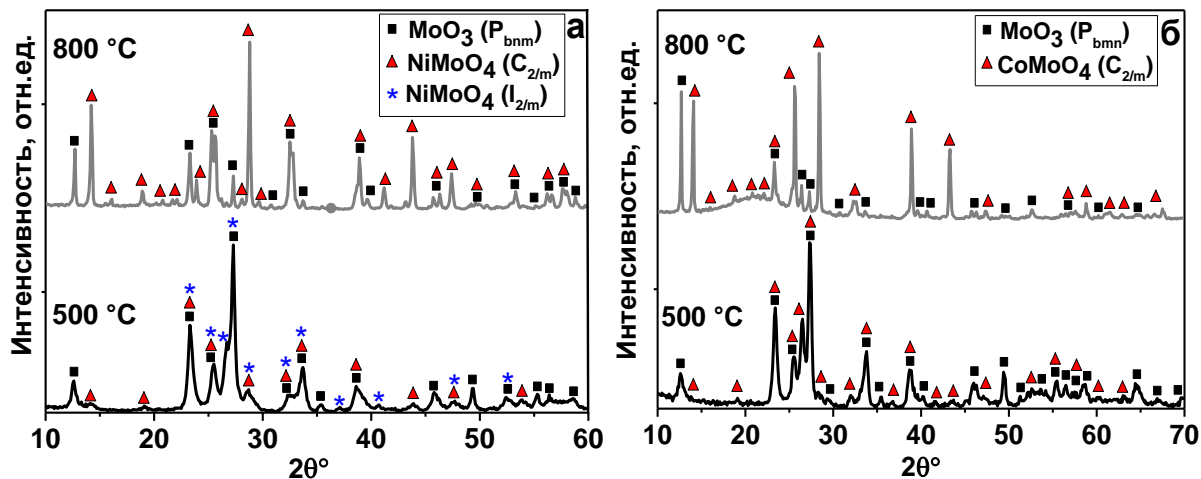


Рис. 11. Дифрактограммы продуктов разложения $\{Ni_4Mo_{12}\}$ (а) и $\{Co_4Mo_{12}\}$ (б) на воздухе при 500°C и 800°C.

Процедура активации катализатора роста УНТ заключается в обработке оксидов металлов в потоке водорода. Для того, чтобы выяснить структуру каталитически активных частиц, продукты разложения полимолибдатов были прокалены в токе H_2 при 900°C в течение 30 мин. Рефлексы РФА продуктов восстановления (верхняя панель Рис. 12) зафиксированы для фаз, которых нет в базе данных. Наиболее близкими расположениями рефлексов и соотношениями интенсивностей обладают фазы Ni_3Mo_3N (JCPDS card 49-1336) и Co_3Mo_3N (JCPDS card 65-7128) (нижняя панель Рис. 12). Мы полагаем, что восстановление $NiMoO_4$ и $CoMoO_4$ приводит к образованию сплавов Ni–Mo и Co–Mo, которые изоструктурны фазам Ni_3Mo_3N и Co_3Mo_3N . Вместо атомов N мы ожидаем образование вакансий или вставок кислорода в решётку сплава. Фазовые диаграммы демонстрируют стабильность таких бинарных сплавов при 900°C [146, 147].

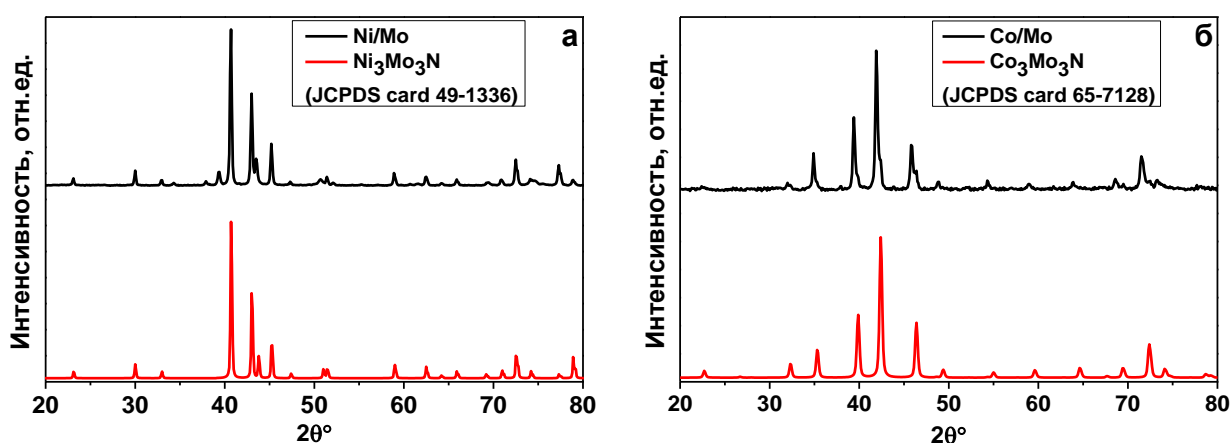


Рис. 12. Дифрактограммы продуктов восстановления $\{Ni_4Mo_{12}\}$ (а) и $\{Co_4Mo_{12}\}$ (б) в атмосфере H_2 при 900°C (верхняя панель) и изоструктурных им фаз (нижняя панель).

Основываясь на данных ТГА и РФА, термическое разложение полимолибдатов Ni и Co при нагреве на воздухе с последующим восстановлением в водороде может быть представлено следующим образом:

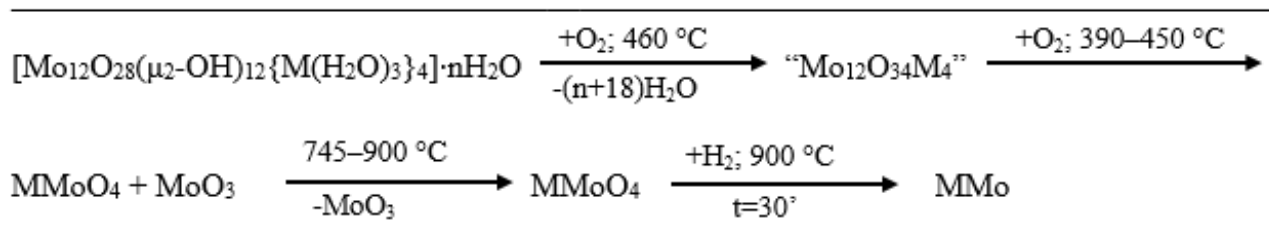


Рис. 13. Схема термического превращения полимолибдатов Ni и Co при последовательном нагреве в окислительной и восстановительной атмосферах. М соответствует Ni^{II} или Co^{II}

Термическое разложение Кеплерата было исследовано в атмосфере кислорода в интервале температур 25–800°C. ТГ кривая демонстрирует постепенное уменьшение массы образца от начальной температуры до 290°C, после чего происходит резкая потеря массы образца (Рис. 14). ДТА показал, что этот процесс эндотермический и является следствием удаления молекул гидратированной воды, молекул координационной воды и молекул H₂O, образованных из μ₂-ОН групп. В этом интервале температур ДТГ кривая имеет широкий пик, центрированный при 100°C и небольшой пик при 280°C, соответствующий разложению органической части кластерной молекулы. Основываясь на полученных данных, было рассчитано содержание гидратированных молекул воды, что позволило представить формулу соединения в виде H₄Mo₇₂Fe₃₀O₂₅₄(CH₃COO)₁₀{Mo₂O₇(H₂O)}₃{H₂Mo₂O₈(H₂O)}₃(H₂O)₈₇·65 H₂O. Небольшие изменения, наблюдаемые в диапазоне 340–450°C, могут быть отнесены к процессу образования продуктов разложения.

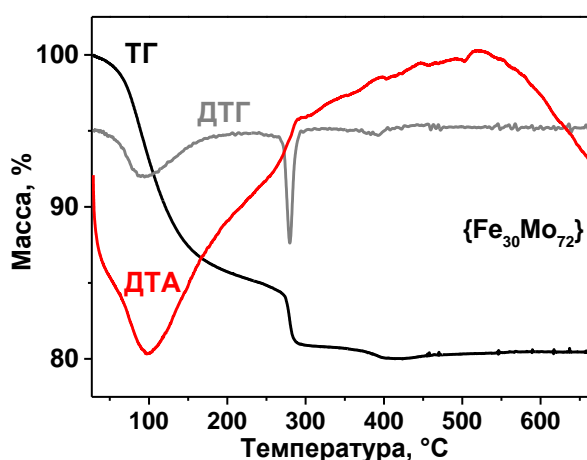


Рис. 14. ТГ, ДТГ кривые и ДТА термического разложения {Fe₃₀Mo₇₂} в атмосфере O₂/Ar при скорости нагрева 10°C/мин.

Продукты разложения Кеплерата при 800°C были установлены с помощью метода РФА (Рис. 15 а). Рефлексы фиксируют образование MoO_3 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ фаз. Таким образом, экзотермические пики на кривой ДТА, которые сопровождают конечную стадию разложения Кеплерата, связаны с образованием и кристаллизацией кислород-содержащих соединений металлов. После этого, продукты термического разложения Кеплерата были восстановлены в атмосфере H_2 при 900°C в течение 30 минут для проведения модельного эксперимента по активации катализатора. Дифрактограммы продуктов восстановления показали рефлексы от фаз Mo (PDF2 карта 000-89-5023), Fe (PDF2 карта 000-85-1410) и интерметаллида Fe_3Mo (PDF2 карта 000-31-0641) (Рис. 15 б). Количественный анализ фаз, выполненный с помощью метода относительного коэффициента интенсивности (RIR) [148], показал массовое соотношение $\text{Fe}:\text{Mo}$ как 25:75.

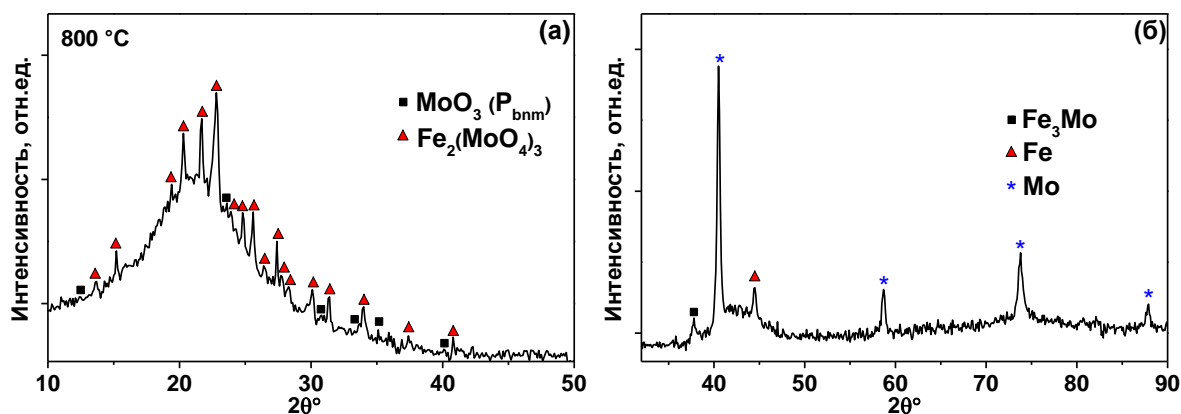


Рис. 15. Дифрактограммы продуктов разложения $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ на воздухе при 800°C (а) и их последующего восстановления в атмосфере H_2 при 900°C (б).

Основываясь на результатах ТГА и РФА, превращение Кеплерата в результате термоллиза на воздухе с последующим восстановлением в атмосфере водорода можно представить следующим образом:

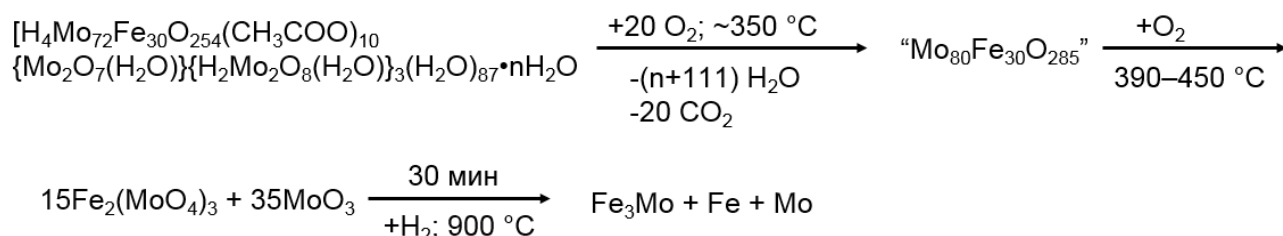


Рис. 16. Схема модельного превращения Кеплерата при последовательном нагреве в окислительной и восстановительной атмосферах.

3.1.2. Полимолибдаты на носителе MgO

Процесс термического разложения систем $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$ и $\{Co_4Mo_{12}\}/MgO$ был изучен в диапазоне температур 25–800°C в O_2/Ar атмосфере. Кривые ТГА показали продолжительную потерю массы до 333°C в случае $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$ (Рис. 17 а) и до 303°C и в случае $\{Co_4Mo_{12}\}/MgO$ (Рис. 17 б), соответственно. По данным ДТА процесс является эндотермическим и связан с удалением воды. Резкое уменьшение массы образцов с пиками при 386°C и 369°C соответствует разложению $Mg(OH)_2$, частично присутствующему в исходном MgO. Продукты окисления после окончания ТГА были исследованы методом РФА. Метод РФА оказался не применим для установления фазового состава активных частиц каталитической системы в связи с высокой интенсивностью рефлексов от MgO. После 800°C кривые ТГ выходят на плато по сравнению с разложением чистых полимолибдатов Ni и Co. Это может указывать на то, что MgO ограничивает летучесть MoO_3 .

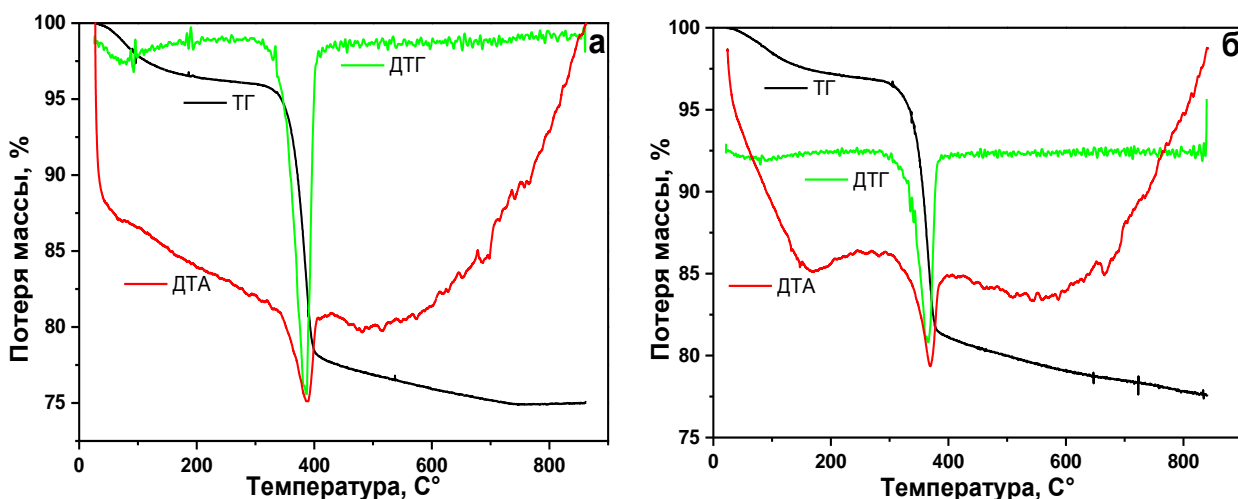


Рис. 17. ТГА систем $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$ (а) и $\{Co_4Mo_{12}\}/MgO$ (б) в атмосфере O_2/Ar при скорости нагрева 10°C/мин.

Распределение частиц MoO_3 и $NiMoO_4$ в матрице MgO было исследовано методом ПЭМ (Рис. 18). На микрофотографии красным выделены продукты разложения полимолибдата при 700°C. Наблюдается равномерное распределение наночастиц диаметром около 0.5 нм.

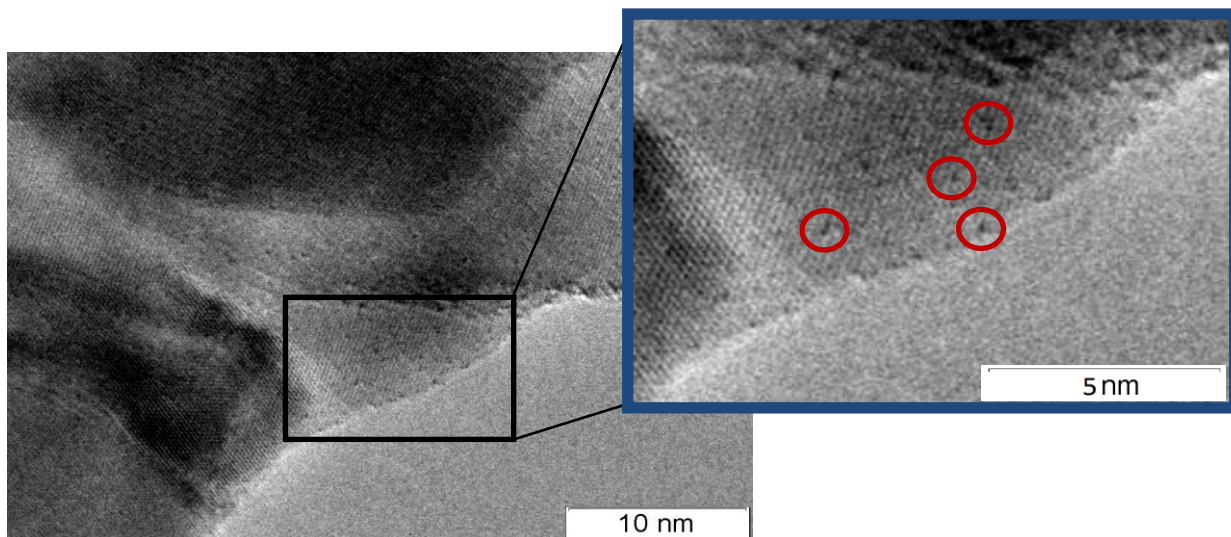


Рис. 18. ПЭМ изображение продуктов термоллиза $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$ при $700^\circ C$ на воздухе. Увеличенное изображение (справа) показывает кластеры тяжелых элементов на поверхности оксида магния.

Аналогичный результат был получен при изучении системы $\{Fe_{30}Mo_{72}\}/MgO$. Микрофотографии ПЭМ показали равномерное распределение агломерированных частиц Кеплерата диаметром $\sim 4-5$ нм на носителе MgO (Рис. 19 а). После разложения каталитической системы при $700^\circ C$ на воздухе образуются частицы диаметром ~ 0.5 нм, равномерно распределённые по поверхности MgO (Рис. 19 б).

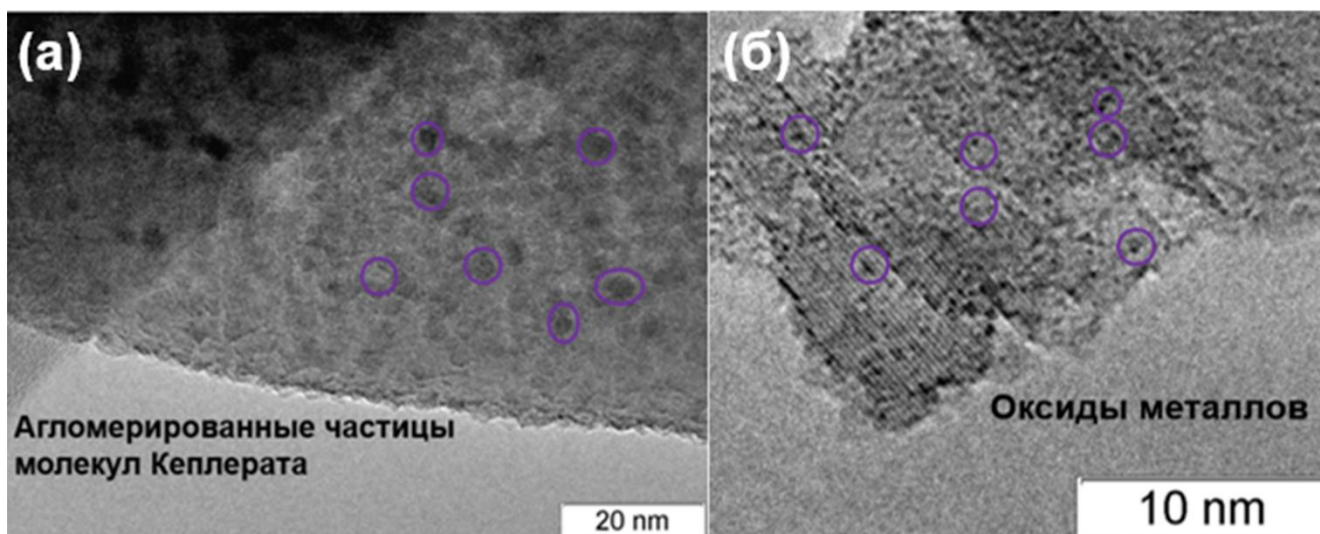


Рис. 19. Изображения ПЭМ молекул Кеплерата (показаны овалами), осаждённых на MgO (а) и продуктов его разложения при $700^\circ C$ на воздухе (показано овалами) (б).

3.1.3. Заключение к разделу

Впервые проведён ТГ анализ полимолибдатов Ni, Co и Fe в окислительной атмосфере. С помощью РФА установлены кислородсодержащие фазы MoO_3 , $NiMoO_4$, $CoMoO_4$ и $Fe_2(MoO_4)_3$, полученные в результате разложения исходных веществ. Исследование методом РФА продуктов восстановления оксидов металлов, полученных

в атмосфере водорода при 900°C, показало образование биметаллических сплавов NiMo, CoMo и Fe₃Mo. На основании результатов модельного эксперимента по формированию каталитических частиц мы полагаем, что в результате разложения полимолибдатов, нанесенных на MgO, формируются наночастицы MoO₃, NiMoO₄, CoMoO₄ и Fe₂(MoO₄)₃ со средним размером ~0.5 нм, равномерно распределенные на носителе, что подтверждается данными ПЭМ. На основании данных ТГА температура получения систем {Co₄Mo₁₂}/MgO, {Ni₄Mo₁₂}/MgO и {Fe₃₀Mo₇₂}/MgO составляет 450–500°C. Экспериментальным путём оптимальная температура разложения полимолибдатов была выбрана 700°C для последующего синтеза УНТ.

3.2. Структура и свойства углеродных нанотрубок, синтезированных с использованием нанесенных катализаторов

Раздел посвящён исследованию структуры и электрохимических свойств УНТ, синтезированных с использованием постоянного и динамического температурных профилей CCVD-синтеза. При постоянном температурном профиле процесс формирования каталитических наночастиц путём термошока продуктов разложения полимолибдатов в водородной атмосфере и синтез УНТ проводятся при одной и той же температуре. При изменяющемся температурном профиле формирование каталитических наночастиц происходит постепенно с увеличением температуры. В качестве источников углерода были выбраны этилен и метан.

3.2.1. Синтез УНТ при постоянном температурном профиле

Для синтеза УНТ на Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO катализаторах использовали этилен с целью увеличения производительности катализаторов и снижения стоимости производства УНТ. Синтез с использованием Fe-Mo/MgO катализаторов проводили из метана для исследования возможности синтеза ОУНТ и ДУНТ.

3.2.1.1 Катализаторы Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO

Процесс получения катализаторов Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO заключался в разложении нанесённых полимолибдатов на MgO с последующим восстановлением кислородсодержащих фаз металлов. Разложение полимолибдатов, нанесённых на MgO, проводили в муфельной печи на воздухе при температурах 500°C и 700°C. Нижнее значение температуры было выбрано, основываясь на данных ТГА, показывающих окончание разложения полимолибдатов при 450°C. Восстановление проводили в CCVD-реакторе, используемом для синтеза УНТ. Лодочка с порошком {Co₄Mo₁₂}/MgO или {Ni₄Mo₁₂}/MgO вводилась в горячую зону реактора с помощью манипулятора, где находилась в течение 10 минут в потоке H₂ (150 мл/мин). После чего в реакционную зону подавали смесь газов H₂/C₂H₄ (50/50 мл/мин) в течение 30 минут для синтеза УНТ. Синтез проводили при температурах 600°C, 700°C, 800°C и 900°C.

По данным РЭМ образование УНТ не наблюдалось при температурах синтеза 600°C, 700°C и 800°C в случае разложения нанесённых на MgO полимолибдатов при 500°C (Рис. 20). Изображения РЭМ очищенного от MgO продукта, синтезированного

при 900°C в случае разложения нанесённых полимолибдатов при 700°C, выявили наличие волокнистого материала из переплетенных УНТ (Рис. 21). Производительность катализатора была определена по следующей формуле:

$$\omega = \frac{m(\text{УНТ})}{m(\text{Ni в } \{Ni_4Mo_{12}\}/MgO \text{ или } Co \text{ в } \{Co_4Mo_{12}\}/MgO)} \times 100\%$$

Полученные значения ~6000% и 5000% при использовании $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$ и $\{Co_4Mo_{12}\}/MgO$ демонстрируют эффективность новых каталитических систем для массового производства УНТ.

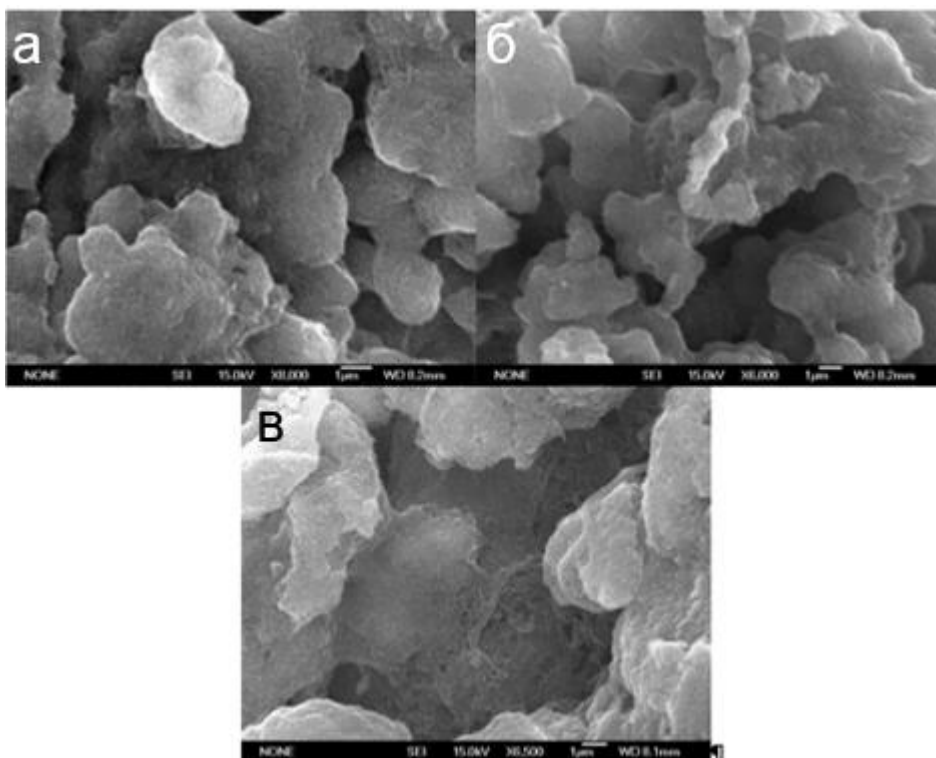


Рис. 20. Изображения РЭМ продукта, полученного CCVD-методом в потоке газов C_2H_4/H_2 при температурах синтеза 600°C (а), 700°C (б), 800°C (в) в случае разложения нанесённого полимолибдата $\{Co_4Mo_{12}\}$ на MgO при 500°C. MgO был предварительно удалён с помощью HCl .

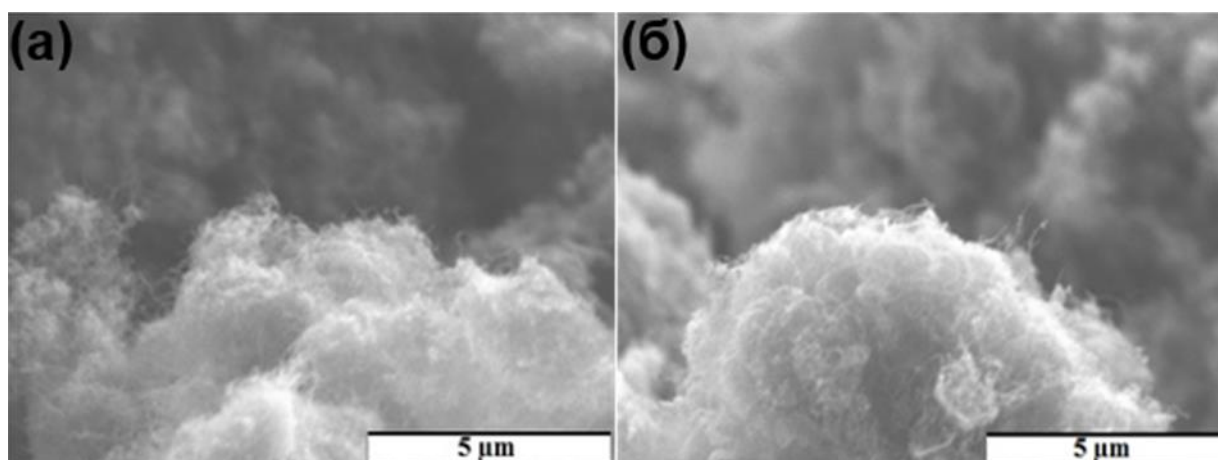


Рис. 21. РЭМ изображения УНТ, синтезированных с использованием (а) $Ni-Mo/MgO$ и (б) $Co-Mo/MgO$ катализаторов в потоке C_2H_4/H_2 при 900°C в случае разложения нанесённых полимолибдатов на MgO при 700°C. MgO был предварительно удалён с помощью HCl .

Типичные изображения ПЭМ материалов, представленные на Рис. 22, демонстрируют синтез многослойных УНТ, свободных от аморфного углерода и посторонних примесей. В работе [149] было показано, что отжиг ОУНТ при 900°C в атмосфере H₂ приводит к частичному травлению стенок нанотрубок. А в наших экспериментах последняя стадия синтеза – это продувка реактора водородом в течение 10 минут, после чего реактор натуральным образом остывает до комнатной температуры. По данным ПЭМ мы не обнаружили травления стенок полученных УНТ (Рис. 22 б), однако, дополнительный отжиг в водороде может способствовать травлению аморфного углерода, который, чаще всего образуется как побочный продукт CCVD-процесса. Статистическая обработка микрофотографий ПЭМ показала, что внешний диаметр УНТ, синтезированных с использованием катализатора Co-Mo/MgO, варьируется в диапазоне 5–14 нм со средним значением 8 нм. (Рис. 22 а). Количество слоёв УНТ не превышает 8. Аналогичный результат получен при использовании Ni-Mo/MgO катализатора (Рис. 22 б, г). Статистическая обработка микрофотографий ПЭМ показала, что внешний диаметр УНТ варьируется в диапазоне 5–14 нм. (Рис. 22 в).

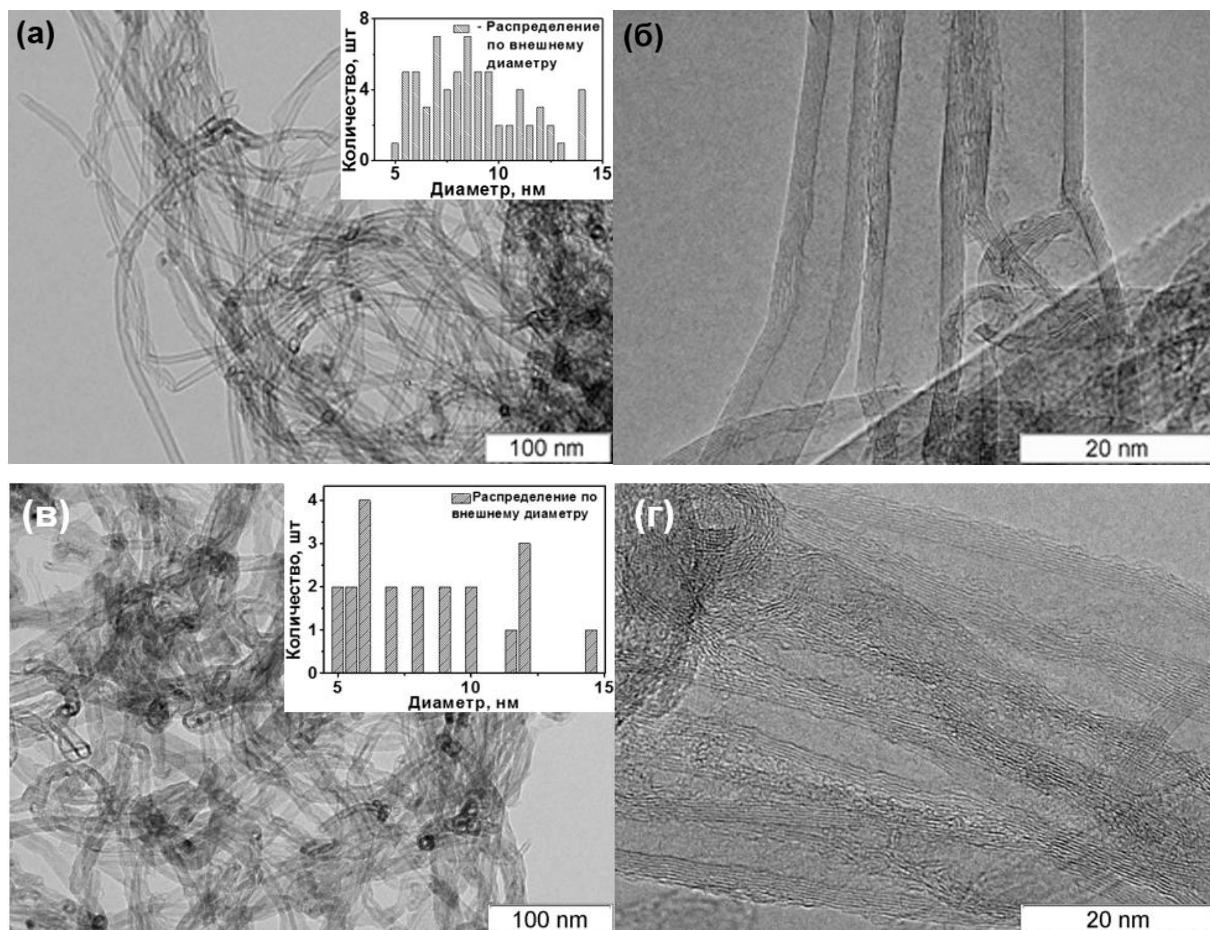


Рис. 22. Изображения ПЭМ низкого (а, в) и высокого (б, г) разрешений УНТ, синтезированных с использованием (а, б) Co-Mo/MgO и (в, г) Ni-Mo/MgO катализаторов в потоке C_2H_4/H_2 при $900^\circ C$. На вставке к рисункам (а) и (в) изображены гистограммы распределения УНТ по внешним диаметрам.

Основываясь на данных ТГА и результатах РФА, мы полагаем, что сплавы металлических наночастиц Ni-Mo и Co-Mo являются зародышами роста УНТ. Ранее Zhang и соавторы предположили образование Ni/Mo наночастиц в каталитической системе Ni/Mo/MgO, полученной методом соосаждения, однако, доказательств не было представлено [150]. Мы нашли доказательства, исследуя состав каталитических частиц, капсулированных в УНТ, методом ЭДС. Примеры приведены на Рис. 23 и Рис. 24. Рис. 23 показывает микрофотографию высокого разрешения ПЭМ УНТ с двумя металлическими частицами, 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 частицы соответствует Ni:Mo \approx 1:1. Отделение Mo от Ni-Mo сплава может быть связано с остановкой насыщения углеводородом и понижением температуры плавления сплава. Из-за градиента концентрации углерода в наночастице катализатора Ni-Mo/MgO, металлическая частица, обеднённая никелем и углеродом, отделилась от основной части. Количество углерода, растворенного в такой частице, в основном

состоящей из Mo, хватило, чтобы произвести два графитовых слоя. Количество углерода в частице, обогащённой Ni, было достаточно для продолжения роста сегмента УНТ длиной ~50 нм. Состав частицы, находящейся вблизи конца УНТ, выросшей на Co-Mo/MgO катализаторе, соответствует Co:Mo=1:1 (Рис. 24). Представленные данные демонстрируют, что рост УНТ катализируется Ni-Mo и Co-Mo сплавами.

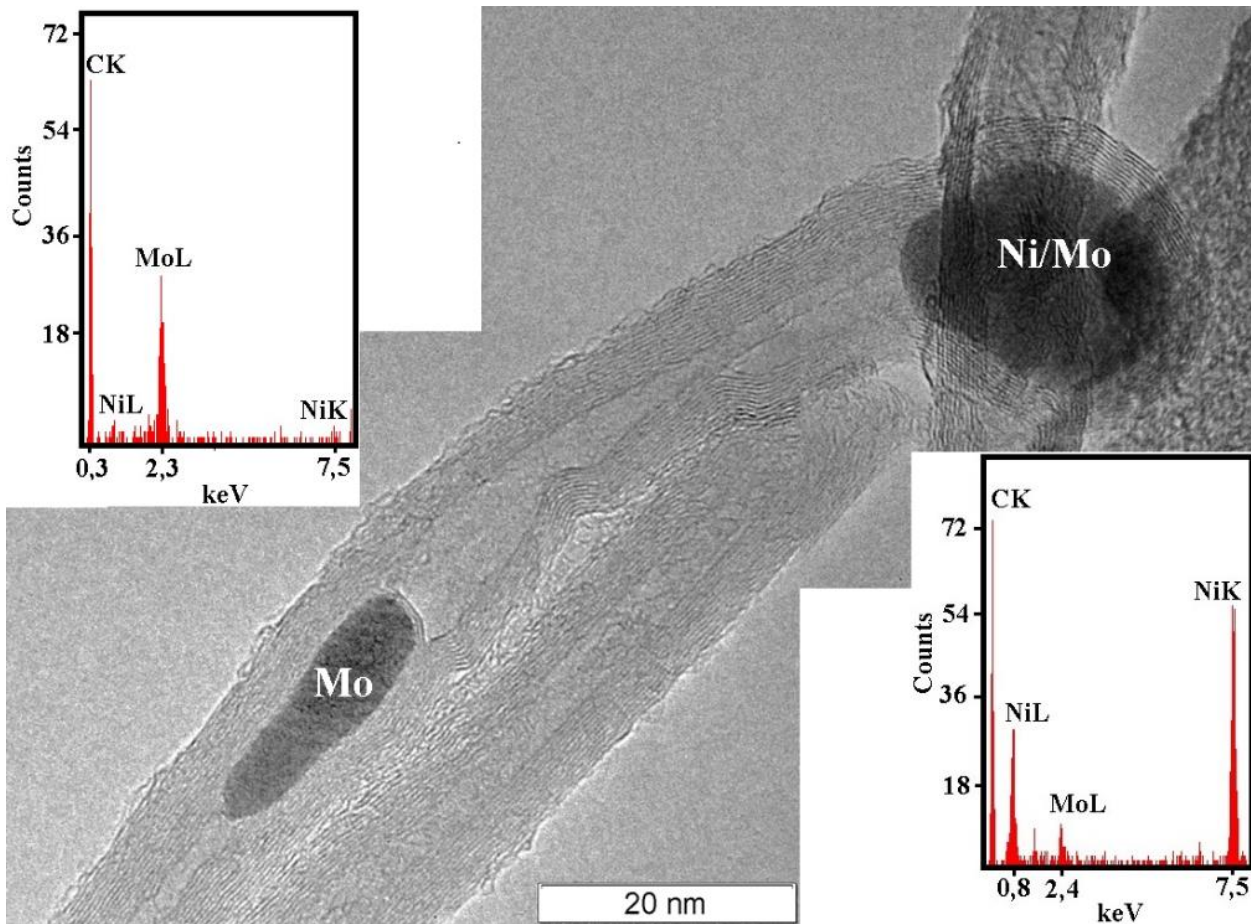


Рис. 23. Изображение ПЭМ УНТ с разделенными металлическими наночастицами в полости УНТ. Верхняя вставка слева показывает спектр ЭДС для центральной части УНТ, нижняя вставка справа – спектр для частицы, находящейся в верхушке УНТ. Метод ЭДС демонстрирует, что наночастица в полости УНТ состоит преимущественно из Мо, а наночастица на конце УНТ обогащена Ni.

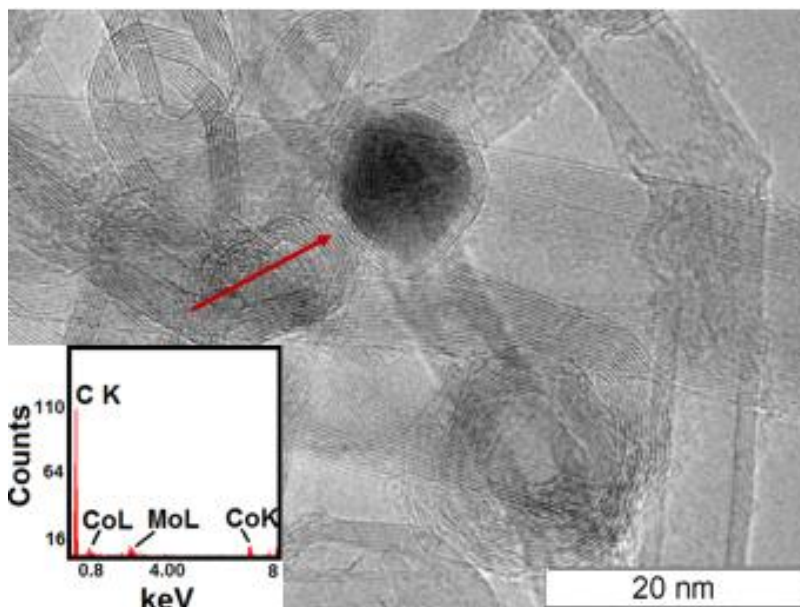


Рис. 24. Изображение ПЭМ УНТ, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO катализатора. Анализ методом ЭДС показал, что состав капсулированной наночастицы Co:Mo=1:1 (спектр представлен на вставке).

Спектры КРС (Рис. 25) углеродсодержащих продуктов ССVD-синтеза показали типичные для УНТ D и G пики при 1350 см^{-1} и 1580 см^{-1} , соответственно. G пик отвечает за тангенциальные колебания атомов углерода графитовой сетки [151]. D пик соответствует дефектам графитовой структуры таким как негексагональные кольца, sp^3 -гибридизированные атомы углерода, изменения на границах кристаллических доменов и др. [152]. Отношение интегральных интенсивностей I_D/I_G пиков D и G используется для оценки соотношения дефектного (неграфитового) и sp^2 -гибридизованного (графитового) углерода или степени кристалличности стенок УНТ. Значения 1.15 и 0.92, полученные для УНТ, синтезированных на Ni-Mo/MgO и Co-Mo/MgO катализаторах, демонстрируют, что при использовании последнего образуются менее дефектные УНТ. Это утверждение дополнительно подтверждается при сравнении пиков в области рассеяния второго порядка [153]. G' пик при 2700 см^{-1} является обертоном D пика [154,155]. В наших материалах соотношение $I_{G'}/I_G$ составляет 0.18 и 0.28 для образцов, синтезированных с использованием Ni-Mo/MgO и Co-Mo/MgO, соответственно. Небольшой пик при 2930 см^{-1} является комбинированным обертоном D и G пиков [156]. Стоит также отметить, что в регионе от 100 до 1000 см^{-1} не наблюдается пиков, которые могут быть отнесены к металлическим частицам. Это означает, что большинство металлических частиц было удалено с помощью разбавленной соляной кислоты.

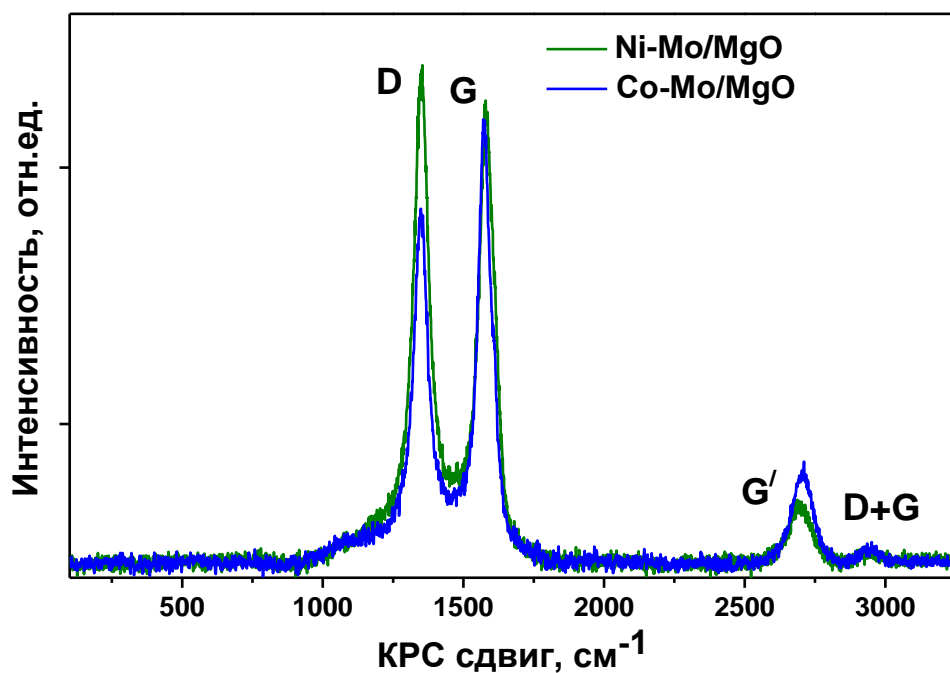


Рис. 25. Спектры КРС УНТ, синтезированных с использованием Ni-Mo/MgO и Co-Mo/MgO катализаторов.

Рентгеновская спектроскопия ближней тонкой структуры (NEXAFS) является широко распространённым методом структурной характеристики углеродных материалов [157]. Спектры, измеренные вблизи СК-края поглощения для образцов УНТ и природного графита (для сравнения), представлены на Рис. 26. Все спектры имеют характерные резонансы, расположенные при 285.4 эВ и между 291.7 эВ и 292.6 эВ, которые соответствуют $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$ переходам внутри атомов углерода графитовой сетки. Экситонный σ^* резонанс при 291.7 эВ характерен только для высокографитизированных структур [158]. Слабый пик при ~ 288.7 эВ относится к углероду, связанному с кислородом [159]. Большая интенсивность этого пика в спектре УНТ, синтезированных с использованием Со-Мо/МgО катализатора, может быть связана с более высокой концентрацией поверхностных кислородсодержащих групп. Действительно, для этого образца методом ИК-спектроскопии были выявлены особенности с высокой интенсивностью около 3440 см^{-1} , 1460 см^{-1} и 1130 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям связи О–Н и деформационным колебаниям связи С–ОН, соответственно (Рис. 27). ОН-группы входят в состав молекул воды или карбоксильных групп на поверхности УНТ. Наличие $\text{C}=\text{O}$ подтверждается низкоинтенсивными колебаниями в области $1500\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$. Полосы в области 1100 см^{-1} отвечают колебаниям связи С–ОН спиртовых групп. Также колебания в области $2800\text{--}2960 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям связи С–Н. Таким образом, на основе полученных данных, можно судить о наличии карбоксильных или гидроксильных групп на поверхности УНТ. Схожесть между NEXAFS спектрами УНТ и природного графита, выраженная в малой ширине π^* и σ^* резонансов, широким плато между этими резонансами с невысокой интенсивностью С–О связей, а также расщеплением σ^* резонанса, свидетельствует о высоком структурном совершенстве стенок УНТ.

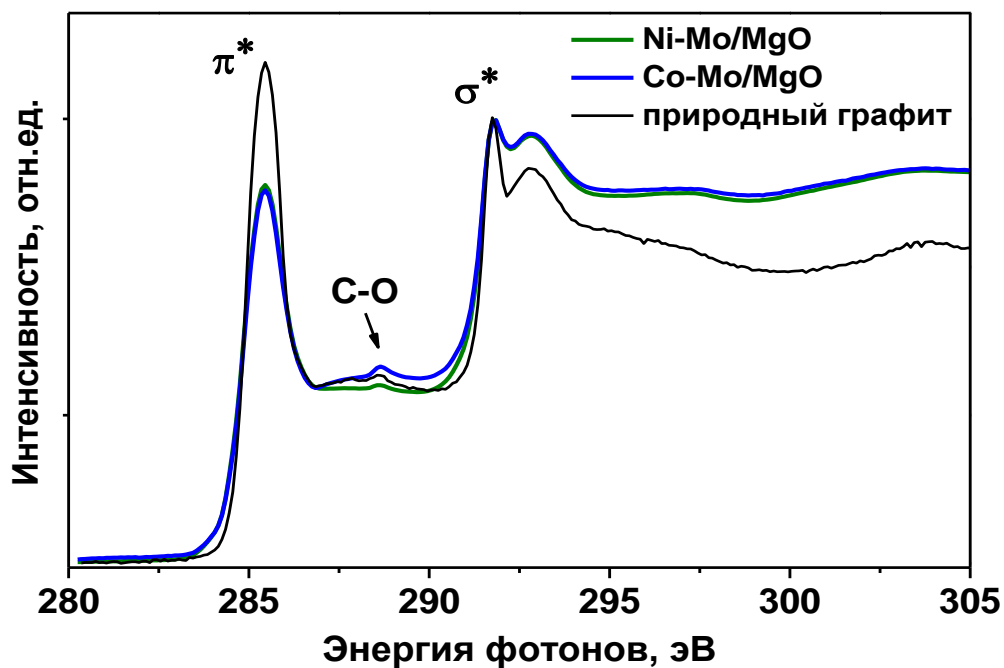


Рис. 26. Спектры NEXAFS СК-края УНТ, синтезированных с использованием Ni-Mo/MgO и Co-Mo/MgO катализаторов, и природного графита.

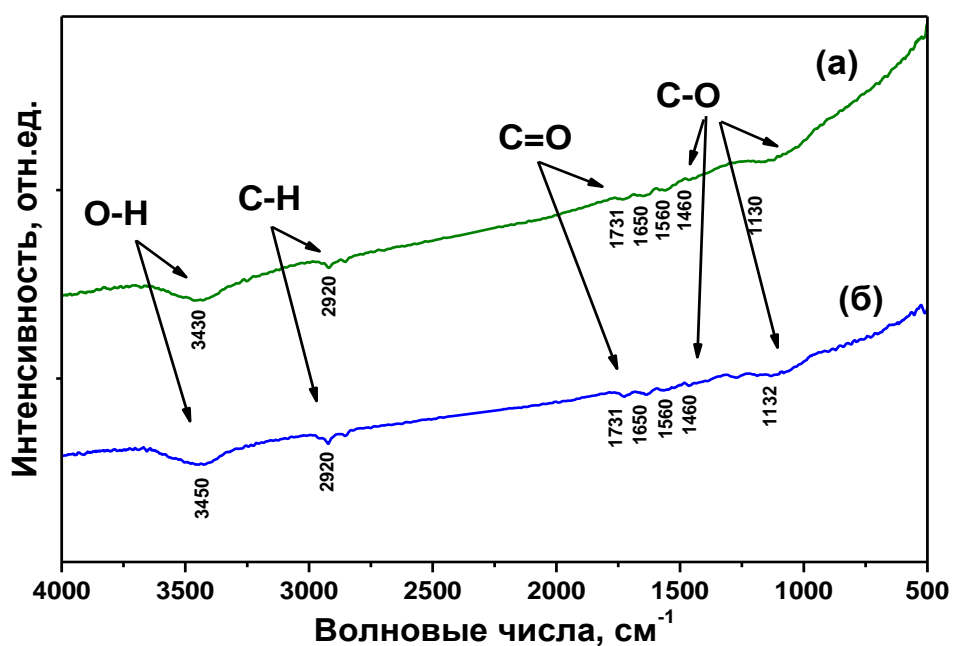


Рис. 27. ИК-спектры УНТ, синтезированных с использованием (а) Ni-Mo/MgO и (б) Co-Mo/MgO катализаторов.

Термическая стабильность УНТ была изучена с помощью метода ТГА в диапазоне температур 25–800°C в атмосфере O₂/Ar (Рис. 28). Было установлено, что процесс горения УНТ, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO катализатора, начинается при ~410°C, а с использованием Ni-Mo/MgO катализатора – при ~480°C. Этот факт свидетельствует о меньшей термической стабильности УНТ, полученных с использованием Co-Mo/MgO катализатора из-за большей концентрации поверхностных кислородсодержащих групп. В результате горения образца очищенных УНТ

остаётся несгораемый остаток из оксидов металлов. Несгораемый остаток продукта, полученного с использованием Co-Mo/MgO катализатора, превосходит по массе остаток, полученный при горении УНТ, синтезированных с использованием Ni-Mo/MgO катализатора. Такая разница возможна из-за большего остатка закапсулированных металлов в образце УНТ.

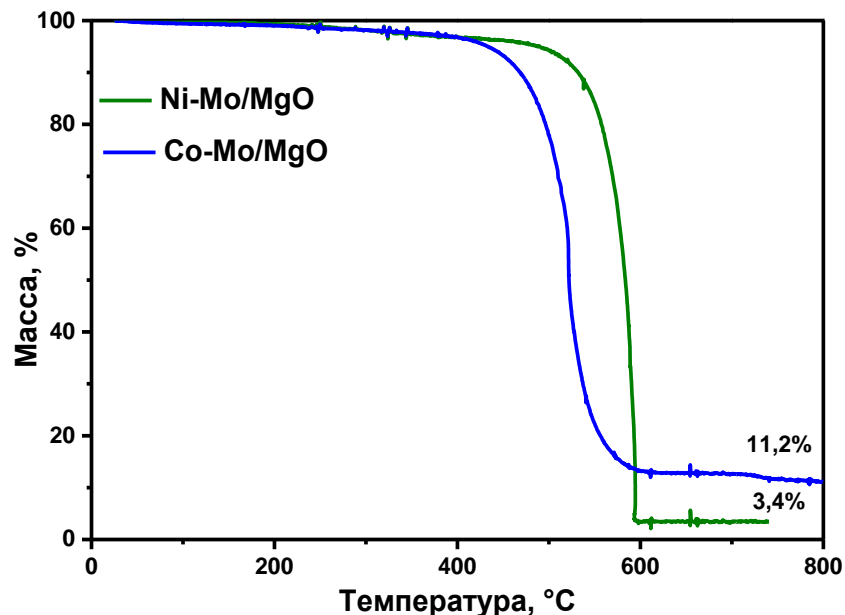


Рис. 28. Термогравиметрический анализ очищенных от MgO УНТ, синтезированных с использованием Ni-Mo/MgO и Co-Mo/MgO катализаторов.

3.2.1.2 Катализаторы Fe-Mo/MgO

Синтез УНТ проводили из метана в потоке водорода. Известно, что наличие водорода в синтезе УНТ влияет на их рост, смещая термодинамическое равновесие в газовой фазе в сторону образования метана [149, 160]. Было проведено исследование влияния соотношения концентраций CH_4/H_2 и скорости газовых потоков на количество и вид образующихся углеродных наноструктур для того, чтобы установить оптимальные параметры синтеза УНТ. CH_4 и H_2 смешивали в соотношении 1:1, 2:1, 4:1 и 6:1, скорость суммарного потока изменяли от 100 до 350 мл/мин.

На Рис. 29 представлены микрофотографии продукта CCVD-синтеза, полученного с использованием катализатора Fe-Mo/MgO с содержанием Fe 1 масс.% и соотношением потоков газов CH_4/H_2 :50/50 мл/мин. Основным компонентом материала являются УНТ, связанные с частицами MgO (Рис. 29 а). Помимо этого, в процессе синтеза образуются другие формы углерода, такие как волокна (указано стрелкой на Рис. 29 а) и аморфный углерод. Типичный внешний диаметр таких УНТ – 4 нм, а число слоёв варьируется от 1 до 8 (Рис. 29 б).

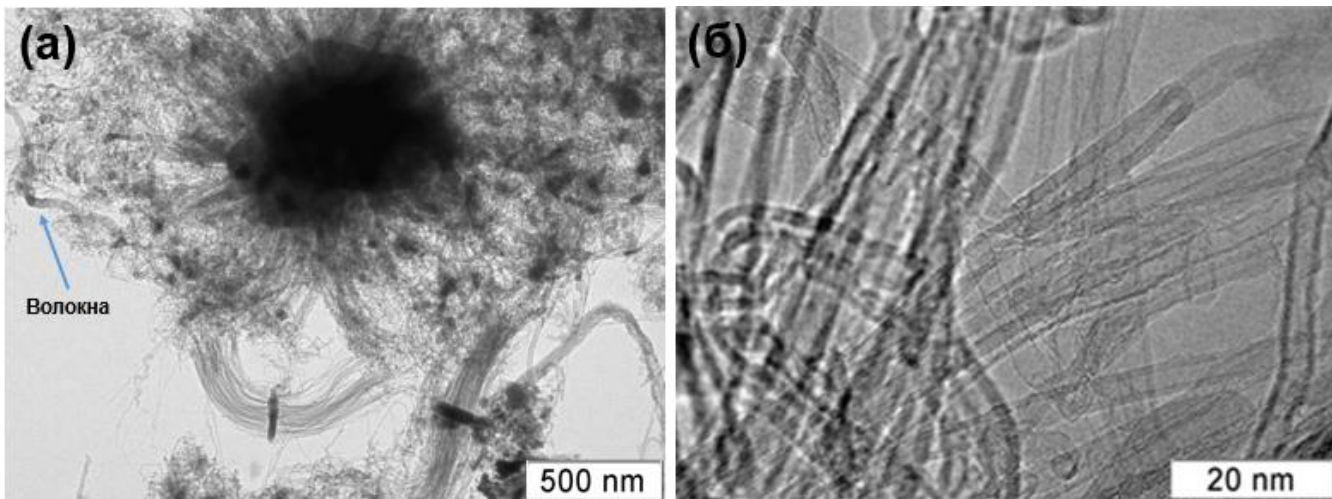


Рис. 29. Изображения ПЭМ низкого (а) и высокого (б) разрешений УНТ, синтезированных с использованием Fe-Mo/MgO катализатора (1 масс.% Fe) при 50/50 мл/мин скорости потоков CH_4/H_2 .

В литературе имеются описания синтезов ОУНТ и ДУНТ с использованием Fe и Mo, встроенных в кристаллическую решётку оксида магния [161]. В нашей работе для приготовления каталитической системы было использовано осаждение полимолибдатов из водных суспензий как довольно простой процесс, при котором не происходит химического взаимодействия между соединением переходного металла и носителем. В литературе сообщается, что добавка Mo к Fe увеличивает выход и улучшает графитизацию стенок УНТ, в том числе способствует промотированию роста ОУНТ и ДУНТ [70, 162–164].

Дальнейшее исследование образцов проводилось после очистки от MgO разбавленной соляной кислотой. С помощью спектроскопии КРС была исследована структура УНТ, синтезированных при различных параметрах (количество каталитически активного металла, соотношение между CH_4/H_2). На Рис. 30 приведены сравнения спектров КРС полученных материалов. Для УНТ, синтезированных с использованием каталитической системы, содержащей 1.7 масс.% Fe, величины I_D/I_G , используемые для оценки дефектности УНТ, находятся в диапазоне от 0.4 до 0.6 в зависимости от соотношения газов CH_4/H_2 (Рис. 30 а). Однако, явной зависимости влияния общей скорости потока газов и их соотношения на I_D/I_G не прослеживается. Радиально дышащие моды (**RBM**), которые характерны для ОУНТ и ДУНТ, проявляются только в образцах, синтезированных при добавлении H_2 к CH_4 . При использовании каталитической системы с 1 масс.% Fe RBM появляются при потоках газов CH_4/H_2 200/50 и 50/50 мл/мин (Рис. 30 б). Для всех образцов, полученных с использованием наименьшей концентрации Fe (0.5 масс.%), характерно проявление RBM пиков вне зависимости от скорости потоков газов и соотношения H_2 к CH_4 (Рис. 30 в, г).

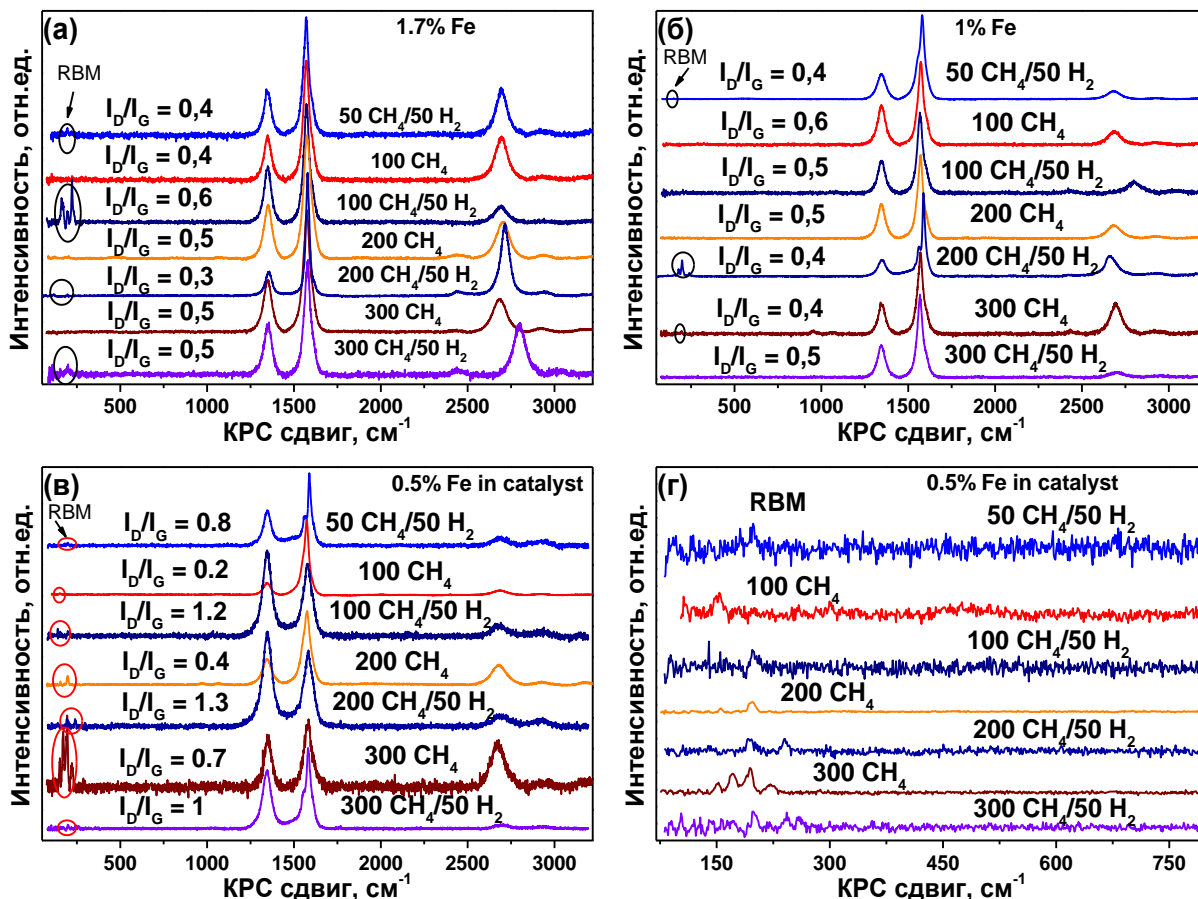


Рис. 30. Спектры КРС УНТ, синтезированных на каталитических системах с содержанием Fe 1.7% (а), 1% (б) и 0.5% (в, г). Соотношение газов в смеси и скоростей потоков представлено в виде $x\text{CH}_4/y\text{H}_2$, где x, y – скорости потоков в мл/мин. RBM пики указаны овалами на (а–в). Сравнение RBM пиков УНТ в области от 100 до 800 см^{-1} , синтезированных на катализаторе с 0.5 масс.% Fe (г).

На Рис. 31 представлены микрофотографии ПЭМ очищенных УНТ, синтезированных при скоростях потоков газов CH_4 200 мл/мин и H_2 50 мл/мин с использованием каталитической системы с различным содержанием Fe. Производительность катализатора была определена по следующей формуле:

$$\omega = \frac{m(\text{УНТ})}{m(\text{Fe})} \times 100\%$$

Производительность составила 66 %, 40 % и 30 % при использовании систем с содержанием Fe 1.5 масс.%, 1 масс.% и 0.5 масс.%, соответственно.

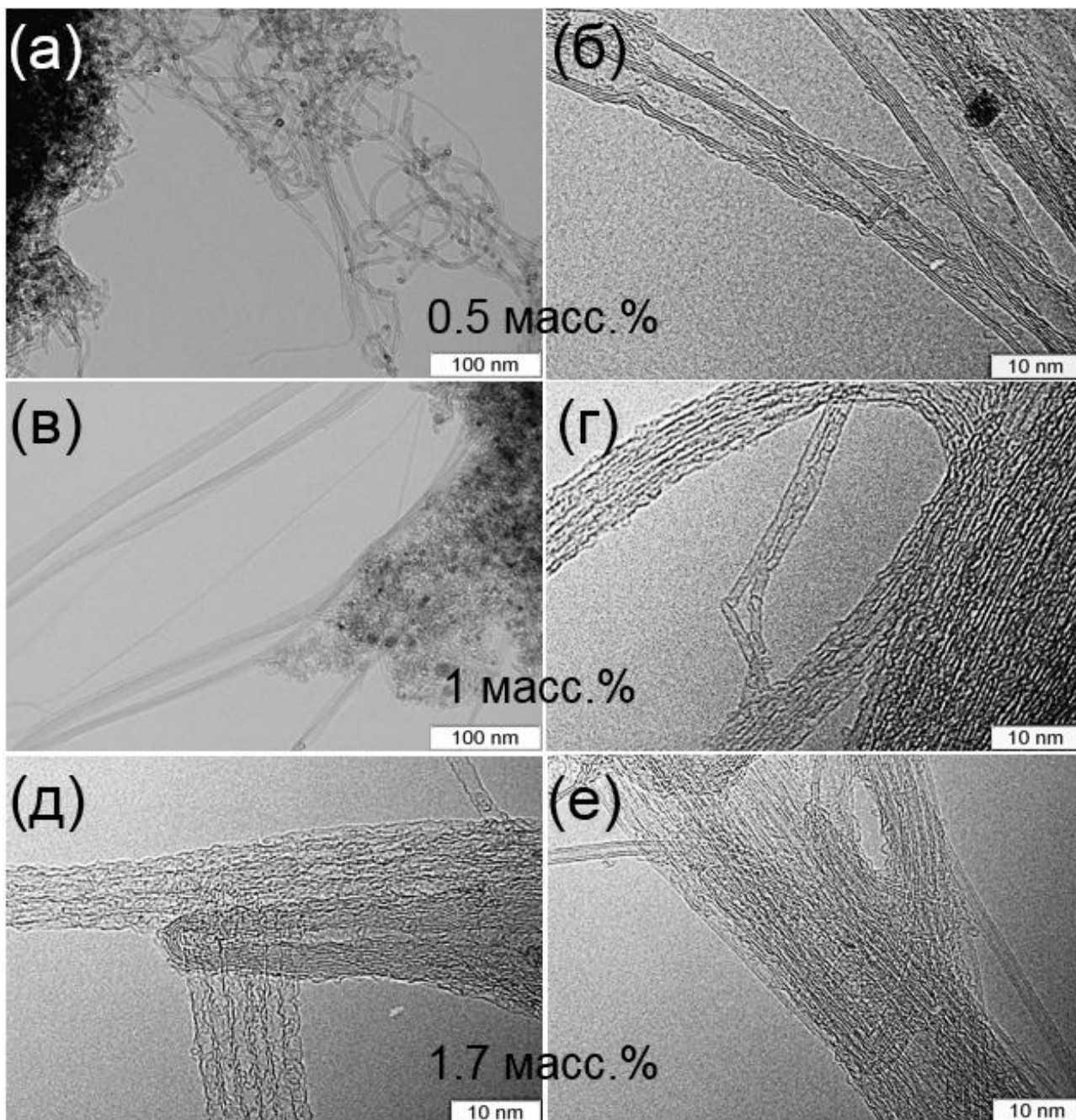


Рис. 31. Изображения ПЭМ УНТ, синтезированных с использованием 0.5 масс.% (а, б), 1 масс.% (в, г) и 1.7 масс.% (д, е) Fe в каталитической системе и потоков газов CH_4 200 мл/мин и H_2 50 мл/мин.

С помощью анализа данных ПЭМ были выявлены различные типы УНТ в образцах (Рис. 31). Изображения низкого разрешения ПЭМ демонстрируют образование индивидуальных МУНТ различного диаметра (Рис. 31 а) и длинных пучков более тонких УНТ (Рис. 31 в), синтезированных с использованием каталитической системы с содержанием Fe 0.5 масс.% и 1 масс.%, соответственно. Изображения ПЭМ высокого разрешения подтверждают образование малослойных УНТ (Рис. 31 б) и ОУНТ диаметром около 1 нм при использовании Fe 1 масс.% (Рис. 31 г). Изображения ПЭМ углеродного материала, синтезированного с использованием каталитической системы,

содержащей 1.7 масс.% Fe, показывают образование ОУНТ, МУНТ (Рис. 31 д) и ДУНТ (Рис. 31 е).

Используя идентичные молекулы кластерных соединений $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$ в качестве источника каталитических частиц, ожидалось образование УНТ одинаковых или близких по диаметру. Однако, в наших экспериментах средний диаметр УНТ варьируется от ~1 нм для ОУНТ до ~15 нм для МУНТ. Процесс получения каталитически активных частиц заключается в разложении каталитической системы на воздухе с последующим восстановлением полученных кислородсодержащих соединений в атмосфере H_2 . Модельные эксперименты с Кеплератом без носителя выявили образование фаз Fe_3Mo , Fe, и Mo (Подробно процесс описан в части 3.1. «Поликристаллические полимолибдаты»). На основании этого мы полагаем, что частицы Fe_3Mo катализируют рост ОУНТ и/или ДУНТ, в то время как рост МУНТ могут катализировать частицы Fe. При малом содержании Fe на носителе (0.5 масс.%) разложение метана при $900^\circ C$ приводит к формированию ОУНТ независимо от присутствия водорода в газовой смеси. При 1.7 масс.% содержании Fe ОУНТ образуются лишь в случае добавления водорода в реакционную газовую смесь (Рис. 30 а). Возможно, использованные условия восстановления не были оптимальными для превращения всех кислородсодержащих соединений в металлические частицы, в том числе, из-за быстрого процесса восстановления. Другая роль H_2 может быть в модификации поверхности металлических частиц с образованием мест для зародышеобразования ОУНТ.

3.2.1.3 Катализаторы Co-Mo, Ni-Mo и Fe-Mo

Эксперимент по синтезу УНТ на полимолибдатах Co-Mo, Ni-Mo и Fe-Mo без нанесения на MgO были проведены с целью установить влияние подложки на образование УНТ. Для этого каталитические частицы были получены путём разложения полимолибдатов Co, Ni и Fe с последующим восстановлением в атмосфере водорода. Разложение полимолибдатов проводили на воздухе при температуре $700^\circ C$. В CCVD-реакторе непосредственно перед началом синтеза УНТ проводили восстановление в потоке H_2 . Лодочка с порошком полимолибдатов Co, Ni или Fe вводилась в горячую зону реактора с помощью манипулятора, где находилась в течение 10 минут в потоке H_2 (150 мл/мин). После чего в реакционную зону подавали смесь газов H_2/C_2H_4 (50/50 мл/мин) в течение 30 минут при температуре $900^\circ C$ для синтеза УНТ. В результате наблюдалось образование чёрного порошка. Металлические частицы были растворены с помощью концентрированной соляной кислоты.

По данным РЭМ образование трубчатого углерода наблюдается в случае использования Ni-Mo катализатора (Рис. 32 в). В то время как при использовании катализаторов Co-Mo (Рис. 32 а) и Fe-Mo (Рис. 32 б) наблюдается образование только аморфного углерода.

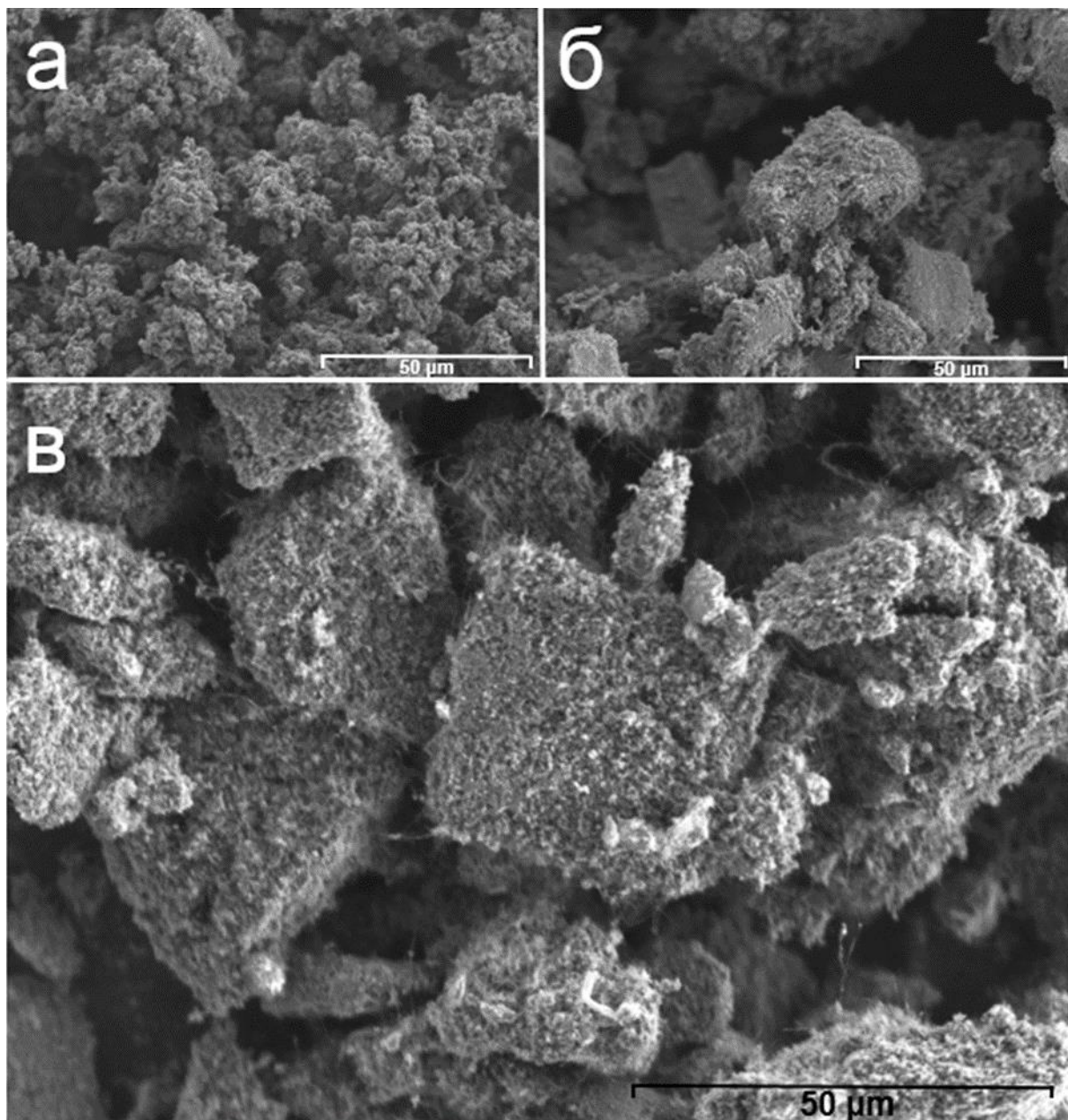


Рис. 32. Изображения РЭМ углеродного материала, синтезированного с использованием $\{Co_4Mo_{12}\}$ (а), $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$ (б) и $\{Ni_4Mo_{12}\}$ (в) в потоке газов C_2H_4 50 мл/мин и H_2 50 мл/мин. В результате синтеза образуется аморфный углерод (а, б), наличие углерода трубчатой формы наблюдается в образце (в).

Образец, полученный с использованием Ni-Mo катализатора был исследован с помощью ПЭМ. Было установлено, что в результате CCVD-синтеза образуется набор углеродных структур разной морфологии, что подтверждает данные РЭМ. Основной составляющей образца являются МУНТ со средним внешним диаметром 37 нм (Рис. 33 а, б, в). В значительном количестве в образце встречается аморфный углерод

(Рис. 33 а, в) и углеродные волокна (Рис. 33 б). Таким образом, использование полимолибдатов Co, Ni и Fe без носителя MgO приводит к неконтролируемому образованию углерода различной морфологии.

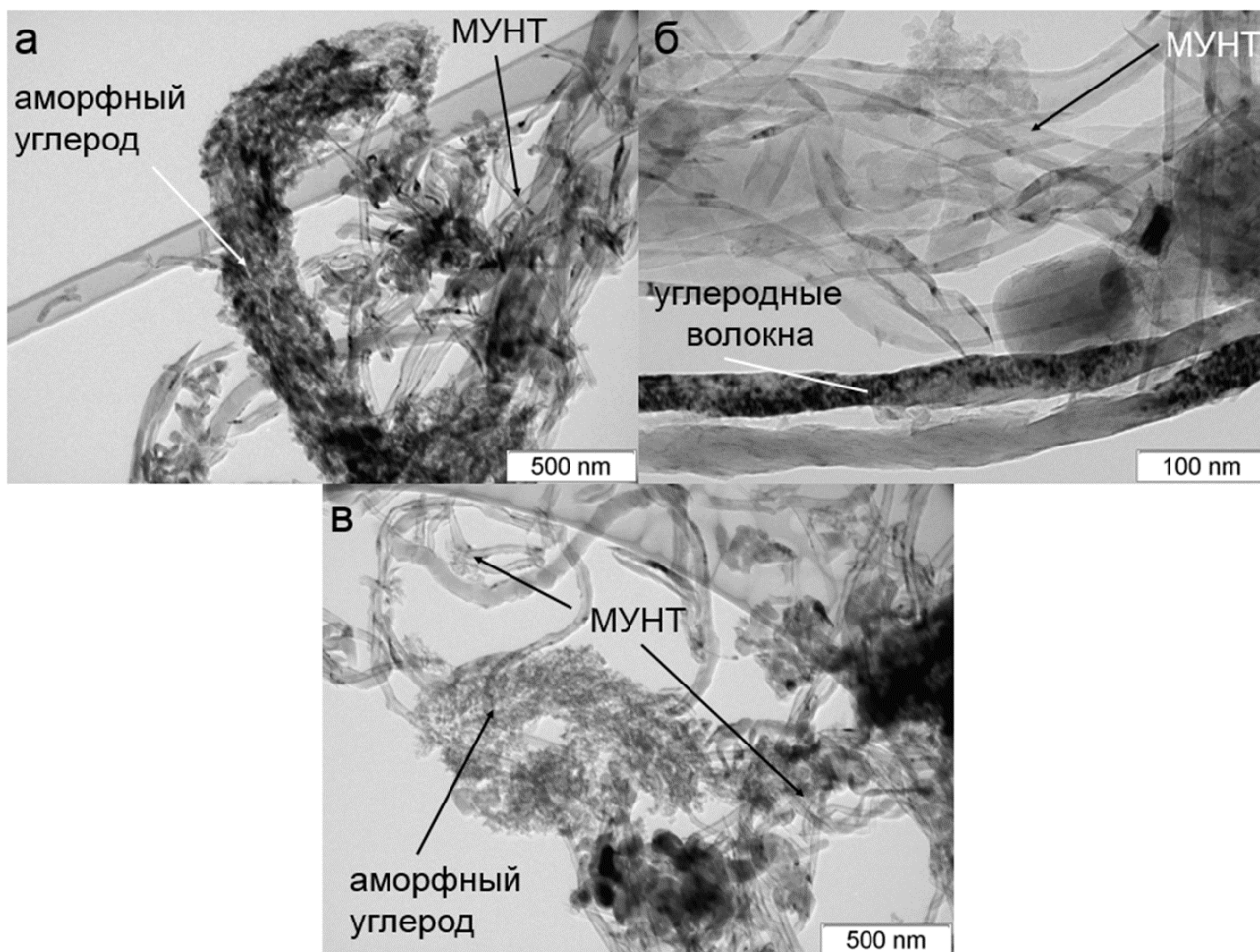


Рис. 33. Изображения ПЭМ УНТ, синтезированных с использованием полимолибдата $\{Ni_4Mo_{12}\}$ в потоке газов C_2H_4 50 мл/мин и H_2 50 мл/мин. В образце присутствуют МУНТ (а, б, в), аморфный углерод (а, в) и углеродные волокна (б).

3.2.2. Автоэмиссионные свойства УНТ, синтезированных на катализаторах Fe-Mo/MgO

На Рис. 34 представлены вольтамперные кривые полевой эмиссии УНТ, полученных при разных параметрах синтеза. Прикладываемое поле задается как макроскопическое электрическое поле, определяемое соотношением приложенного напряжения к межэлектродному расстоянию. Пороговые значения напряжения определялись при токе эмиссии в 1 мкА. Порог включения для образцов, синтезированных с использованием 0.5 масс.% Fe в катализаторе при скоростях потока CH_4 300 мл/мин и 200 мл/мин, составил 0.4 В/мкм и 0.65 В/мкм, соответственно. Большие значения 0.6, 0.7, 0.73, 0.9 В/мкм были получены для образцов, синтезированных с использованием 1.7 масс.% Fe в катализаторе при скорости потока газов CH_4/H_2 300/50 мл/мин,

200/50 мл/мин, 100/50 мл/мин и 50/50 мл/мин. На значение полевой эмиссии оказывают влияние аспектное соотношение эмиттеров и электронная структура УНТ. Полученные значения оказались лучше, чем литературные данные для катодов из МУНТ [105] и сопоставимы с результатами, полученными для образцов, содержащих ОУНТ. Мы предполагаем, что ОУНТ вносят определяющий вклад в полевую эмиссию наших образцов. Наблюдается зависимость от наличия H_2 в реакционной газовой смеси и от концентрации CH_4 . Такая тенденция связана с уменьшением количества слоёв в УНТ при увеличении общей скорости потока газов. Образец, синтезированный с использованием 0.5 масс.% Fe в катализаторе при скорости потока CH_4 300 мл/мин, демонстрирует значительно меньшее пороговое напряжение, предположительно, за счёт наличия большего количества ОУНТ в нём.

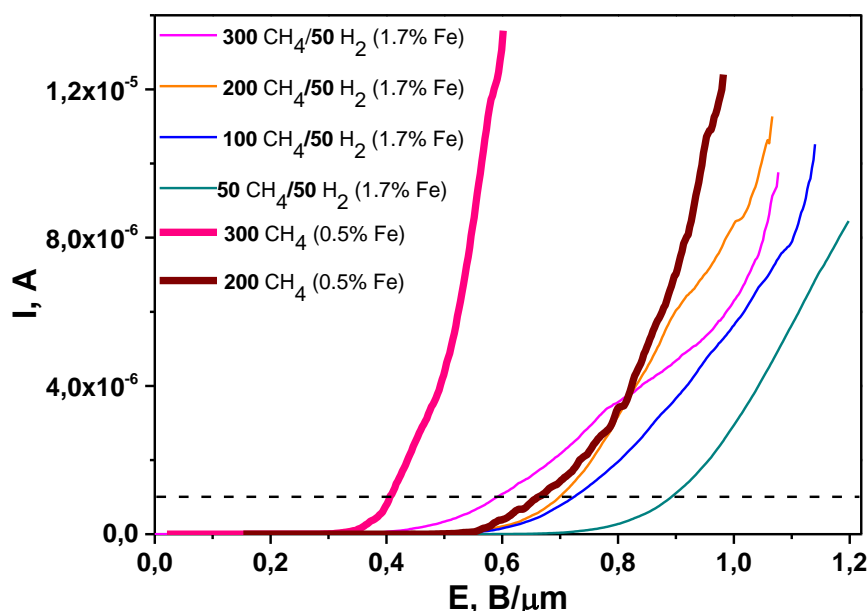


Рис. 34. Вольт-амперные кривые полевой эмиссии для УНТ, синтезированных с использованием Fe-Mo/MgO катализаторов, содержащих 1.7 масс.% Fe или 0.5 масс.% Fe, при разных скоростях потока и соотношения CH_4 и H_2 в нем. Соотношение концентрации и скоростей потока представлено в виде xCH_4/yH_2 , где x, y – скорости потоков в мл/мин.

3.2.3. Синтез УНТ при динамическом температурном профиле

Процесс состоял в постепенном нагревании систем $\{Co_4Mo_{12}/MgO\}$, $\{Ni_4Mo_{12}/MgO\}$ и $\{Fe_{30}Mo_{72}/MgO\}$ от комнатной температуры до $900^\circ C$ в потоке газов CH_4/H_2 . Более подробно аппаратура и условия синтеза описаны в разделе 2.4.2.

Типичные РЭМ микрофотографии очищенных образцов УНТ, полученных с использованием трех разных катализаторов, представлены на Рис. 35. Отдельные волокна выделяются из общей массы материала. ПЭМ исследование показало, что материалы представляют собой переплетённые индивидуальные УНТ (Рис. 36 а) с разным коли-

чеством слоёв (Рис. 36 б-г). На изображениях образцов, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO катализатора, кроме МУНТ были обнаружены пучки ОУНТ и индивидуальные ДУНТ (Рис. 36 б). Пиролиз метана на катализаторе Fe-Mo/MgO приводит к синтезу смеси МУНТ, ДУНТ и трёхслойных УНТ (Рис. 36 в). Использование Ni-Mo/MgO катализатора приводит к образованию только МУНТ (Рис. 36 г). Статистическая обработка изображений ПЭМ определила распределение УНТ по внешнему диаметру от 4 нм до 10 нм со средним значением 7 нм при использовании Fe-Mo/MgO катализатора, от 4.5 нм до 12 нм со средним значением 8 нм при использовании Co-Mo/MgO катализатора, и от 6 до 16 нм со средним значением 11 нм при использовании Ni-Mo/MgO катализатора. Значения удельной поверхности УНТ – 435 ± 26 м²/г и 247 ± 15 м²/г, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO катализаторов, коррелируют с увеличением числа слоёв в стенках нанотрубок.

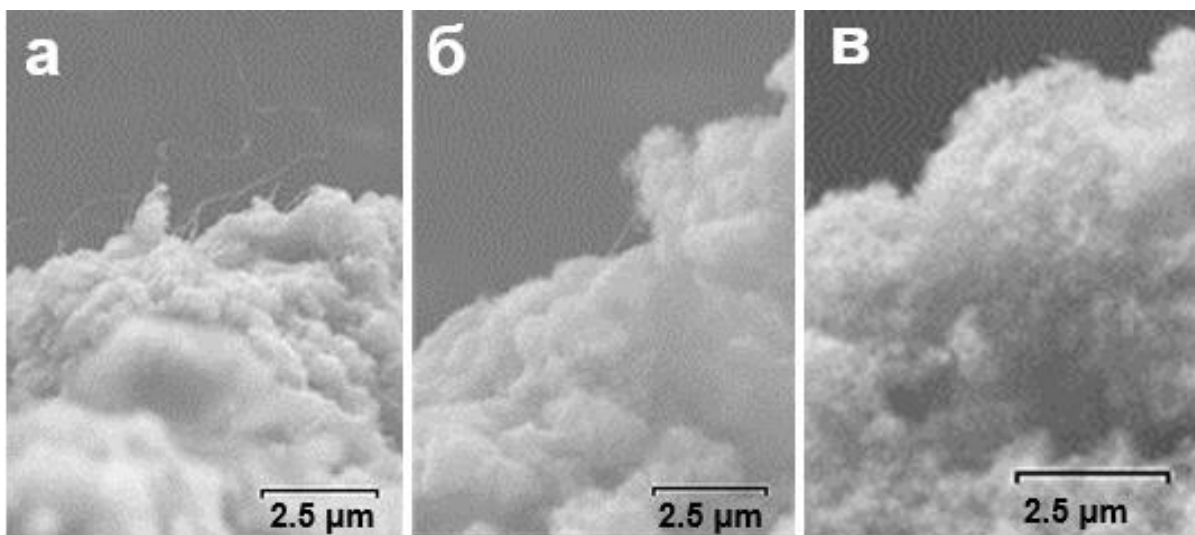


Рис. 35. Изображения РЭМ материалов, полученных с использованием Fe-Mo/MgO (а), Ni-Mo/MgO (б) и Co-Mo/MgO (в) катализаторов. Синтез проводился в потоке газов CH_4/H_2 при нагревании реактора со скоростью $5^\circ C/мин$ до $900^\circ C$ и последующим охлаждением до комнатной температуры.

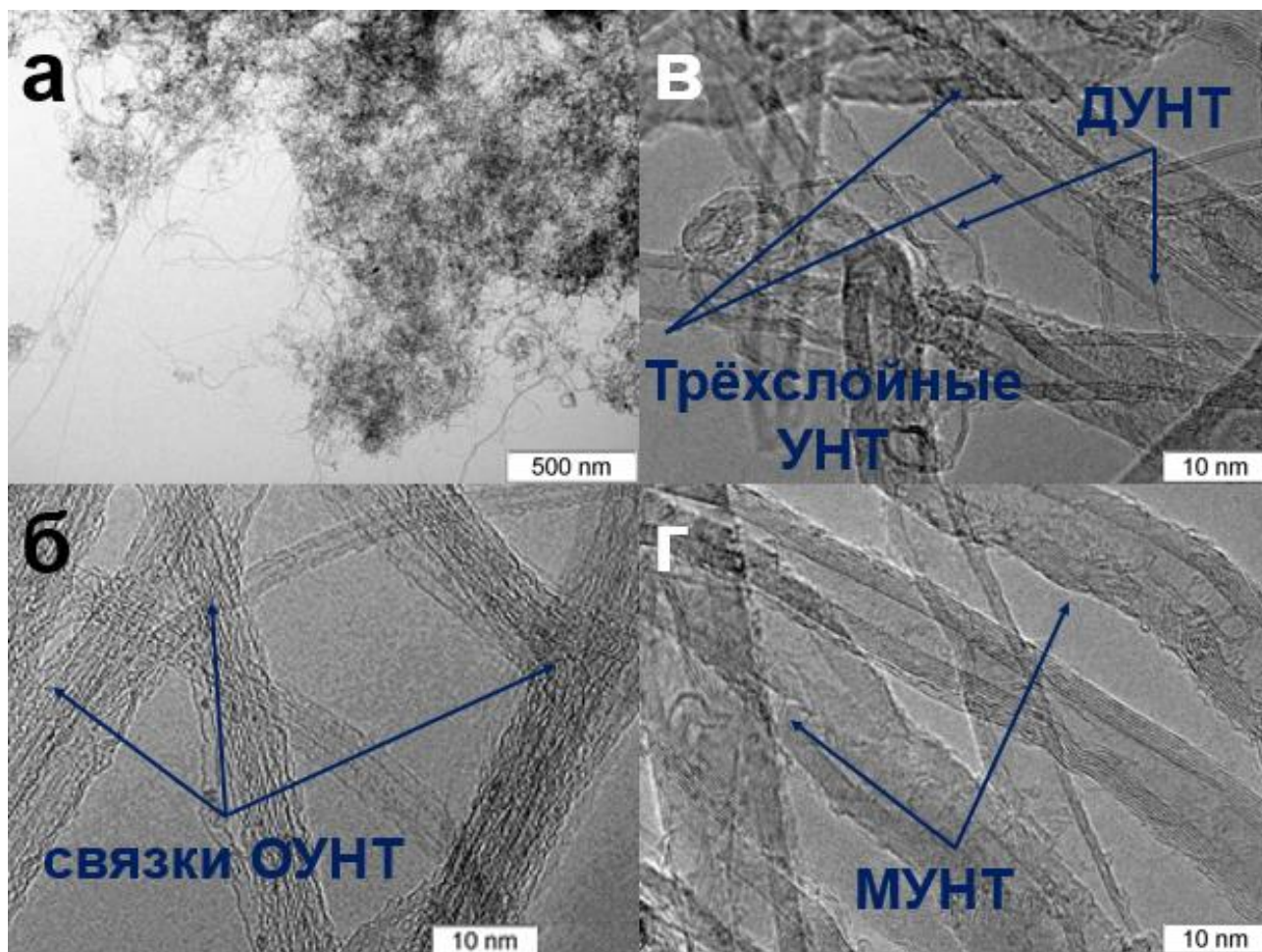


Рис. 36. ПЭМ изображения УНТ, полученных с использованием Co-Mo/MgO (обзорное (а) и высокого разрешения (б)), Fe-Mo/MgO (в) и Ni-Mo/MgO (г) катализаторов. CCVD-синтез проводился в потоке газов $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ при нагревании реактора со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 900°C и последующим охлаждением до комнатной температуры.

С помощью спектроскопии КРС были показаны структурные различия синтезированных УНТ в зависимости от каталитической системы (Рис. 37 а). В спектрах присутствуют пики, характерные для графитовых материалов: Значения I_D/I_G и $I_{G'}/I_G$ увеличиваются в ряду $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$ (Рис. 37 б), указывая на повышение плотности дефектов, и коррелируют с увеличением среднего диаметра УНТ. Ранее, в работе [165] было показано, что интенсивность G' пика по отношению к G пику увеличивается с возрастанием среднего диаметра МУНТ. Мы наблюдаем такую же зависимость. В первом диапазоне спектров КРС зафиксированы RBM для ОУНТ, синтезированных с помощью Fe-Mo/MgO и Co-Mo/MgO катализаторов. Известно, что по положению RBM можно оценить диаметр ОУНТ, однако, эти значения могут отличаться от значений диаметров, полученных статистической обработкой микрофотографий ПЭМ. Наличие УНТ диаметром более 3 нм невозможно зафиксировать, так как сигналы RBM для них находятся в области до 100 см^{-1} [166]. Кроме того, для получения «полной картины» распределения ОУНТ по диаметрам необходимы эксперименты КРС на разных длинах волн.

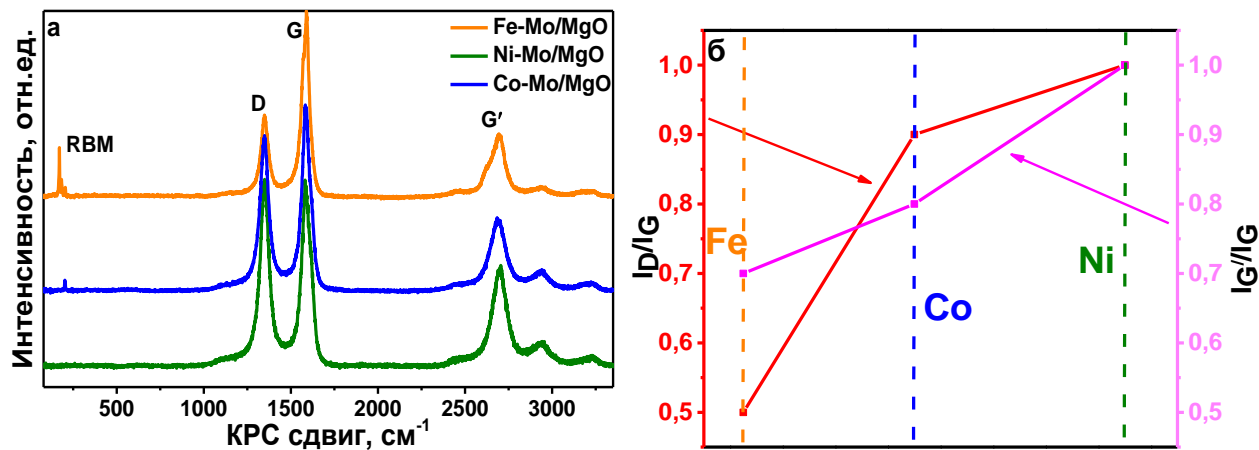


Рис. 37. Спектры КРС (а) и изменение значений соотношений интегральных интенсивностей I_D/I_G и $I_{G'}/I_G$ (б) для УНТ, синтезированных с использованием Fe-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO и Co-Mo/MgO катализаторов.

NEXAFS спектры близи СК-края поглощения углеродных материалов, полученных на Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO катализаторах, сравниваются на Рис. 38. В спектрах доминируют резонансы при 285.4 эВ и 291 эВ, относящиеся к $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$ переходам, соответственно. Пик около 288.7 эВ относят к углероду, ковалентно связанному с кислородом [159]. По данным РФЭС содержание кислорода на поверхности в исследованных образцах составило 3% (Co-Mo/MgO) и 4% (Ni-Mo/MgO). Такое различие не может объяснить заметно более высокую интенсивность в спектре углеродного образца, полученного на Ni-Mo/MgO катализаторе, в интервале энергий 287–289 эВ. Основываясь на данных КРС спектроскопии, можно предположить, что разупорядоченные углеродные области также дают вклад в эту область спектра.

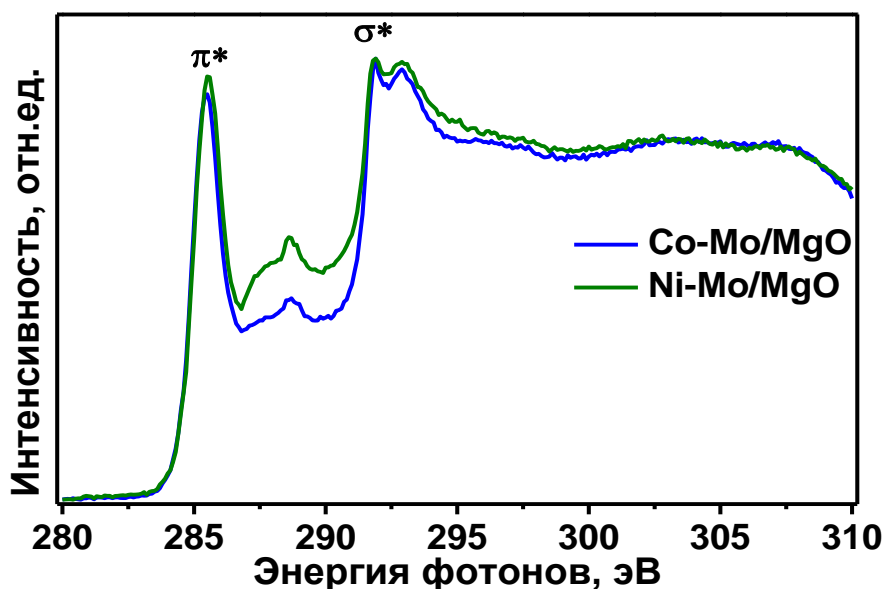


Рис. 38. NEXAFS спектры вблизи СК-края углеродных материалов, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO катализаторов.

3.2.4 Электрохимические свойства УНТ, синтезированных при динамическом температурном режиме

ЦВА кривые образцов, записанные при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с, показали форму, близкую к прямоугольной (Рис. 39 а), 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 ($2.5 < x < 3$) [167].

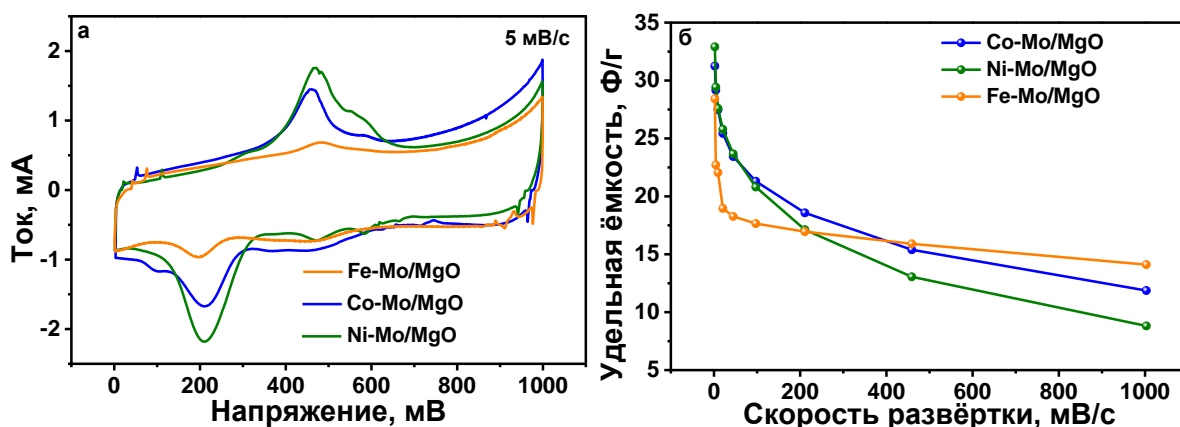


Рис. 39. ЦВА кривые (а) углеродных материалов при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с (после 30 предварительных циклов заряда-разряда) и зависимость удельной ёмкости суперконденсатора (Ф/г) от скорости развёртки потенциала (б).

Удельная ёмкость углеродных материалов уменьшается с повышением скорости развёртки потенциала (Рис. 39 б) из-за сокращения времени диффузии ионов электролита между частицами и становится пропорциональной удельной площади поверхности материала электрода. При быстрой перезарядке суперконденсаторов из электродов на основе УНТ, полученных с использованием Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO катализаторов, электрохимическая ёмкость коррелирует со значениями площадей поверхности этих материалов и увеличивается в ряду $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$. Повышению удельной ёмкости материала конденсатора при быстрой перезарядке способствует хорошая электрическая связанность материала, обеспечиваемая наличием в образцах одно- и двухслойных УНТ. Действительно, по данным спектроскопии КРС в образцах, синтезированных с использованием Fe-Mo/MgO и Co-Mo/MgO катализаторов, присутствуют RBM, отвечающие за наличие ОУНТ. При низких скоростях развёртки значительный вклад в электрохимическую ёмкость вносят окислительно-восстановительные реакции с участием Mo, а также размер и объём пор материала

электрода. Для полученных в данной работе материалов значение удельной ёмкости увеличиваются в ряду $Fe < Co < Ni$.

3.2.5 Заключение к разделу

В синтезе с использованием постоянного температурного профиля определена оптимальная температура разложения нанесенных на MgO полимолибдатов Co, Ni и Fe, которая составила 700°C. Производительность катализаторов Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO в синтезе УНТ путём разложения этилена при 900°C составила 5000-6000%. Распределение кластерных молекул одинакового размера по поверхности MgO способствует росту индивидуальных малостенных УНТ с узким распределением по внешнему диаметру, что важно для их применения во многих приложениях. По данным спектроскопии NEXAFS СК-края стенки УНТ хорошо графитизированы и имеют незначительное количество кислородсодержащих поверхностных групп. С помощью ЭДС был установлен состав металлических частиц Ni:Mo и Co:Mo, расположенных в полости УНТ, 1:1. Это согласуется с результатами, полученными при модельном эксперименте получения катализаторов в разделе 3.1. Мы полагаем, что углерод имеет более низкую растворимость в сплавах Ni-Mo и Co-Mo, чем в соответствующих переходных металлах, в результате этого скорость роста УНТ замедляется. Это влияет на вид образующихся УНТ и структуру их стенок в продуктах CCVD-синтеза.

Проведено исследование влияния содержания Fe в системе Fe-Mo/MgO и соотношения CH_4/H_2 в реакционном газе на структуру УНТ, получаемых при 900°C. 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 Кеплерата.

В результате CCVD-синтеза при использовании динамического температурного профиля были получены УНТ, структура которых изменялась в зависимости от используемого катализатора. По данным анализов спектров КРС и NEXAFS и данных измерения удельной площади поверхности образцов было установлено, что менее дефектные, с хорошо графитизированными стенками и с наименьшим средним диаметром УНТ образуются на катализаторе Fe-Mo/MgO. Присутствие ОУНТ, ДУНТ и трёхслойных УНТ в полученных материалах, использованных в качестве электродов для суперконденсаторов, влияет на ёмкостные характеристики, а именно, приводит

к повышению удельной ёмкости конденсатора при быстрой перезарядке, в том числе за счёт хорошей электрической связанности материала. Электрохимическая ёмкость при высоких скоростях развёртки потенциала увеличивается в ряду $Ni < Co < Fe$, что коррелирует со значениями площади удельной поверхности материалов. При низких скоростях развёртки значительный вклад в электрохимическую ёмкость вносят окислительно-восстановительные реакции, в том числе с участием капсулированного Mo , и значения удельной ёмкости несколько увеличиваются в ряду $Fe < Co < Ni$. Эта зависимость коррелирует с плотностью дефектов в стенках УНТ, что может способствовать их электрохимическому травлению и, следовательно, доступностью металла для ионов электролита.

3.3 Структура и свойства CN_x -нанотрубок, синтезированных с использованием нанесенных катализаторов

В качестве источника азота для синтеза CN_x -нанотрубок использовали ацетонитрил (CH_3CN), в котором соотношение N:C составляет 1:2. Ацетонитрил доставлялся в реакционную зону газом-носителем (Ar) или смесью водород/метан, которые барботировались через него. Синтез проводили с использованием Ni-Mo/MgO, Co-Mo/MgO, Fe-Mo/MgO катализаторов в условиях постоянного или динамического температурного профиля. Содержание Ni, Co и Fe в каталитических системах составляло 1 ± 0.2 масс.%, а Mo около 5 ± 0.8 масс.% по данным исследования АЭС.

3.3.1. Синтез при постоянном температурном профиле

Установка и детали эксперимента описаны в разделе 2.4.1. «Синтез УНТ и CN_x -нанотрубок при постоянной температуре». Синтез CN_x проводили путём барботирования Ar через CH_3CN при температуре $900^\circ C$ в течение 30 минут.

3.3.1.1. Влияние катализатора на структуру и содержание азота в CN_x -нанотрубках

Микрофотографии ПЭМ показали образование трубчатых структур в продуктах синтеза CCVD из ацетонитрила (Рис. 40). В независимости от используемого катализатора материал состоял из индивидуальных МУНТ (Рис. 40 а, б, в), обладающих бамбукообразной структурой (Рис. 40 г, д) и структурой «рыбья кость» (Рис. 40 г, справа), характерными для азотдопированных УНТ. Средний внешний диаметр CN_x -нанотрубок составил около 8 нм, 12 нм и 15 нм при синтезе с использованием Ni-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторов, соответственно. При этом во всех образцах присутствовали нанотрубки, внешний диаметр которых достигал 60 нм. На катализаторе Ni-Mo/MgO образовались нанотрубки, обладающие самым широким распределением по внешнему диаметру в серии исследуемых образцов. Таким образом, при замене источника углерода с этилена на ацетонитрил при сохранении других синтетических условий одинаковыми кардинально изменятся структура получаемых УНТ: с малослойных УНТ с узким распределением по диаметру на многослойные CN_x -нанотрубки с внешним диаметром в диапазоне от 8 нм до 50 нм. Поверхностное содержание азота в МУНТ было определено из обзорных РФЭС спектров и составило 1.5 ± 0.2 ат.%, 2 ± 0.2 ат.% и 2.7 ± 0.3 ат.% при использовании Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO катализаторов, соответственно.

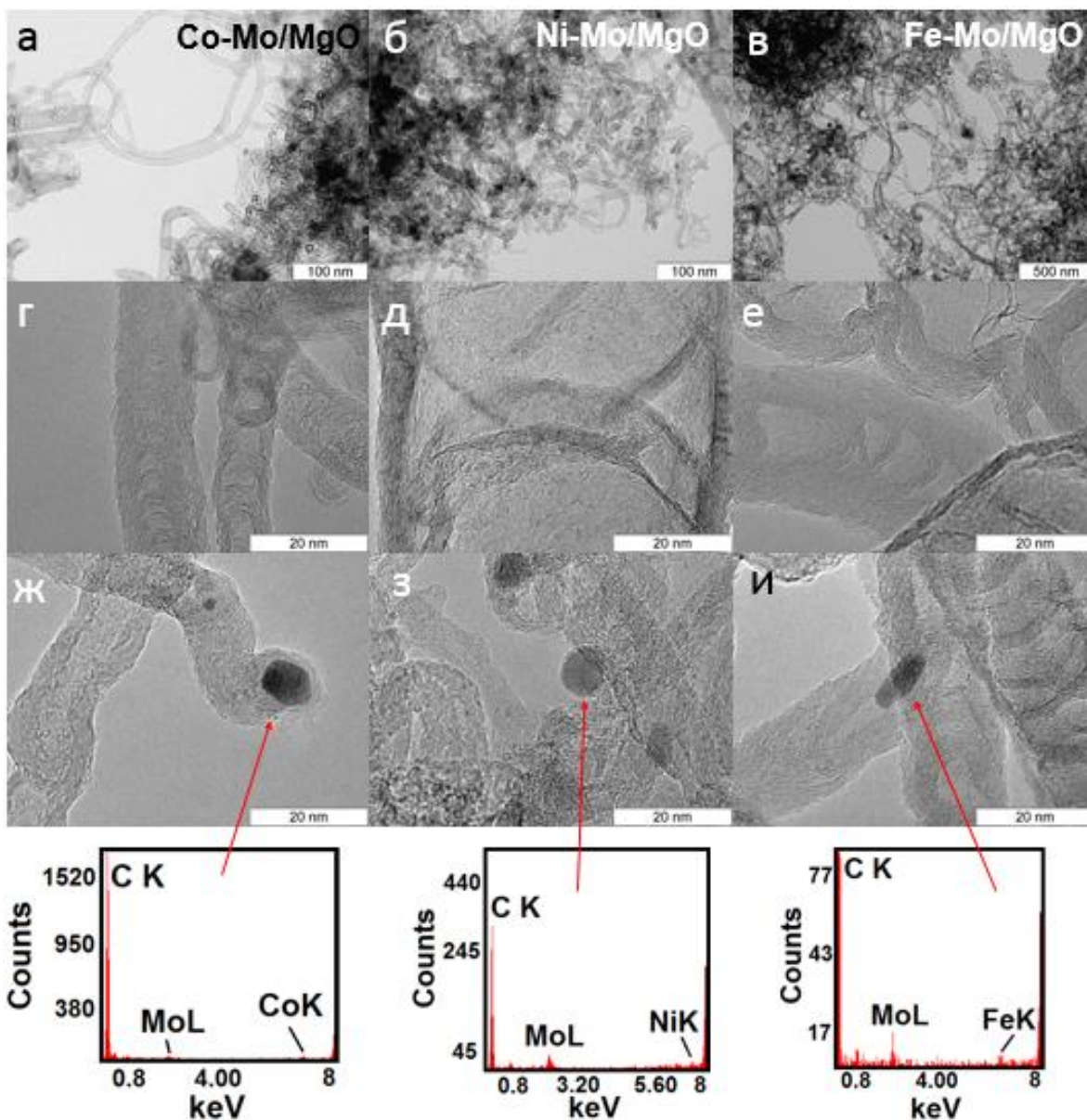


Рис. 40. Микрофотографии ПЭМ CN_x -нанотрубок, синтезированных на катализаторах (а) Co-Mo/MgO, (б) Ni-Mo/MgO, (в) Fe-Mo/MgO при 900°C.

КРС-спектры образцов представлены на Рис. 41а. Отношение интенсивностей I_D/I_G составило 1.3, 1.3, 1.5 для образцов, синтезированных на катализаторах Co-Mo/MgO, Fe-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO, соответственно. Таким образом, катализаторы на основе Co и Fe способствуют образованию менее дефектных МУНТ. В ряду Ni-Co-Fe происходит увеличение значений I_G/I_G от 0.05 к 0.06 и до 0.15. На Рис. 41б представлены изменения соотношений I_D/I_G и I_G/I_G в зависимости от общего содержания азота в МУНТ. Содержание азота уменьшается в ряду каталитически активных металлов Ni-Co-Fe как 2.7 ± 0.3 ат.%, 2 ± 0.2 ат.% и 1.5 ± 0.2 ат.%, и в результате этого происходит увеличение интенсивности G' пика.

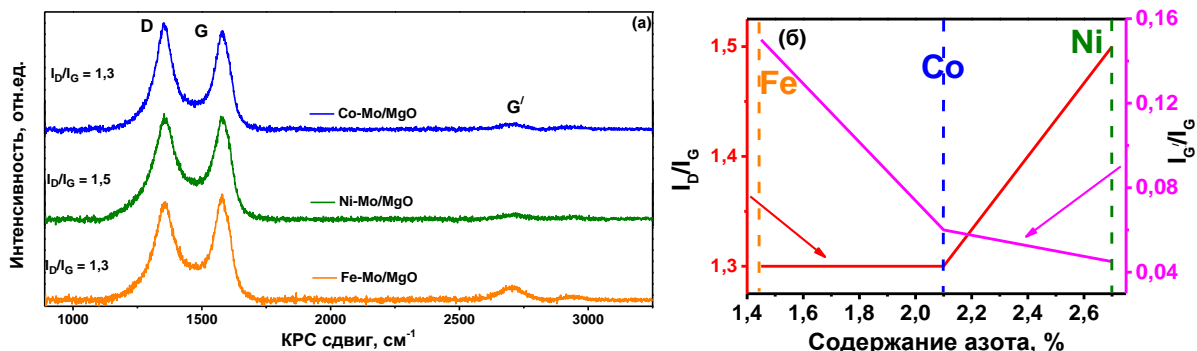


Рис. 41. (а) Спектры КРС CN_x -нанотрубок, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторов при 900°C. (б) Зависимость I_D/I_G и I_G/I_G от содержания азота в CN_x -нанотрубках.

Химические формы азота на поверхности N-МУНТ были определены из разложения N 1s спектров, полученных методом РФЭС (Рис. 42). Для описания спектров потребовалось 5 компонент с энергией связи 398 эВ, 399.5 эВ, 401 эВ, 402.3 эВ и 404.3 эВ N 1s электронов. Пик ~ 398 эВ может быть отнесён к пиридиновому азоту. Второй пик при 399.5 эВ соответствует пиррольному азоту. Следующий пик при ~ 401 эВ может быть отнесён к графитоподобной форме азота, который появляется путём замены sp^2 атомов углерода на атомы азота. Пик при 402.3 эВ можно отнести к состоянию азота, связанного с кислородом, тогда как пик при 404.3 эВ относится к молекулярному азоту [168]. В **Т а б л и ц а 2** приведено процентное содержание форм азота в CN_x -нанотрубках в зависимости от типа катализатора. Относительное содержание пиррольной формы в CN_x -нанотрубках увеличивается в ряду катализаторов Fe-Ni-Co. Влияние природы металла на содержание пиридиновой формы азота не столь заметно, однако, содержание этой формы увеличивается в ряду Fe-Co-Ni. Графитоподобная форма азота является преобладающей во всех N-МУНТ и её относительное содержание увеличивается в ряду Co-Ni-Fe. Таким образом, возможно контролировать преобладание той или иной формы азота в CN_x -нанотрубках в зависимости от выбора каталитически активного металла (Co, Ni или Fe).

В литературе показано, что общее содержание азота в УНТ зависит от природы каталитического металла в условиях синтеза, близких к нашим. Так, в одной из работ [169] продемонстрировали увеличение содержания азота в ряду катализаторов Ni<Co<Fe при температуре синтеза 850°C из ацетонитрила. При этом количество пиридиновой формы N относительно графитоподобной увеличивается в 2 раза при использовании Fe катализатора. Даже при использовании другого прекурсора азота (NH_3) при более низкой температуре 750°C результаты аналогичны [170]. С другой стороны, есть работы [104,105], в которых общее содержание азота в УНТ

изменяется в ряду катализаторов Fe<Co<Ni. В работе [171] было показано, что при использовании катализатора 62%Fe–8%Ni-30%Al₂O₃ и смеси 40%NH₃/60%C₂H₄ доля графитоподобного азота во всех образцах N-МУНТ практически неизменна, в то время как доля пиридинового азота возрастает от 14% до 36% с увеличением общего содержания азота от 1,7 ат.% до 7,3 ат.%, соответственно. Известно, что общее содержание азота увеличивается с повышением концентрации NH₃ в синтезе [172]. Помимо УНТ в исследованных образцах присутствуют примеси аморфного углерода, что влияет на соотношение C/N в образце. Наличие Mo в катализаторе влияет на увеличение общего содержания азота в УНТ по сравнению с катализатором, содержащим только Fe, как было показано в работе [114]. При этом, в литературе нам не удалось обнаружить работ, показывающих влияние биметаллических катализаторов Fe-Mo, Co-Mo и Ni-Mo на состав и структуру CN_x-нанотрубок. Таким образом, в нашей работе продемонстрировано влияние добавки Mo к активным катализаторам Fe, Ni и Co, а именно, обнаружена следующая зависимость общего содержания азота в УНТ в ряду металлов Fe<Co<Ni.

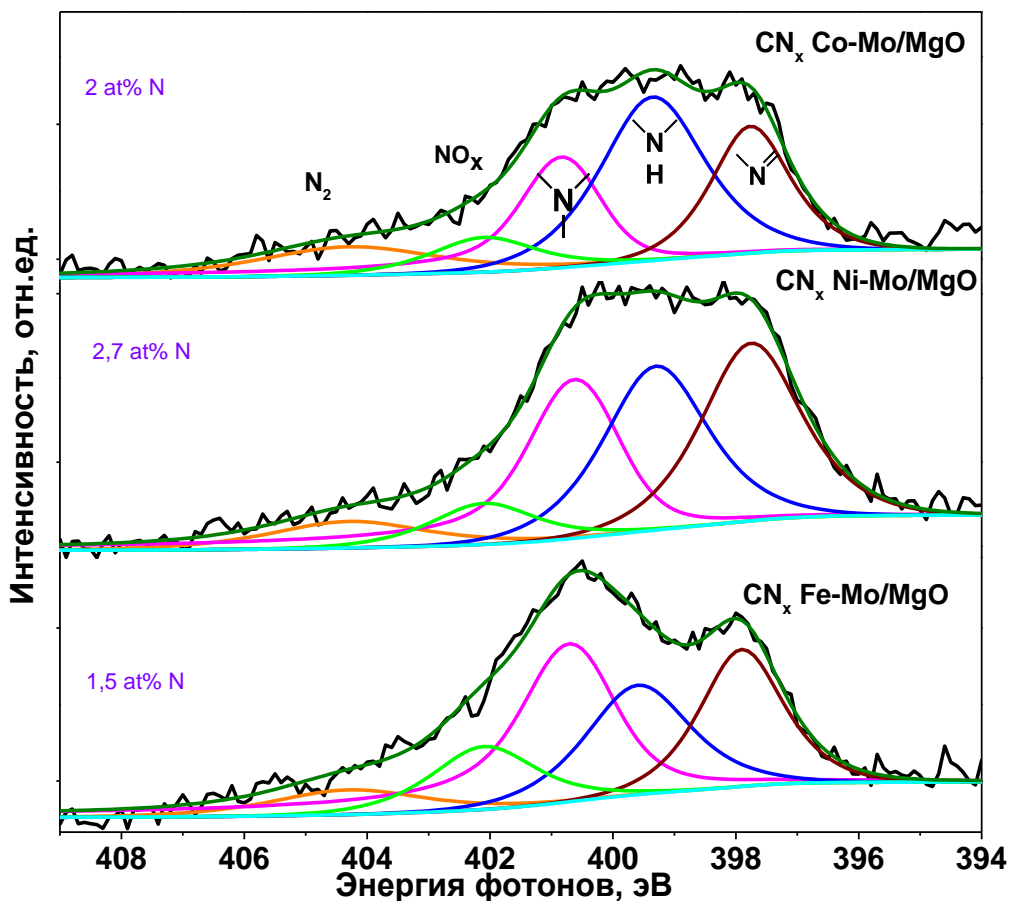


Рис. 42. РФЭС N 1s спектры CN_x-нанотрубок, синтезированных с использованием Ni-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторов. Спектры разложены на компоненты, соответствующие пиридиновому, пиррольному, графитоподобному, окисленному и молекулярному азоту (в порядке возрастания энергии связи).

Концентрация азота (ат.%) и процентное соотношение форм азота в CN_x-материалах, синтезированных с использованием разных катализаторов.

Значения получены из данных РФЭС

Катализатор	Общее содержание N, ат.%	Пиридиновый N	Пиррольный N	Графитовый N	NO _x	N ₂
Ni-Mo	2.7±0.3	27%	26%	34%	7%	6%
Co-Mo	2±0.2	20%	34%	28%	7%	11%
Fe-Mo	1.5±0.2	19%	19%	44%	11%	7%

Исследование электронного состояния азота в объеме образца (до 10 нм) осуществляли методом NEXAFS, проведя анализ спектров N K-края (Рис. 43). До σ -края 407.3 эВ спектры показали три пика при энергиях 398.6 эВ, 399.7 эВ и 400.9 эВ. По литературным данным эти энергии соответствуют переходам с N 1s уровней на незанятые π^* орбитали пиридинового, пиррольного [173–175] и графитоподобного азота [176] в структуре CN_x-нанотрубок. При этом π^* резонанс N₂ располагается при той же энергии [177, 178], что и для графитоподобного азота. Обычно этот резонанс расщепляется, что соответствует колебательной тонкой структуре π^* резонанса N₂. Площадь этого пика увеличивается в ряду Ni<Co<Fe в соответствии с суммарным количеством N₂ и графитоподобного азота по данным РФЭС N 1s спектров (Т а б л и ц а 2). Так как молекулы азота в основном заключены в полости CN_x-нанотрубок, можно предположить, что стенки нанотрубок, синтезированных с использованием Fe-Mo/MgO катализатора, толще, что согласуется с данными анализа ПЭМ.

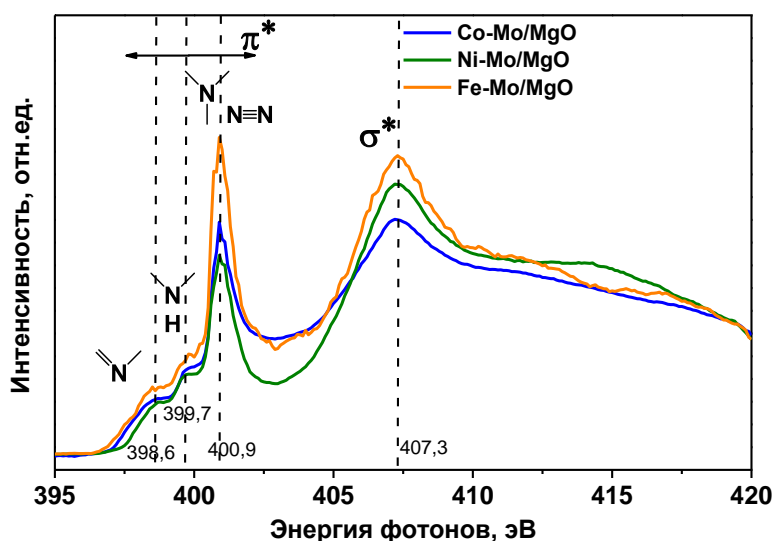
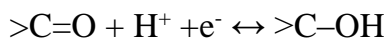


Рис. 43. NEXAFS спектры, измеренные вблизи N K-края поглощения CN_x-нанотрубок, синтезированных на Co-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторах при 900°С.

3.3.1.2 Электрохимические свойства CN_x -нанотрубок в суперконденсаторе

Зависимость удельной ёмкости электродов из CN_x -нанотрубок, синтезированных с использованием катализаторов Co-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO, от скорости развертки потенциала представлена на Рис. 44а. Значения ёмкости изменяются от 44 до 11.5 Ф/г (Co-Mo/MgO), от 61 до 16.3 Ф/г (Ni-Mo/MgO) и от 38 до 18.6 Ф/г (Fe-Mo/MgO) при уменьшении скорости развертки от 2 мВ/с до 1000 мВ/с. ЦВА кривые, измеренные при 5 мВ/с (после 3 циклов при каждой скорости развёртки до 5 мВ/с), сравниваются на Рис. 44б. Кривые для CN_x -нанотрубок, синтезированных с использованием катализаторов Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO, имеют форму, близкую к прямоугольнику, что характерно для двойнослойной ёмкости углеродных материалов [179]. Небольшие пики при 450 мВ на зарядной кривой и 230 мВ на разрядной кривой соответствуют обратимым окислительно-восстановительным превращениям кислородсодержащих функциональных групп на поверхности CN_x -нанотрубок. Электрохимическую активность в кислотном электролите проявляют карбонильные группы [180]:



Особенно отчётливо этот вклад проявляется для CN_x -нанотрубок, синтезированных с использованием Ni-Mo/MgO катализатора. Методом РФЭС было установлено, что общее содержание кислорода в N-МУНТ составляет 4.5 ± 0.5 ат.%, 4.6 ± 0.5 ат.% и 5.6 ± 0.6 ат.% для Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO, соответственно. Так как при малых скоростях развертки потенциала, окислительно-восстановительные процессы вносят наибольший вклад в удельную ёмкость суперконденсатора, самая высокая ёмкость наблюдается для CN_x -нанотрубок, синтезированных на Ni-Mo/MgO катализаторе, и равна ~ 60 Ф/г при 5 мВ/с (Т а б л и ц а 3). При больших скоростях развертки потенциала, ёмкость углеродного материала обеспечивается поверхностью, доступной для электролита. Удельная площадь поверхности N-МУНТ, рассчитанная по методу БЭТ, составила 164 ± 10 м²/г, 204 ± 12 м²/г и 264 ± 16 м²/г в ряду катализаторов Fe-Mo/MgO < Ni-Mo/MgO < Co-Mo/MgO. Однако, поверхность МУНТ, полученных на Ni-Mo/MgO катализаторе, содержит наибольшее количество азота, который влияет на поляризацию углеродной поверхности, увеличивая ее сорбционную ёмкость к ионам электролита.

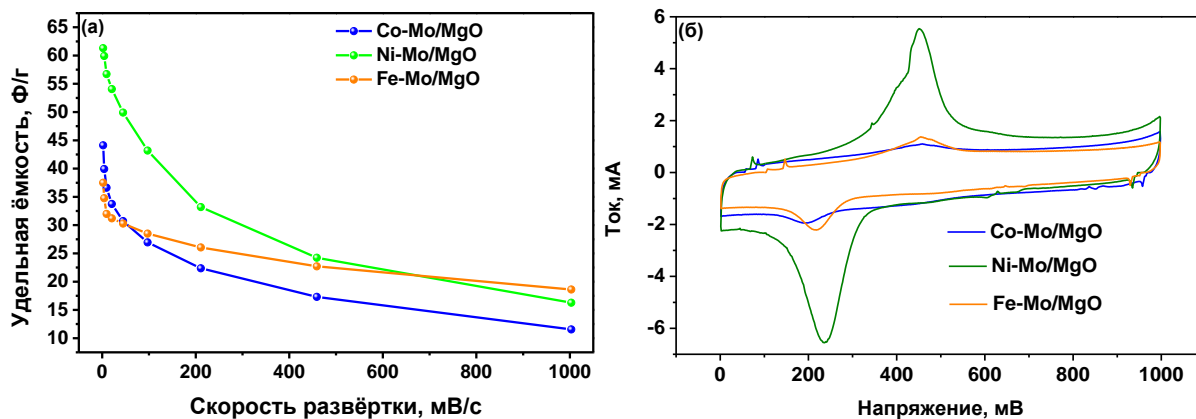


Рис. 44. (а) Зависимость удельной ёмкости CN_x -нанотрубок, синтезированных на разных катализаторах, от скорости развёртки потенциала. (б) Сравнение ЦВА кривых, зарегистрированных при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с.

Т а б л и ц а 3

Удельная ёмкость CN_x -нанотрубок, синтезированных на разных катализаторах, в суперконденсаторе (Ф/г), содержание азота и кислорода (ат.%), величина удельной площади поверхности (m^2/g).

Катализатор	Азот, ат.%	Кислород, ат.%	$S_{\text{ВЕТ}}$	Удельная ёмкость, Ф/г	
				при 2 мВ с ⁻¹	при 1000 мВ с ⁻¹
Ni-Mo/MgO	2.7±0.3	5.6±0.6	204±12	61	16.3
Co-Mo/MgO	2±0.2	4.6±0.5	264±16	44	11.5
Fe-Mo/MgO	1.5±0.2	4.5±0.4	164±10	3	18.6

3.3.1.3. Электрохимические свойства CN_x -нанотрубок в литий-ионном аккумуляторе

Полученные углеродные материалы были протестированы в электродах литий-ионных аккумуляторов. Детали изготовления электродного материала и сборки ячеек описаны в разделе 2.5.2. Первые два цикла разряда (D) и заряда (C) ячеек представлены на Рис. 45. В процессе первого ввода ионов лития в образец наблюдаются два плато (Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторы) или три плато (Ni-Mo/MgO катализатор) на кривой разряда D1 (Рис. 45 а, в, д). Плато около 0.75 В соответствует разложению молекул электролита и формированию из продуктов разложения пленки на поверхности анодного материала. Плато при 0.1 В относят к интеркаляции ионов Li в углеродный материал. Для CN_x -нанотрубок, синтезированных с использованием Ni-Mo/MgO катализатора, появляется третье плато около 1.5 В из-за низкого барьера диффузии ионов Li во внутрь CN_x -нанотрубок. Такое поведение разрядной кривой объясняется повышенным содержанием инкорпорированного азота по сравнению с другими образцами, что помогает интеркаляции Li и взаимодействию его с поверхностью CN_x -нанотрубок.

Циклируемость образцов CN_x -нанотрубок при разных плотностях тока представлена на Рис. 45 (б, г, е). При использованной схеме измерения плотности тока, все образцы показали хорошую долговременную циклируемость с почти 100% эффективностью. Удельная ёмкость CN_x -нанотрубок, полученных на Co-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторах составила 400 мАч/г, 480 мАч/г и 300 мАч/г после 20 циклов при плотности тока 100 мА/г в конце эксперимента, соответственно. Ёмкости этих образцов при 500 мА/г составили 120 мАч/г, 300 мАч/г и 170 мАч/г. Лучшие ёмкостные характеристики CN_x -нанотрубок, полученных с использованием Ni-Mo/MgO катализатора, объясняются более высоким содержанием азота, который создает большее количество мест для адсорбции Li на поверхности нанотрубок. При этом содержание пиридинового формы азота (20% - Co, 27% – Ni, 19% - Fe) оказывает наибольшее влияние на необратимое связывание лития, так как энергия адсорбции Li^+ на поверхности N-МУНТ составляет ~5.2 эВ по сравнению с графитоподобной формой азота – ~1.2 эВ [181].

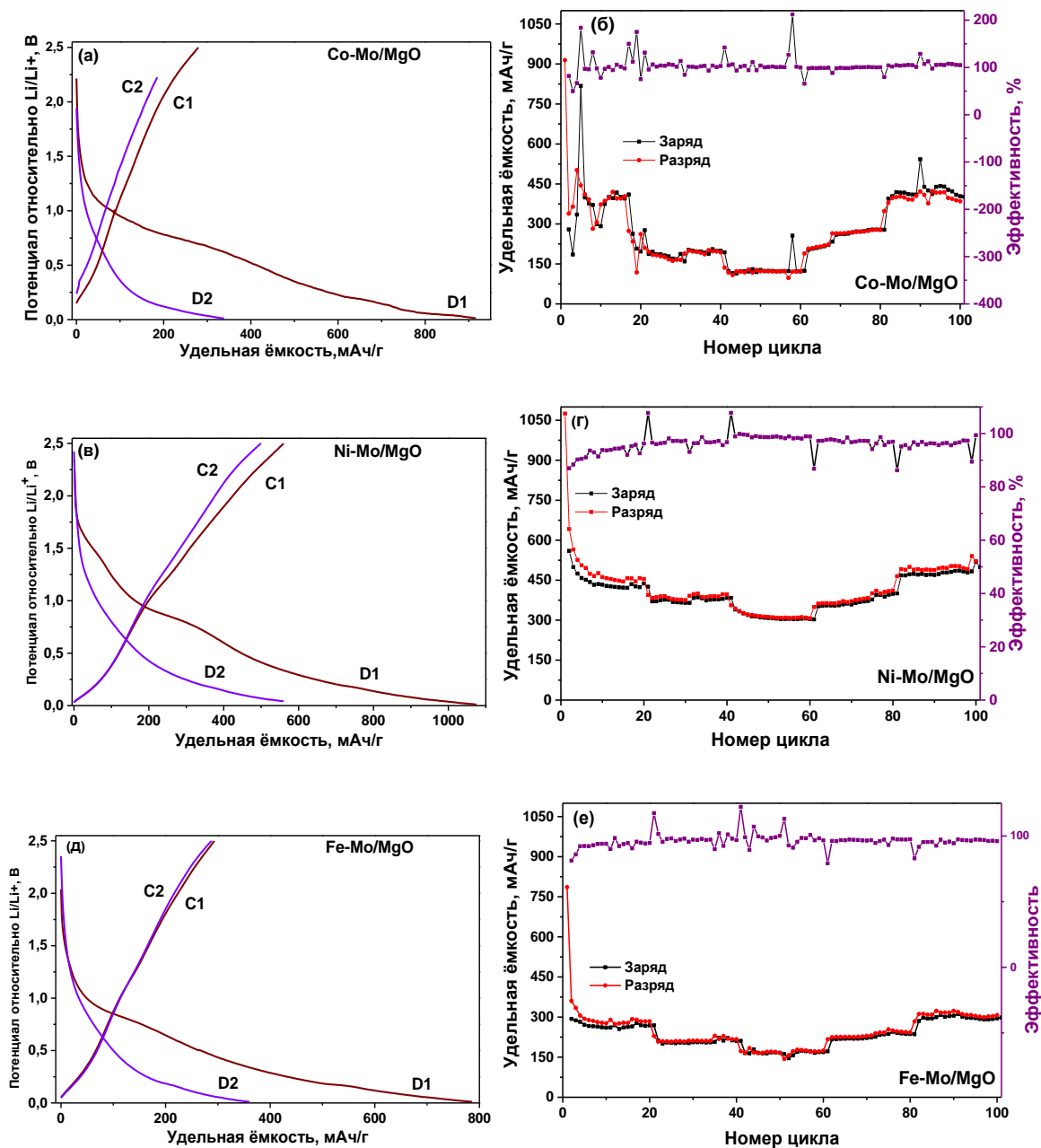


Рис. 45. (а), (в), (д) Зарядные (С) и разрядные (D) кривые для первого и второго циклов литиевой интеркаляции в электроды из CN_x -нанотрубок и (б), (г), (е) изменение удельной ёмкости при изменении плотностей тока 100 мА/г, 250 мА/г, 500 мА/г, 250 мА/г, 100 мА/г, синтезированных на Co-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO, Fe-Mo/MgO катализаторах.

3.3.2. Синтез при динамическом температурном режиме

Процесс состоял в постепенном нагревании систем $\{Co_4Mo_{12}\}/MgO$, $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$ и $\{Fe_{30}Mo_{72}\}/MgO$ со скоростью $5^\circ C/мин$ от комнатной температуры до $900^\circ C$ в потоке газов CH_4/H_2 , барботируемых через CH_3CN . Более подробно аппаратура и условия синтеза описаны в разделе 2.4.2.

3.3.2.1. Влияние катализатора на структуру и состав продукта синтеза

Изображения РЭМ полученных образцов показали наличие УНТ и неупорядоченного углерода (Рис. 46). ПЭМ анализ показал, что этот углерод является пористым с размером пор 8–20 нм (Рис. 47) и состоит из нескольких графеноподобных слоев (Рис. 48). Так как средний диаметр пор по измерениям сорбции/десорбции N_2 составил 12 нм для всех образцов, можно предположить, что он определяется размером частиц MgO , темплатирующих формирование углерода [182]. Ранее образование графеновых слоёв на MgO наблюдалось при разложении смеси метан/этанол при температуре $850^\circ C$ [131]. Мельгунов и соавторы показали, что углеродное покрытие на MgO состоит из небольших графеновых фрагментов из-за ограниченной диффузии углеродсодержащих молекул по поверхности высокодисперсного MgO [183]. В наших материалах CN_x -нанотрубки пронизывают пористый углерод (Рис. 47 а, в, е) и соединяют между собой чешуйки пористого углерода (Рис. 47 б). Металлы, закреплённые на MgO , катализируют рост МУНТ с разными диаметрами и разной морфологией (Рис. 47 а, б, в) в зависимости от природы металлических частиц и различной смачиваемости по отношению к MgO . В соответствии с данными статистического анализа изображений ПЭМ (Рис. 49 а, б, в) 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 (Рис. 49 г, д, е).

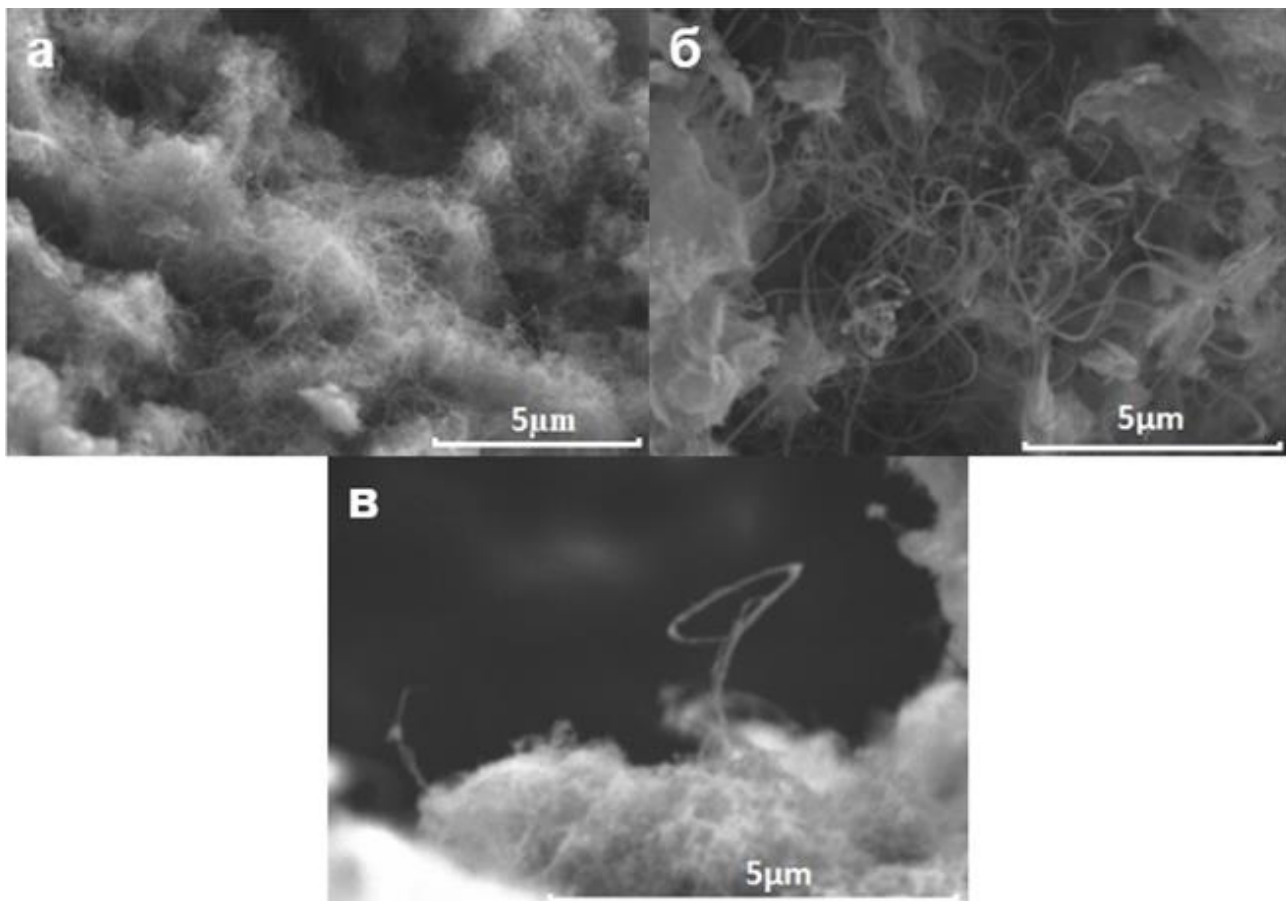


Рис. 46. РЭМ изображения CN_x -материалов, синтезированных с помощью Co-Mo/MgO (а), Ni-Mo/MgO (б) и Fe-Mo/MgO (в) катализаторов. Все углеродные материалы очищены от MgO.

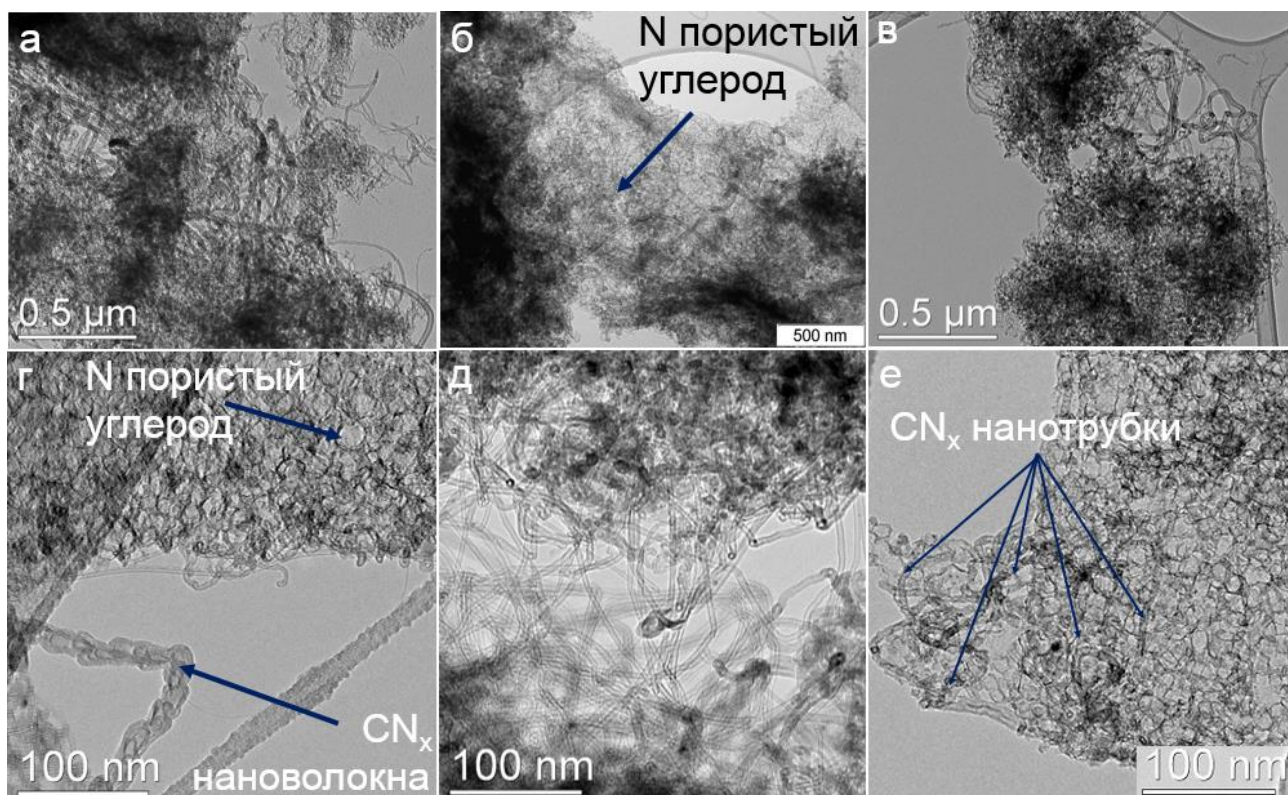


Рис. 47. Изображения ПЭМ CN_x -материалов, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO (а, г), Ni-Mo/MgO (б, д) и Fe-Mo/MgO (в, е) катализаторов. Нанотрубки, пронизывающие пористый углерод, указаны стрелками на микрофотографии (е).

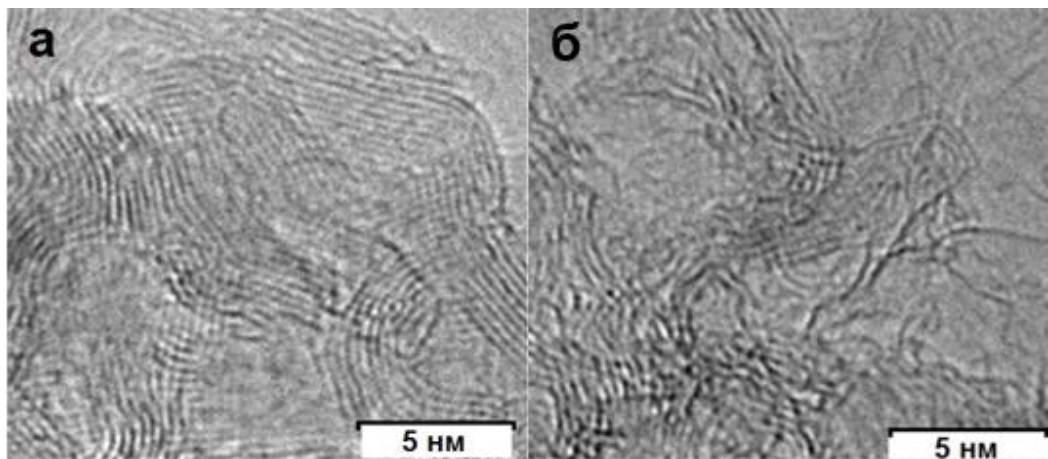


Рис. 48. Изображения высокого разрешения ПЭМ пористого углерода, полученного одновременно с CN_x-нанотрубками на Ni-Mo/MgO (а) и Fe-Mo/MgO (б) катализаторах.

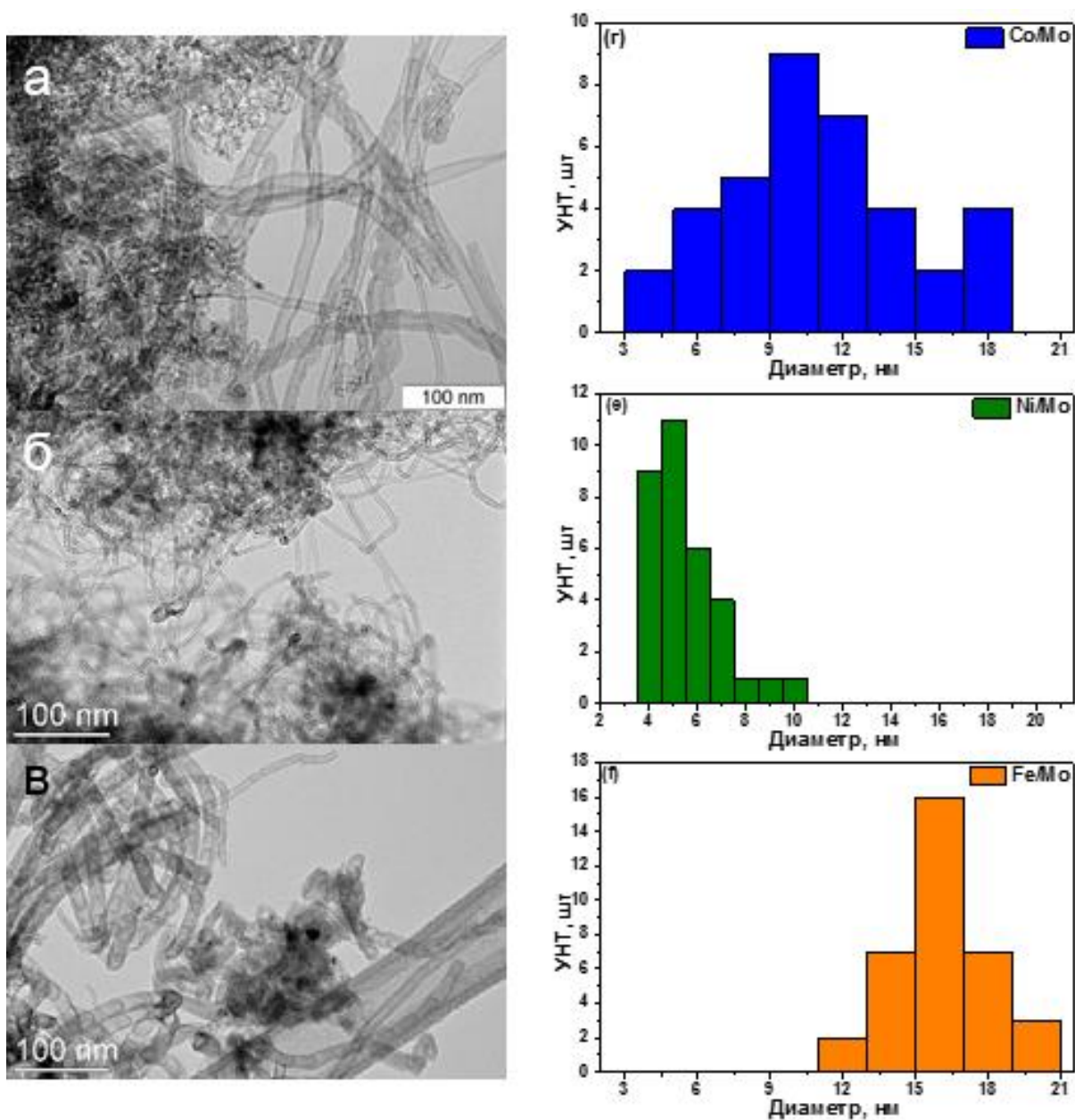


Рис. 49. Типичные изображения ПЭМ CN_x-материалов, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO (а), Ni-Mo/MgO (б) и Fe-Mo/MgO (в) катализаторов, которые были использованы для оценки внешних диаметров МУНТ. Гистограммы распределения внешних диаметров МУНТ представлены на Co-Mo/MgO (г), Ni-Mo/MgO (д) и Fe-Mo/MgO (е).

На Рис. 50 представлена схема процесса, приводящего к одновременному образованию пористого углерода и CN_x -нанотрубок в синтезе. Чесноков и соавторы показали образование УНТ и углеродной плёнки, покрывающей поверхность УНТ при разложении бутадиена на катализаторе Co/MgO . Однако, при замене бутадиена на метан происходил синтез только трубчатых структур [184]. Таким образом, мы предполагаем, что в нашем эксперименте образование пористого углерода происходит из ацетонитрила.

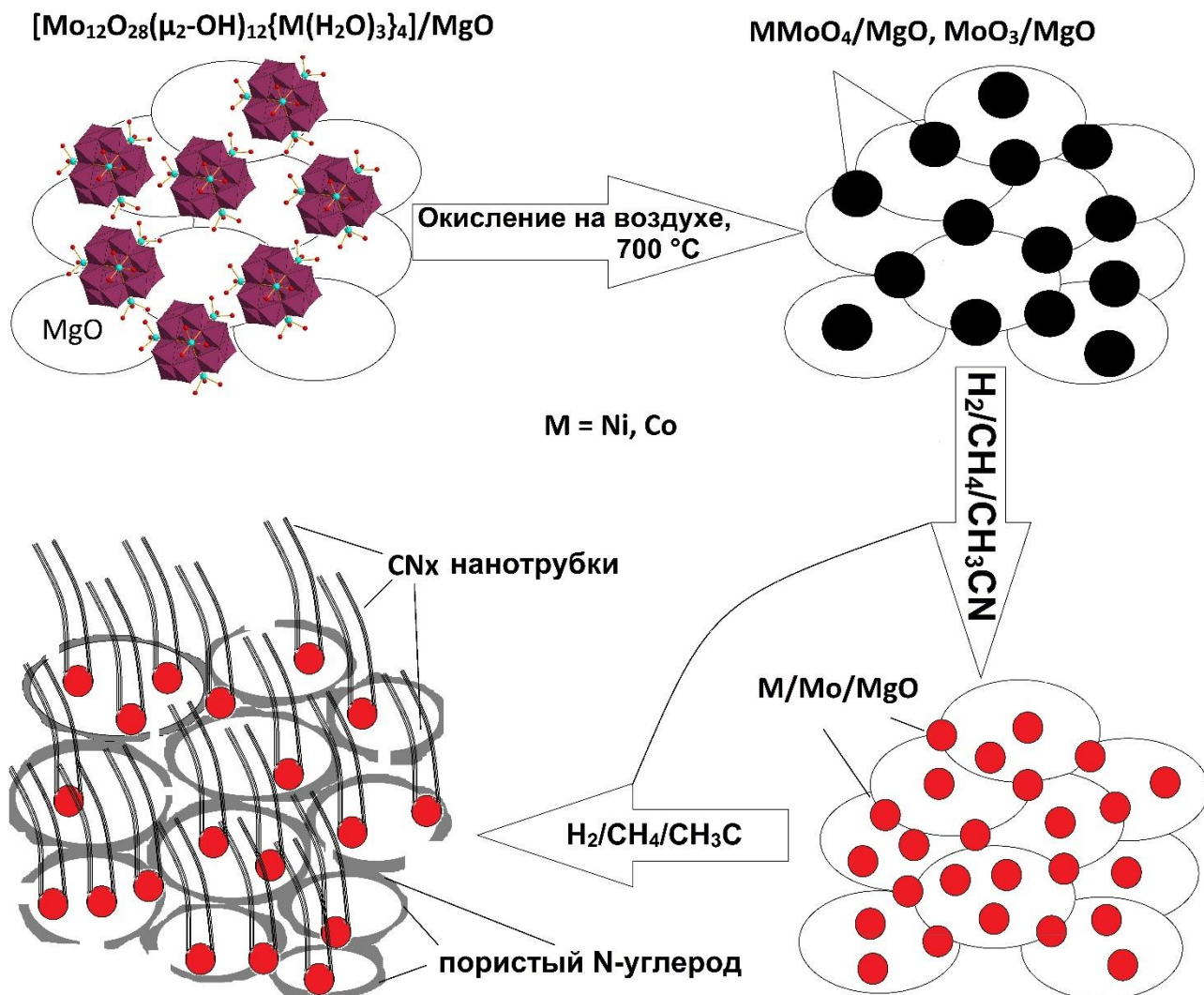


Рис. 50. Схематичное представление синтеза азотдопированного пористого углерода/N-УНТ гибридного материала с использованием $\{Ni_4Mo_{12}\}/MgO$ или $\{Co_4Mo_{12}\}/MgO$.

Спектры NEXAFS, измеренные вблизи СК-края образцов, показали интенсивный π^* резонанс при 285.2 эВ и расщеплённый σ^* резонанс при 291.6 эВ, которые характеризуют предпочтительную sp^2 -гибридизацию атомов углерода и их хорошую структурную организацию (Рис. 51).

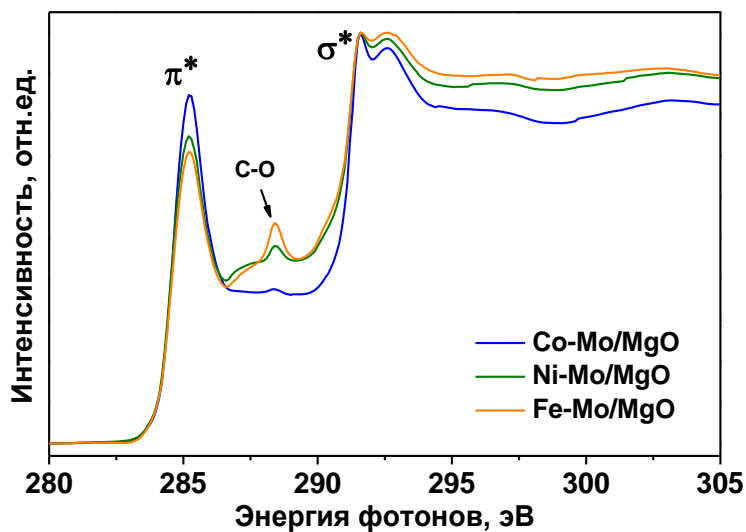


Рис. 51. Спектры NEXAFS СК-края CN_x -материалов, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторов.

Термогравиметрический анализ образцов CN_x -материалов был выполнен для оценки соотношения нанотрубок и пористого углерода. ТГ, ДТГ и ДСК кривые, полученные при нагревании образцов в атмосфере O_2/Ar , сравниваются на Рис. 52. Образцы начинают терять вес в диапазоне температур 440–450°C, процесс горения завершается при 640°C, 690°C, 620°C при использовании Co-Mo/MgO, Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторов, соответственно (Рис. 52 а, б, в). По окончании процесса горения остаётся ~5 масс.% соответствующих оксидов металлов. Широкие пики на кривых ДТГ соответствуют присутствию углерода в разных формах. В случае использования Fe-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO катализаторов кривые ДСК полученных материалов имеют по два экзотермических пика при 540°C, 570°C и 608°C, 650°C, которые могут быть отнесены к горению пористого углерода и CN_x -нанотрубок, соответственно, в то время как при использовании Co-Mo/MgO катализатора пики ДСК не разделимы.

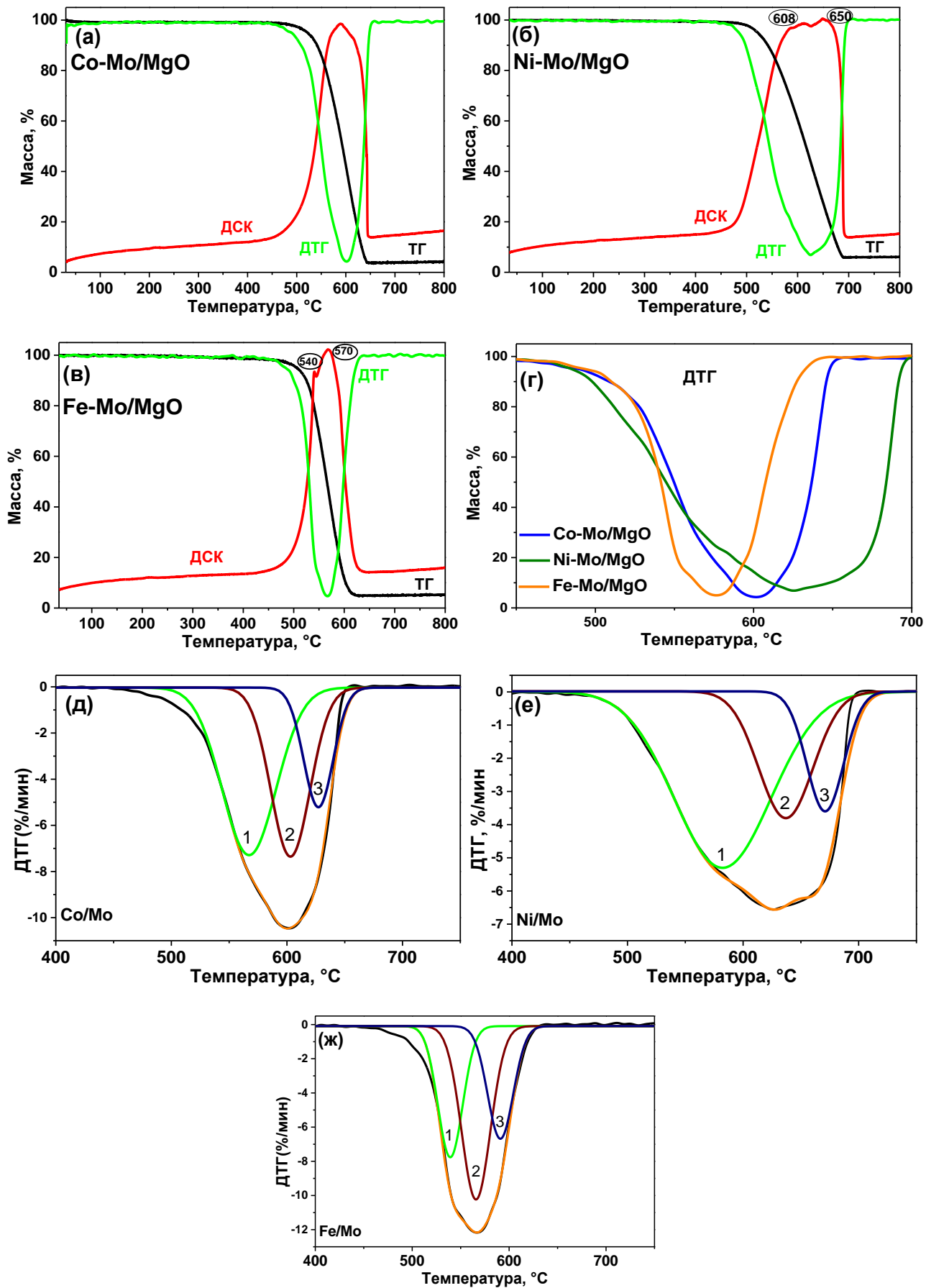


Рис. 52. ТГ, ДТГ и ДСК кривые термического окисления CN_x -материалов, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO (а), Ni-Mo/MgO (б), Fe-Mo/MgO (в) катализаторов. Сравнение ДТГ кривых CN_x -материалов (г). ДСК кривые CN_x -материалов, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO (д), Ni-Mo/MgO (е) и Fe-Mo/MgO (ж) катализаторов. Кривые были разложены на три компонента, соответствующие разным формам углерода.

Асимметрия кривых ДТГ (Рис. 52 д, е, ж) подтверждает образование в синтезе нескольких форм углерода с разной температурой горения. Кривые были разложены на три компоненты, которые могут быть соотнесены с горением пористого углерода (компонент 1), CN_x-нановолокон (компонент 2) и более структурно упорядоченных CN_x-нанотрубок (компонент 3) [52]. Данные о компонентах и температуре горения соответствующих форм углерода указаны в табл. 4. ДТГ температура зависит от состава катализатора и для всех компонент она растёт в последовательности Fe<Co<Ni. Температура горения 539–580°C для компоненты 1 соответствует пористому углероду в образцах и характерна для мезопористого углерода с относительно низким содержанием азота 0.5–1 масс.% [185]. Температура горения для компоненты 2 между 566°C и 640°C согласуется с температурой окисления азотдопированных МУНТ, синтезированных при 900°C [186]. Температура горения для компоненты 3 находится в диапазоне температур от 591°C (для Fe-Мо/MgO катализатора) до 670°C (для Ni-Мо/MgO катализатора). Сравнение интегральных интенсивностей компонентов ДТГ (Т а б л и ц а 4) демонстрирует, что наибольшее количество пористого углерода было получено в материале, синтезированном на Ni-Мо/MgO катализаторе. Материал, полученный с использованием Fe-Мо/MgO катализатора, содержит наибольшую фракцию дефектных МУНТ, или нановолокон.

Т а б л и ц а 4

Относительная интегральная интенсивность компонент ДТГ кривой и соответствующая им температура для CN_x-материалов, синтезированных с использованием разных катализаторов

Катализатор	Компонент 1	Компонент 2	Компонент 3
Co-Мо/MgO	0.5 (566°C)	0.3 (602°C)	0.2 (627°C)
Ni-Мо/MgO	0.6 (580°C)	0.2 (640°C)	0.2 (670°C)
Fe-Мо/MgO	0.3 (539°C)	0.45 (566°C)	0.25 (591°C)

Рентгенофазовые диаграммы синтезированных образцов углеродных материалов показали две группы рефлексов. Одна из них соответствует фазе углерода с рефлексами (002) и (101) от графитовых плоскостей при $2\Theta \sim 26^\circ$ и 44.3° . Эти рефлексы перекрываются с рефлексами от кубической модификации MoC (PDF2 карта 000-89-2868) (Рис. 53). Другая группа рефлексов соответствует кубической модификации Mo₂C (PDF2 карта 000-89-2868). Определение фаз, содержащих Co, Ni и Fe, затруднено в связи с малым содержанием этих металлов в образцах. Более того, эти металлы имеют низкий линейный коэффициент абсорбции в сравнении с тяжёлым Mo. Действительно, РФА продуктов разложения на воздухе кластеров {Ni₄Mo₁₂}, {Co₄Mo₁₂} и {Fe₃₀Mo₇₂}

показывает наличие фаз NiMoO_4 , CoMoO_4 и $\text{Fe}_2(\text{Mo}_4)_3$. Восстановление молибдатов в атмосфере газов CH_4/H_2 при 900°C проходит с образованием биметаллических частиц (см. раздел 3.1.1 Поликристаллические полимолибдаты). Методом РФА не удалось зафиксировать эти наночастицы по причине их малого количества.

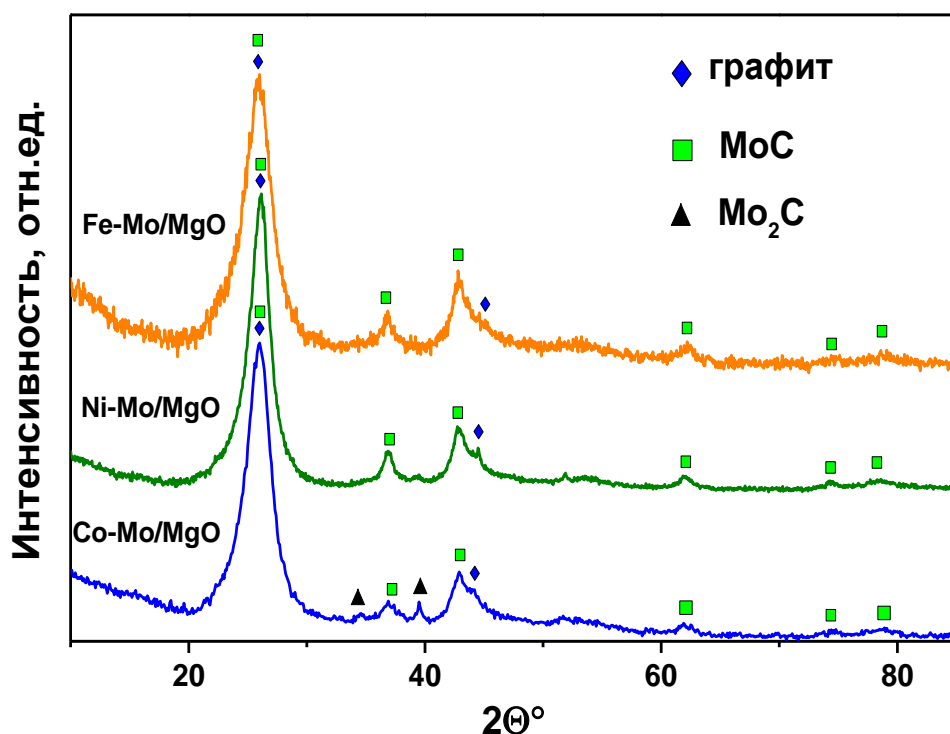


Рис. 53. РФА CN_x -материалов, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO , Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторов.

Электронное состояние азота в синтезированных материалах было исследовано методами РФЭС и NEXAFS. Концентрация азота была определена из соотношения площадей под $\text{C } 1s$ и $\text{N } 1s$ пиками с учетом сечений фотоионизации элементов при заданной энергии фотонов. Значения, полученные из обзорных спектров РФЭС образцов, синтезированных с использованием Ni-Mo/MgO , Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторов, составили 0.9 ± 0.1 ат.%, 1.5 ± 0.2 ат.% и 2.3 ± 0.2 ат.%, соответственно. Полученные концентрации коррелируют с растворимостью азота в жидком никеле и бинарных сплавах, содержащих никель [187].

РФЭС $\text{N } 1s$ спектры синтезированных материалов приведены на Рис. 54а. Спектры были разложены на 5 компонент, отвечающих разным химическим формам азота. Компоненты при ~ 398.0 эВ, ~ 399.3 эВ, и ~ 400.7 эВ обычно относят к пиридиновой, пиррольной и графитоподобной формам азота [101]. Следующая по энергии компонента в спектре, расположенная в диапазоне энергий $401.8\text{--}402.7$ эВ, может быть отнесена

к окисленной форме азота или «кластеризованному» азоту, т.е. атомам азота, расположенным рядом друг с другом. Последняя компонента соответствует молекулярному азоту, находящемуся в полости УНТ [188].

Соотношение между разными формами азота в полученных материалах зависит от состава используемого катализатора.

Т а б л и ц а 5

Концентрация азота (ат.%) и процентное соотношение форм азота в CN_x-материалах, синтезированных с использованием разных катализаторов.

Значения получены из данных РФЭС

Катализатор	Общее содержание N, ат.%	Пиридиновый N	Пиррольный N	Графитовый N	NO _x	N ₂
Ni-Mo/MgO	0.9±0.1	24%	22%	36%	9%	9%
Co-Mo/MgO	1.5±0.2	19%	25%	40%	7%	9%
Fe-Mo/MgO	2.3±0.2	21%	14%	45%	7%	13%

Основной формой азота во всех образцах является графитоподобная, которая соответствует замещению sp²-гибризованного атома углерода на атом азота. Вероятность формирования этой формы азота в образцах растет в ряду Ni<Co<Fe. Материал, синтезированный с использованием Ni-Mo/MgO катализатора, содержит одинаковое количество пиридинового и пиррольного азота. При использовании Fe-Mo/MgO катализатора следующей преобладающей формой является пиридиновый азот, в то время как при использовании Co-Mo/MgO катализатора – пиррольный азот (Т а б л и ц а 5).

Неупругая длина свободного пробега N 1s фотоэлектронов составляет 1.8 нм при энергии возбуждения 830 эВ [189]. С помощью NEXAFS в TEY моде были зарегистрированы фотоэлектроны с объема образца глубиной около 10 нм. Спектры NEXAFS N K-края исследуемых образцов имеют три пика до σ* резонанса (Рис. 54 б). Пики при 398.5 эВ и 400 эВ относятся к пиридиновому и пиррольному состояниям азота, соответственно [173–175]. Интенсивный расщепленный пик при ~401 эВ соответствует колебательной тонкой структуре молекул азота [178, 190] и перекрывается с пиком от графитоподобного азота при ~401.5 эВ [176]. Площадь этого пика увеличивается в ряду Ni<Co<Fe и коррелирует с данными анализа N 1s спектров, полученных методом РФЭС (Т а б л и ц а 5). Так как молекулы азота в основном заключены в полости МУНТ согласованность данных NEXAFS и РФЭС показывает, что МУНТ имеют тонкие стенки, состоящие из ~5 слоёв.

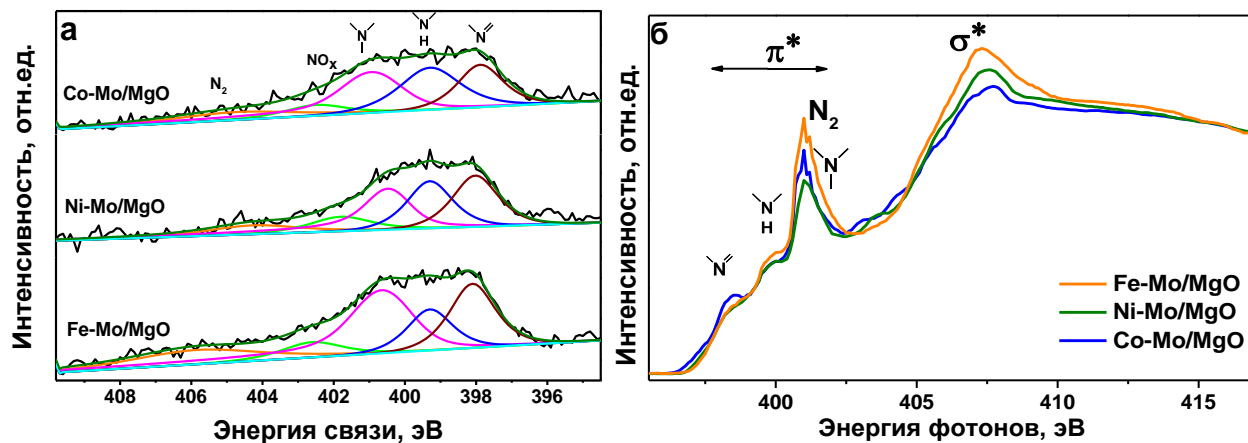


Рис. 54. РФЭС N 1s спектры (а) и NEXAFS спектры N К-края в TEY моде (б) углеродных материалов, синтезированных с использованием Fe-Мо/MgO, Ni-Мо/MgO и Со-Мо/MgO катализаторов.

Спектры КРС в диапазоне частот $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ имеют два характерных пика для УНТ – D и G при $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1580\text{ см}^{-1}$, соответственно (Рис. 55 а). Соотношение интегральных интенсивностей этих пиков I_D/I_G составило 1.27, 1.30 и 1.54 для материалов, синтезированных с использованием Fe-Мо/MgO, Со-Мо/MgO, и Ni-Мо/MgO катализаторов (Рис. 55 б). Увеличение I_D/I_G коррелируется с увеличением содержания пористого углерода в CN_x -материалах (Т а б л и ц а 4). Замена атома углерода на азот вносит вклад в дефектность графитовой сетки. Было показано, что этот тип дефектов оказывает большее влияние на интенсивность G' пика, чем D пика [191]. В литературе много работ, сообщающих о том, что $I_{G'}/I_G$ уменьшается с увеличением количества азота, встроенного в структуру CN_x -нанотрубок [192–195]. Для наших материалов соотношение $I_{G'}/I_G$ уменьшается почти линейно с содержанием азота, также, как и соотношение I_D/I_G (Рис. 55 б). Основываясь на полученных данных, мы полагаем, что инкорпорированный азот оказывает значимое влияние на интенсивность G' пика, при этом

интенсивность D пика по большей части зависит от топологических дефектов. Наличие большого числа структурных дефектов в материалах, синтезированных с использованием Ni-Мо/MgO катализаторов, подтверждается анализом C 1s спектров РФЭС (Рис. 56). При разложении спектров выделяется интенсивная компонента при $\sim 285.3\text{ эВ}$, которая характерна для атомов углерода в дефектных регионах графитовых материалов [196]. Известно, что топологические дефекты, в том числе атомы углерода с гибридизацией близкой к sp^3 , приводят к локальному разрушению π системы и, как следствие, понижению интенсивности π^* резонанса [197].

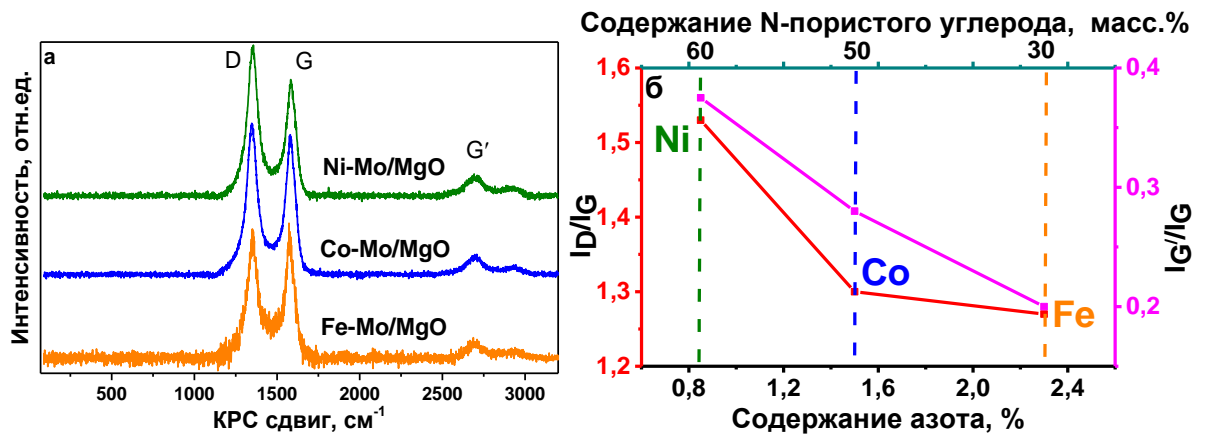


Рис. 55. Спектры КРС CN_x -материалов, синтезированных с использованием Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO катализаторов (а). Зависимость между интегральными интенсивностями пиков КРС и содержанием азота в образцах (б).

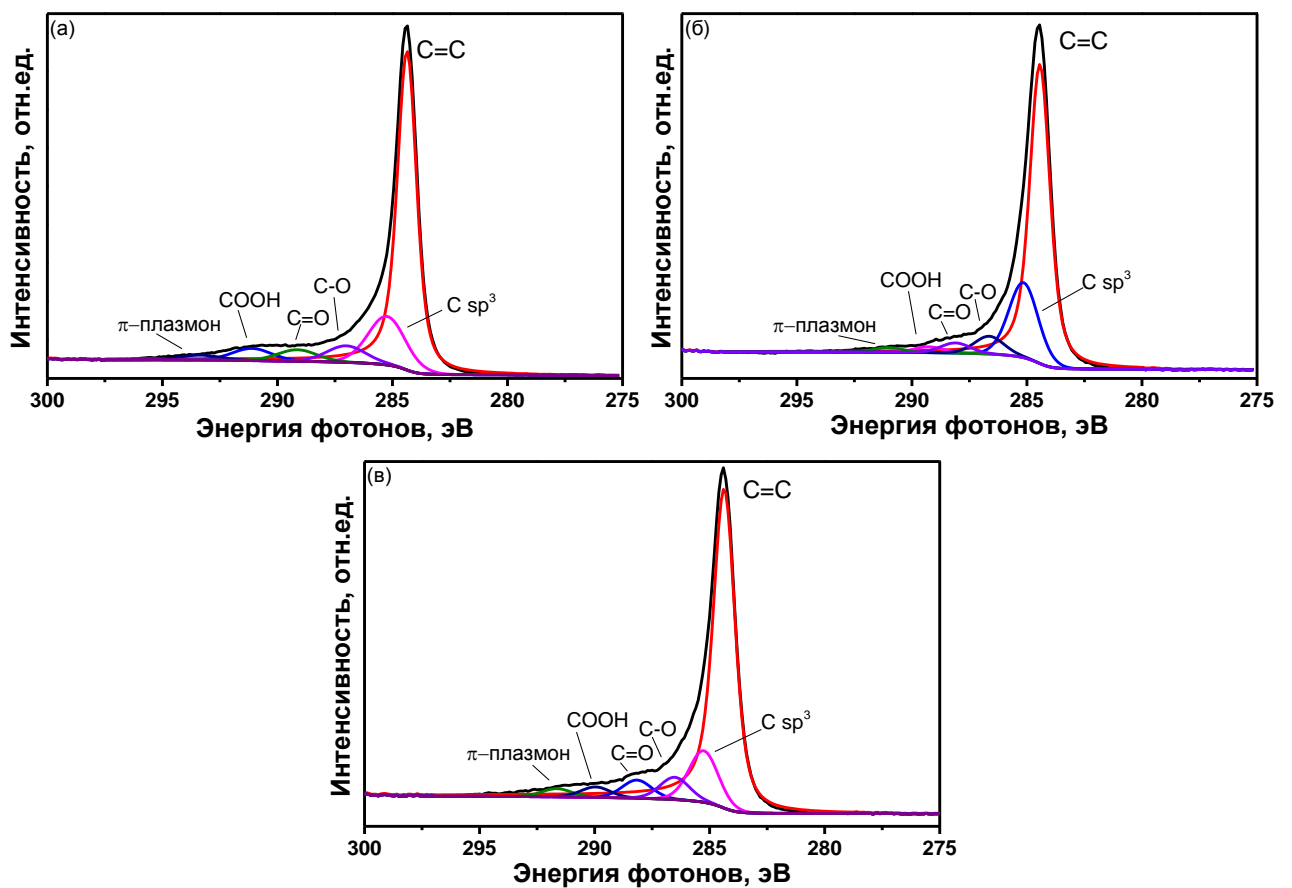


Рис. 56. РФЭС $\text{C}1s$ спектры CN_x -материалов, синтезированных с использованием Co-Mo/MgO (а), Ni-Mo/MgO (б) и Fe-Mo/MgO (в) катализаторов.

3.3.2.2. Электрохимические характеристики CN_x -материалов в суперконденсаторе

ЦВА кривые CN_x -материалов, записанные при скорости развёртки потенциала 20 мВс^{-1} представлены на Рис. 57а. Кривые имеют прямоугольную форму, указывающую на хорошее ёмкостное поведение материалов. Пики на кривых соответствуют окислительно-восстановительным реакциям с участием кислородсодержащих групп и форм азота. В кислотном электролите электроактивными группами могут быть карбонилы [198] и пиридиновый азот [199]. Такие функциональные группы присутствуют в CN_x -материалах, как выявлено из анализа РФЭС С 1s спектров (Рис. 56) и N 1s спектров (Рис. 54 а). Окислительно-восстановительные преобразования карбонильных групп и пиридинового азота наблюдаются при потенциалах заряда/разряда $260/100 \text{ мВ}$ [200] и $825/175 \text{ мВ}$ [199], соответственно. Кроме того, ЦВА кривая CN_x -материалов, синтезированных с использованием катализатора Fe-Mo/MgO, имеет ярко выраженный пик при $\sim 630 \text{ мВ}$ на зарядной кривой и его пару при $\sim 345 \text{ мВ}$ на разрядной кривой (Рис. 57 а). Эти пики могут быть отнесены к окислительно-восстановительной активности железа, инкапсулированного в CN_x -нанотрубках [201]. Оксиды и гидроксиды Co и Ni не являются электрохимически активными в кислой среде [202], тогда как окислительно-восстановительные превращения между Mo (VI) и Mo (IV) могут возникать при 90 мВ на зарядной кривой и 220 мВ на разрядной кривой с использованием электрода сравнения Ag/AgCl [203]. Однако, на ЦВА кривых наших образцов такие пики не были установлены. С уменьшением скорости развёртки потенциала увеличивается вклад окислительно-восстановительных процессов в удельную ёмкость электродов (Рис. 57 б). Увеличение удельной ёмкости CN_x -материалов при 2 мВс^{-1} в ряду катализаторов $Co < Ni < Fe$, коррелирует с общим количеством кислорода и азота (Т а б л и ц а б).

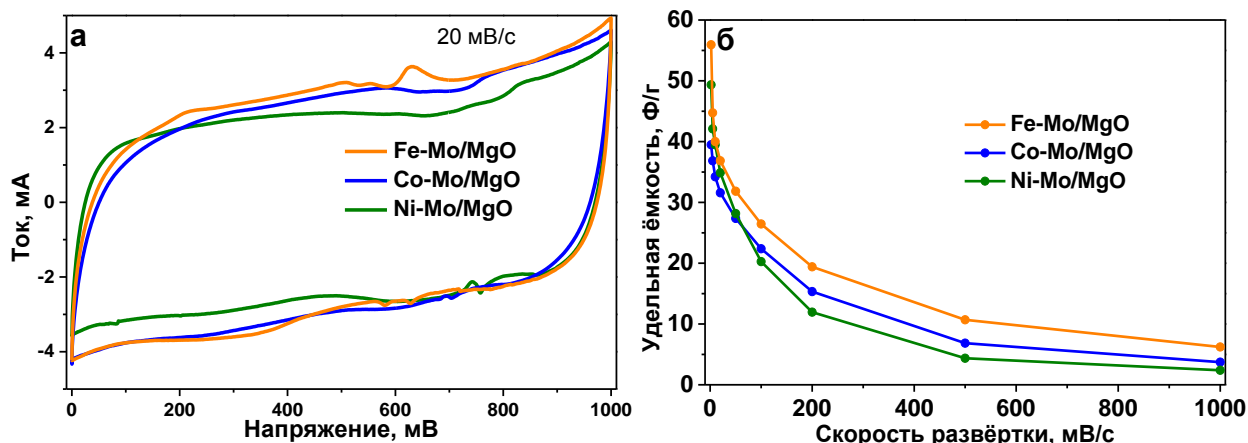


Рис. 57. ЦВА-кривые CN_x -материалов, синтезированных с использованием катализаторов Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO, измеренные при скорости развертки потенциала 20 мВс^{-1} (а). Зависимость удельной ёмкости CN_x -материалов, синтезированных с использованием катализаторов Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO, от скоростью развертки потенциала (б).

Т а б л и ц а 6

Удельная ёмкость CN_x -материалов, синтезированных на разных катализаторах, в суперконденсаторе (Ф/г), содержание азота и кислорода (ат.%), величина удельной площади поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) и фракции пористого углерода, нормированной на единицу.

Катализатор	Азот, ат.%	Кислород, ат.%	$S_{\text{ВЕТ}}$	Пористый углерод,	Удельная ёмкость, Ф/г	
					при 2 мВ с^{-1}	при 1000 мВ с^{-1}
Ni-Mo/MgO	0.9 ± 0.1	5.0 ± 0.5	207	0.6	50	2
Co-Mo/MgO	1.5 ± 0.2	2.0 ± 0.2	280	0.5	40	4
Fe-Mo/MgO	2.3 ± 0.2	7.4 ± 0.7	306	0.3	56	6

Кинетика зарядно-разрядных процессов была исследована с помощью импедансной спектроскопии. Диаграммы импеданса, представленные в виде графиков Найквиста, показаны на Рис. 58. График Найквиста идеального суперконденсатора представляет собой полукруг с вертикальной линией на низких частотах. Радиус окружности R_{ct} характеризует сопротивление переноса заряда, которое обратно пропорционально скорости переноса электронов. Начальная точка полукруга при высокой частоте R_f соответствует сопротивлению на границе раздела фаз. Вертикальная линия – импеданс Варбурга, который возникает из-за ограничения диффузии ионов в ячейке [204]. Значения, определенные из анализа графика Найквиста, собраны в Т а б л и ц а 7. Значения R_f близки для всех исследованных образцов, поскольку они обладают хорошей смачиваемостью из-за присутствия кислородсодержащих групп и различных форм азота. Сопротивление переноса заряда R_{ct} (показано на вставке к Рис. 58) электродов увеличивается в зависимости от используемого катализатора в ряду $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$ в соответствии с уменьшением содержания азота в образцах (Т а б л и ц а 6). Следовательно, включения азота в углеродную сетку улучшают электропроводимость

материала. Аналогичные результаты получены в работе [205], где значения R_{ct} возрастали по мере уменьшения содержания азота в углеродном материале. Угол наклона импеданса Варбурга находится между 80° и 86° (Т а б л и ц а 7), что указывает на высокую скорость

диффузии заряда в электродах на основе CN_x -материалов. При этом, значение увеличивается с уменьшением доли пористого углерода в образцах. Учитывая этот факт, мы заключаем, что CN_x -нанотрубки повышают транспортные свойства заряда в электродном материале CN_x -нанотрубки/пористый углерод. Процессы быстрого переноса заряда в ячейке приводят к высокой плотности мощности суперконденсатора, которые составляют 34.6 кВт/кг, 29.4 кВт/кг и 20 кВт/кг для CN_x -материалов, полученных с использованием катализаторов Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO. Эти значения существенно выше, чем максимальная плотность мощности суперконденсаторов с активированным углем, 10 кВт/кг [116].

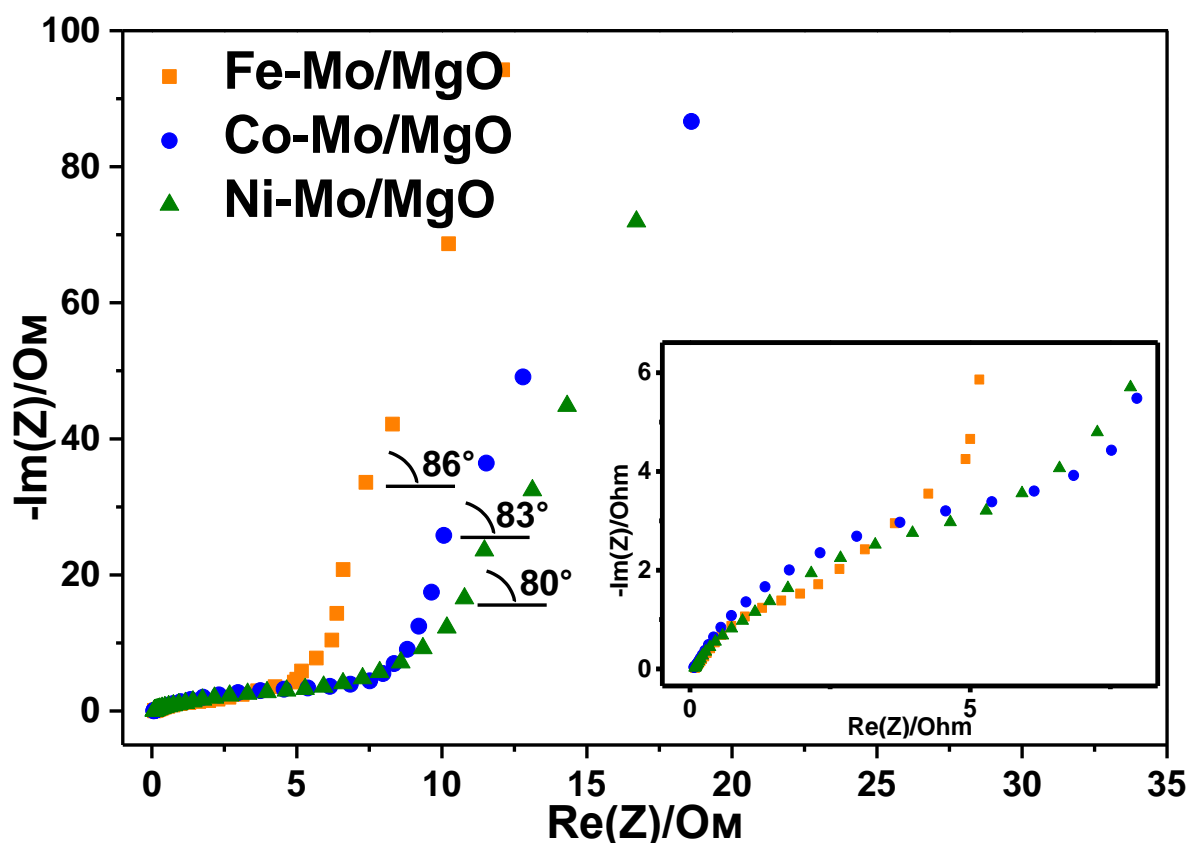


Рис. 58. Графики Найквиста импедансной спектроскопии электродов на основе CN_x -материалов, синтезированных с использованием катализаторов Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO. Вставка показывает увеличенный диапазон при высоких частотах.

Параметры спектроскопии электрохимического импеданса CN_x -материалов, синтезированных с использованием различных катализаторов.

Катализатор	Содержание азота, ат.%	R_f, Ω	R_{ct}, Ω	Угол наклона импеданса Варбурга, °
Fe-Mo/MgO	2.3±0.2	0.09	9	86
Co-Mo/MgO	1.5±0.2	0.07	11	83
Ni-Mo/MgO	0.9±0.1	0.09	16	80

3.3.3. Заключение к разделу

Анализ данных, полученных в экспериментах с УНТ, синтезированных с использованием ацетонитрила в качестве источника азота, обнаружил сильную зависимость структуры и состава продукта от способа активации катализатора. Молибдаты металлов, полученные разложением нанесенных на MgO полимолибдатов $\{Co_4Mo_{12}\}$, $\{Ni_4Mo_{12}\}$ или $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$ при 700°C на воздухе, были восстановлены или в потоке H_2 при 900°C (способ 1), или $CH_3CN/CH_4/H_2$ при нагревании от комнатной температуры до 900°C со скоростью 5°C/мин (способ 2).

Разложение ацетонитрила при 900°C на предварительно восстановленных катализаторах Ni-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO привело к синтезу CN_x -нанотрубок с бамбукообразной структурой и «рыбья кость». Содержание азота составило 2.7±0.3 ат.%, 2±0.2 ат.%, и 1.5±0.2 ат.% в ряду вышеперечисленных катализаторов. Исследования электрохимических свойств CN_x -нанотрубок в качестве электродных материалов суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов выявили наилучшие ёмкостные характеристики для CN_x -нанотрубок, полученных на Ni-Mo/MgO катализаторе и содержащих большее количество азота.

Медленная активация катализатора на MgO в атмосфере, содержащей ацетонитрил, привела к формированию гибридного материала, состоящего из CN_x -нанотрубок и пористого углерода в одном процессе. Образование пористого углерода происходит в результате разложения ацетонитрила на поверхности MgO частиц. Содержание азота в продуктах синтеза составило 0.8±0.1 ат.%, 1.5±0.2 ат.% и 2.3±0.2 ат.% в ряду катализаторов Ni<Co<Fe и эта зависимость противоположна полученной для CN_x -нанотрубок при быстром восстановлении. Поскольку содержание пористого углерода в продуктах синтеза уменьшается в ряду Ni>Co>Fe можно заключить, что азот практически не входит в структуру этой формы углерода. Анализ спектров электрохимического импеданса показал уменьшение сопротивления переноса заряда и увеличение транспорта

заряда в суперконденсаторе с увеличением фракции CN_x -нанотрубок в электродном материале. Это обеспечило более высокие ёмкостные характеристики образца, полученного на Fe-Mo/MgO катализаторе. Таким образом, необходимо соблюсти определённые пропорции содержания протяжённых структур (CN_x -нанотрубок) и связующего с развитой поверхностью (пористого углерода) в гибридном материале для достижения максимальных значений ёмкостей электродов на их основе.

3.4. Синтез углеродных и CN_x -нанотрубок аэрозольным CCVD-методом

Аэрозольный CCVD-метод состоит в одновременной инъекции в реакционную зону жидкого углеродсодержащего вещества и растворенного в нем предшественника катализатора [206]. В качестве предшественника обычно используется металлоорганическое соединение, молекулы которого, разлагаясь при высокой температуре на поверхности подложки, образуют металлические наночастицы, катализирующие рост УНТ. Достоинством аэрозольного CCVD-метода является отсутствие стадии подготовки катализатора и формирование массива УНТ на плоских подложках [207].

Сочетание n-допированного Si и УНТ, которые из-за наличия структурных дефектов обладают дырочным характером проводимости, является перспективным для изготовления солнечных элементов [208, 209]. Солнечные элементы на основе кремния, массово выпускаемые промышленностью, основаны на p-n-переходе [210, 211]. Основная проблема, возникающая при создании такого элемента, – формирование тонких слоев и обеспечение отвода электрического тока. В системах УНТ/Si, УНТ действуют как светопропускающий эмиттеры p-типа, а фотоносители разделяются под действием встроенного потенциала, образующегося на стыке УНТ и n-допированного Si. Генерируемые электронно-дырочные (e-h) пары разделяются на гетеропереходе УНТ/Si, а нанотрубки переносят носители в направлении электродов. Время жизни пар e-h больше при использовании МУНТ, характеризующихся более низкой электропроводностью по сравнению с образцами ОУНТ [212].

С целью формирования тонкого покрытия из МУНТ на Si было предложено в качестве источника катализатора использовать Кеплерат, содержащий наиболее популярный в аэрозольном CCVD-синтезе металл-катализатор – Fe [213]. Источником углерода являлся толуол, ацетонитрил или ацетон/этиловый спирт. Температура синтеза изменялась в диапазоне $800^{\circ}C$ – $1050^{\circ}C$. Синтез УНТ проводился при постоянном потоке газа-носителя Ar (150 мл/мин) или H_2 (150 мл/мин) (Т а б л и ц а 8). Водород использовали в случае использования в качестве источника углерода смеси этиловый спирт/ацетон из-за большого содержания в нём кислорода. Эксперименты проводились с использованием Кеплерата, содержащего Fe, который является наиболее популярным металлом-катализатором в аэрозольном CCVD-синтезе массивов МУНТ на кремнии [213].

Используемые условия аэрозольного CCVD для роста УНТ на Si

Катализатор	Источник угле- рода	Концентрация Fe в растворе, масс. %	Температура синтеза, °С	Поток газа- носителя, мл/мин	
Fe-Mo	Толуол	0,6	800	Ar (150)	
		0,2	850		
			900		
		0,6	900		
		Ацетон/этиловый спирт	0,2		950
					1000
	1050				
	800				
	850				
	900				
	950				
	1050				
	900				
	1000				
	Ацетонитрил				800
					850
					900
					950
		1000			
		1050			

3.4.1. Исследование структуры образцов

Полученные образцы были охарактеризованы методом спектроскопии КРС с целью установления образования МУНТ и оценки дефектности их структуры. Спектры, измеренные в интервале 1000 до 2000 см⁻¹, показали D и G пики при 1350 см⁻¹ и 1580 см⁻¹, соответственно, для всех образцов, за исключением продуктов синтеза из смеси этиловый спирт/ацетон при 850 и 900°С (Рис. 59). По данным анализа спектров КРС наблюдается общая тенденция увеличения дефектности МУНТ с ростом температуры синтеза. При повышении температуры соотношение интенсивностей I_D/I_G МУНТ увеличивается от 1 до 1.3 при синтезе с использованием толуола (Рис. 59 а), и от 1 до 1.6 – при синтезе с использованием смеси этиловый спирт/ацетон (Рис. 59 в).

Можно предположить, что это связано с наличием в реакционной зоне кислорода, входящего в состав ацетона и этанола, способствующего травлению стенок нанотрубок при повышенных температурах. Однако, нет монотонной зависимости изменения соотношений I_D/I_G образцов, синтезированных с использованием ацетонитрила при увеличении температуры от 800°C до 1050°C (Рис. 59 б), но при этом наименее дефектные МУНТ образуются при самой высокой температуре синтеза.

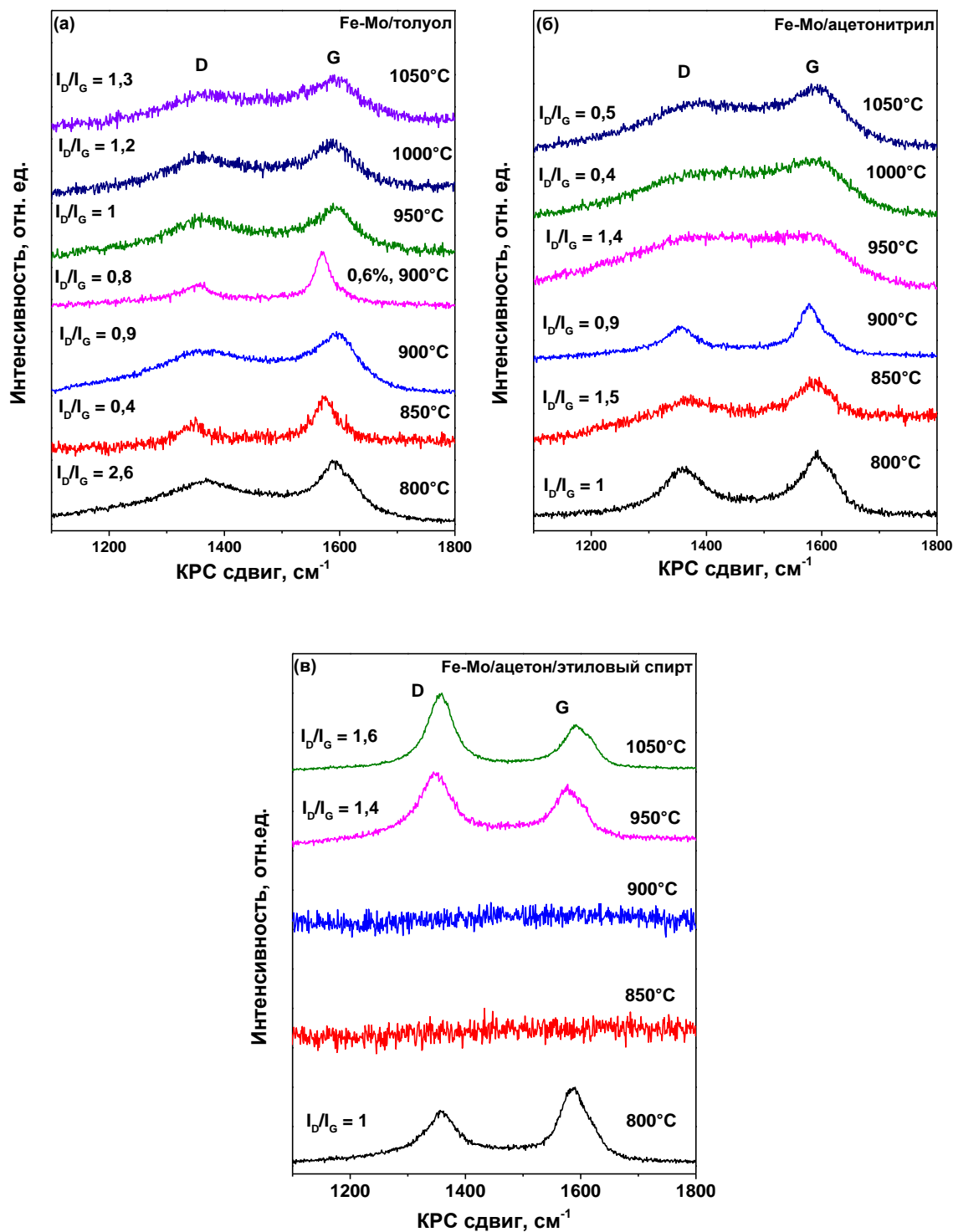


Рис. 59. Спектры КРС УНТ, синтезированных с использованием толуола (а), ацетонитрила (б), смеси ацетон/этиловый спирт (в) в качестве источников углерода на катализаторе Fe-Mo при разных температурах.

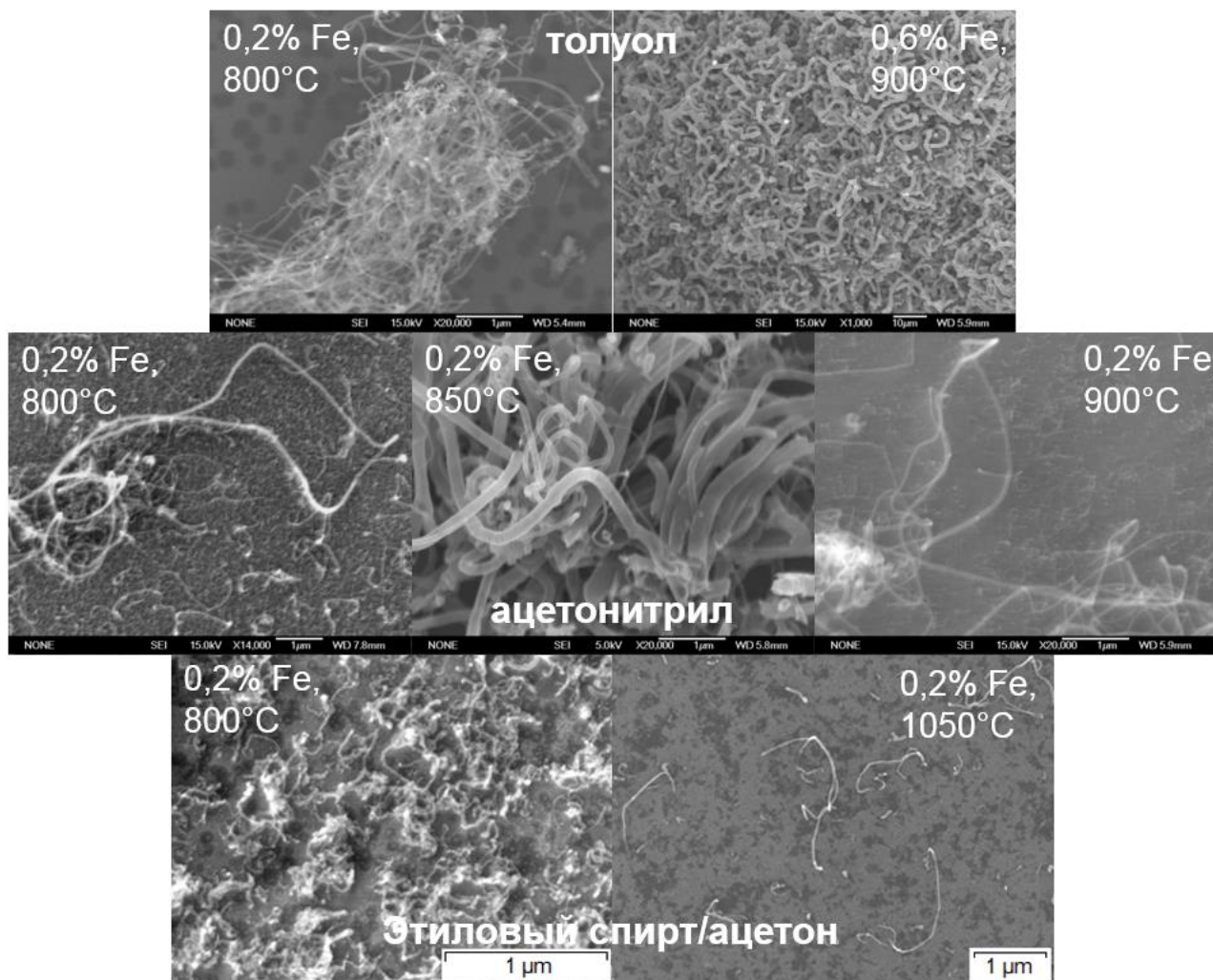


Рис. 60. РЭМ изображения УНТ, полученных аэрозольным CCVD-методом при разных условиях синтеза.

Из-за технических трудностей, связанных с плохой адгезией УНТ к поверхности кремния, часть образцов оказались непригодной для РЭМ исследований. Репрезентативные РЭМ изображения поверхности подложек Si после CCVD-синтеза из разных углеродных источников представлены на Рис. 60. Термолиз органической жидкости, содержащей 0.2 масс.% Кеплерата, приводит к образованию на кремнии трубчатых структур различной плотности. Диаметр УНТ, синтезированных из толуола, увеличивается с повышением концентрации Fe, что может быть связано с агломерацией каталитических частиц. При температуре 800°C образуются пучки УНТ, в то время как нанотрубки, синтезированные при 900°C, равномерно покрывают всю поверхность кремния. Это может быть связано с агломерацией кластерных молекул при использовании большей концентрацией Fe (0.6 масс.%) в реакционной смеси $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$ /толуол. При использовании ацетонитрила в качестве источника углерода УНТ равномерно покрывают всю площадь поверхности кремния. УНТ, синтезированные при 850°C, отличаются большим диаметром. С увеличением температуры синтеза

можно сделать вывод на основании визуального анализа о уменьшении выхода УНТ, синтезированных из смеси этиловый спирт/ацетон. Внешний диаметр УНТ варьируется от 15 до 30 нм. В образце, полученном при 800°C, МУНТ в основном собираются в скопления, что указывает на рост нанотрубок на определенных участках. Эти участки, скорее всего, содержат агрегированные наночастицы катализатора, полученные в результате разложения молекул Кеплерата. Неравномерное осаждение введенных молекул может быть связано с их агломерацией в используемых углеводородных растворителях. Аналогичное поведение для Кеплерата было описано в метаноле [87]. По данным микроскопии РЭМ, в результате синтеза при 1050°C поверхность Si неравномерно покрывается отдельными МУНТ (Рис. 60). Средний диаметр изолированных МУНТ соответствует каталитической частице, полученной из нескольких сотен молекул Кеплерата (диаметр молекулы $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ составляет ~ 2.5 нм). Длина этих нанотрубок составляет от десятков нанометров до нескольких микрон. Эксперименты по CCVD-синтезу УНТ, проведенные из смеси этанол/ацетон, показали, что температура, обеспечивающая высокий выход УНТ, составляет 750-800°C [214, 215]. При температуре выше 950°C образуется большое количество аморфного углерода из-за дезактивации катализатора Fe-Mo [216]. Исследование процесса термолиза кластеров Ni-Mo и Co-Mo (раздел 3.1.1 «Поликристаллические полимолибдаты»), имеющих структуру, сходную с Кеплератом, показало удаление Mo из продуктов разложения после 900°C, что могло бы уменьшить количество наночастиц, катализирующих рост МУНТ.

3.4.2. Фотоэлектрические характеристики гибридной структуры МУНТ/Si

Полученные гибридные материалы, состоящие из окисленных Si подложек, покрытых МУНТ, выращенных на поверхности SiO₂, использовались в качестве рабочего электрода солнечного элемента. Второй электрод представлял собой прозрачное стекло, покрытое проводящим слоем ИТО. Стекло прикладывали на поверхность гибридного материала таким образом, чтобы часть поверхности SiO₂/Si оставалась не закрытой. Исходная кремниевая подложка, легированная фосфором, обладала электропроводностью с удельным сопротивлением ~ 4.5 Ом/см. Схема сборки для тестирования солнечных элементов представлена на Рис. 61а. Положительные и отрицательные выводы вольтметра контактировали соответственно с ИТО-стеклом

и с поверхностью SiO_2/Si , освобожденной от нанотрубок. Вольтамперные характеристики измерялись при моделированном солнечном излучении с помощью источника света со спектральными характеристиками, близкими к солнечному свету.

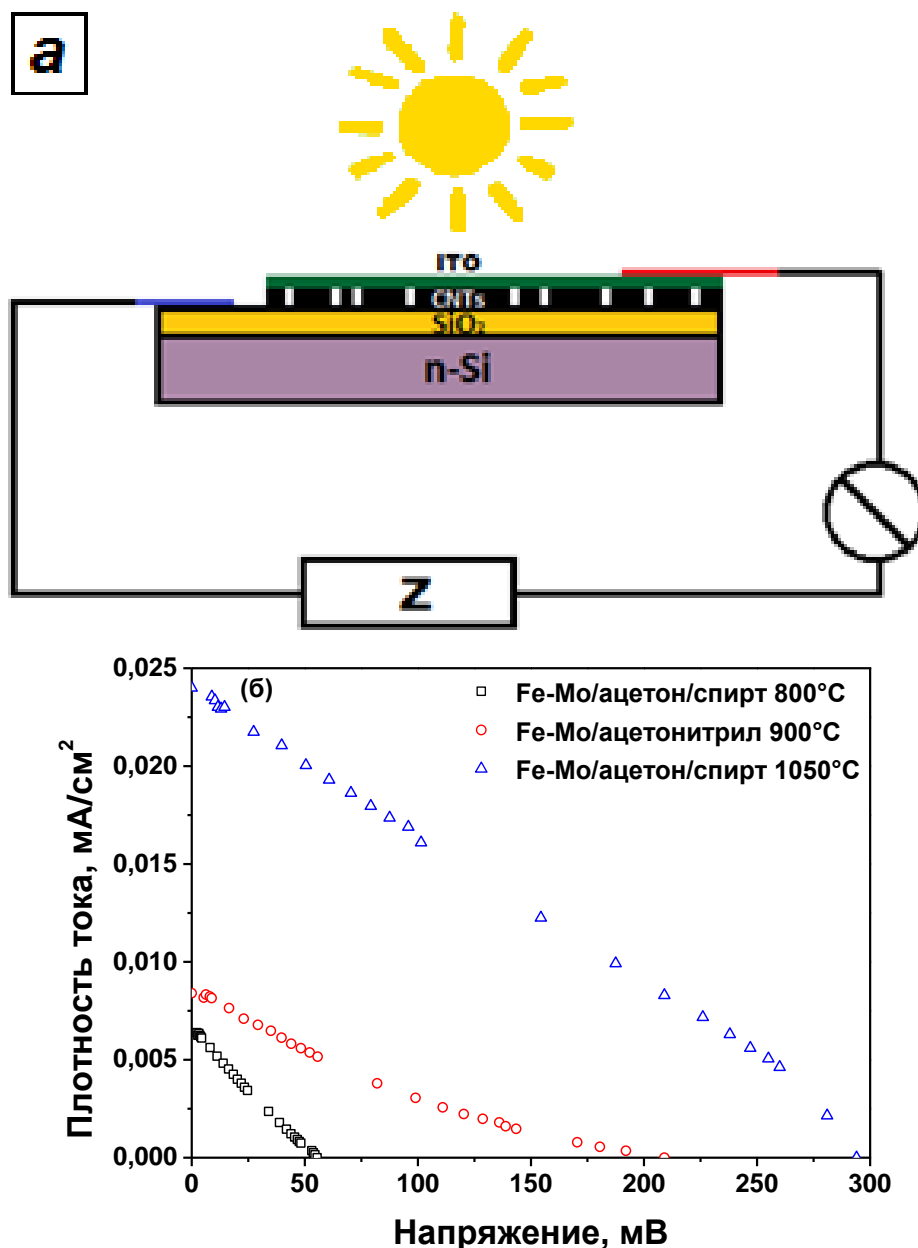


Рис. 61. Схема измерений фототока (а) и вольтамперные характеристики гибридных структур (б), полученных с использованием смеси этиловый спирт/ацетон и ацетонитрила, в качестве источников углерода на катализаторе Fe-Mo (б).

Результаты измерений, нормированные на площадь подложки Si, приведены в виде кривых зависимости плотности тока от напряжения (J-V) (Рис. 61 б). Значения напряжения открытой цепи (V), плотности тока короткого замыкания (j) и выходной мощности (P) при токе ~ 10 мкА представлены в Таблица 9. Гибриды МУНТ/ SiO_2/Si , полученные при различных температурах, показывают разную эффективность

преобразования солнечного света. Недавно сообщалось, что массивы вертикально ориентированных УНТ, выращенных 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 [217] и $\sim 0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ для света в $0.00024 \mu\text{Вт}/\text{cm}^2$ для МУНТ [218]. Характеристики, полученные в наших экспериментах, сопоставимы с приведенными выше результатами. Тем не менее, гибриды, полученный при температуре 1050°C , имеет значительно более высокий уровень фототклика. На основании РЭМ изображений поверхности гибрида (Рис. 60) мы оцениваем, что МУНТ покрывают менее 1% поверхности SiO_2 . Следовательно, фактическая эффективность гибрида МУНТ/ SiO_2 /Si, полученная при 1050°C , должна быть примерно на два порядка выше, чем результат, нормированный на всю площадь подложки. Степень покрытия МУНТ подложки Si может быть существенно улучшена, если катализатор будет распределяться более равномерно. В нашем случае это можно сделать путем предварительного осаждения кластерных молекул на подложку.

Т а б л и ц а 9

Напряжение открытой цепи (V), плотность тока короткого замыкания (J) и выходная мощность (P) при токе ~ 0.01 мА для гибридного материала МУНТ/ SiO_2 /Si при излучении источником света со спектральными характеристиками, близкими к солнечному свету

Температура синтеза, $^\circ\text{C}$	V, mV	J, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	P, $\mu\text{Вт}/\text{cm}^2$
800	60	6.5	0.08
1050	295	24	1.8

Неожиданным результатом является то, что гибриды МУНТ/ SiO_2 /Si, полученный при 1050°C , показал лучшие результаты, несмотря на более низкую плотность нанотрубок в этом образце по сравнению с образцом, синтезированным при 800°C (Рис. 621 б). Это объясняется разницей в структуре МУНТ, обнаруженной с помощью спектров КРС (Рис. 62). Более высокая дефектность слоев нанотрубок может привести к более высокому уровню р-допирования, тем самым облегчая транспортировку дырок в гибриде МУНТ/ SiO_2 /Si. Более того, дефекты могут подавлять рекомбинацию фотогенерируемого заряда, что улучшает характеристики солнечных элементов.

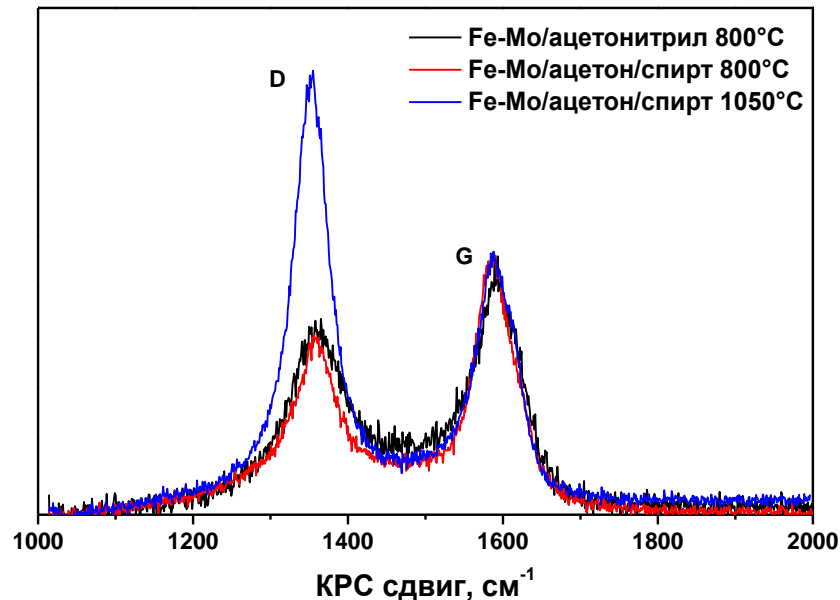


Рис. 62. Сравнение спектров КРС гибридных структур, показывающих наибольшую выходную мощность.

3.4.3. Заключение к разделу

Методом аэрозольного CCVD реализован одностадийный синтез гибридных материалов МУНТ/SiO₂/Si из суспензии Кеплерата в толуоле, ацетонитриле и смеси ацетон/этиловый спирт. В результате проведенных синтезов получены образцы с разориентированными УНТ на кремниевых подложках. Отсутствие взаимной вертикальной ориентации УНТ относительно поверхности подложки может быть связано с недостаточной концентрацией металла в жидком источнике углерода и с агломерацией молекул Кеплерата в растворе. Полученные гибридные материалы были протестированы в качестве солнечных элементов. Установлена зависимость фотовольтаического отклика гибрида МУНТ/SiO₂/Si от структуры нанотрубок. Эффективность преобразования света увеличивается с увеличением дефектности нанотрубок. Дефекты могут способствовать дырочной проводимости МУНТ. Такие гибридные материалы могут преобразовывать солнечную энергию в электрическую из-за р-п перехода между МУНТ и кремнием.

Заключение

В рамках настоящей работы исследован процесс формирования каталитических частиц, образующихся при активации катализаторов на основе полимолибдатов переходных металлов путём проведения модельного эксперимента в условиях, схожих с CCVD-синтезом, но в отсутствии углеродсодержащего прекурсора. Впервые полимолибдаты переходных металлов, представленные в работе, были использованы в качестве источника каталитических частиц для синтеза УНТ и азотсодержащих УНТ. В зависимости от активного металла Fe, Ni или Co, температурного профиля реакции, углеродсодержащего прекурсора, метода доставки катализатора в реакционную зону, скоростей потоков газов и соотношения между ними образуются углеродные материалы разной морфологии и структуры.

Модифицирование температурного профиля каталитического пиролиза углеводородов приводит к значительному изменению структуры продукта синтеза. В динамическом температурном режиме при использовании метана и ацетонитрила MgO темплатирует образование пористого углерода, что приводит к формированию гибридного материала, содержащего азотсодержащие УНТ и пористый углерод. Такие гибридные материалы могут быть перспективными в электрохимических приложениях при соблюдении баланса содержания разупорядоченного углерода и CN_x -нанотрубок, а также концентрации азота в них. Продемонстрировано, что увеличение концентрации азота в углеродных материалах повышает электрохимическую ёмкость электродов суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов.

В CCVD-методе с аэрозольным впрыском реакционной смеси осуществлено формирование тонкой плёнки УНТ на поверхности кремния. Показано, что такие гибридные материалы обладают фотовольтаическими свойствами.

Дальнейшее использование полимолибдатов переходных металлов в CCVD-синтезе может способствовать получению новых углеродных материалов с улучшенными характеристиками для применения в электрохимических или фотовольтаических устройствах на их основе.

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 $[\text{H}_4\text{Mo}_7\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{CH}_3\text{COO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{87}]$ были использованы в качестве источника каталитических частиц для синтеза УНТ и азотсодержащих УНТ. Показано, что полимолибдаты, закрепленные на носителе MgO, позволяют получать многослойные УНТ (МУНТ) с числом слоев менее десяти в среднем.

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 однослойные УНТ.

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 растёт от 1.5 ± 0.2 ат.% до 2.7 ± 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/SiO₂/Si с использованием Кеплерата в аэрозольном CCVD-методе. Показано, что эффективность фотовольтаического отклика гибрида увеличивается с увеличением дефектности нанотрубок.

Список литературы

1. Monthieux M., Kuznetsov V.L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? // *Carbon* – 2006. – V. 44. N. 9. – P. 1621–1623.
2. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature* – 1993. – V. 363. – N. 6430. – P. 603–605.
3. Bethune D.S., Kiang, C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature* – 1993. – V. 363. – N. 6430. – P. 605–607.
4. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition // *J. Cryst. Growth.* – 1976. – V. 32. – N. 3. – P. 335–349.
5. Радущкевич Л.В., Лукьянович В.М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // *Журн. физ. химии* – 1952. – Т. 26. – С. 88–95.
6. Tesner P.A., Echeistova A.I. Investigation of the growth process of carbon-black particles by means of the electron microscope // *Dokl. Akad. Nauk USSR.* – 1952. – V. 82. – P. 1029.
7. Davis W.R., Slawson R.J., Rigby G.R. An unusual form of carbon // *Nature* – 1953. – V. 171. – N. 4356. – P. 756–756.
8. Hofer L.J.E., Sterling E., McCartney J.T. Structure of the carbon deposited from carbon monoxide on iron, cobalt and nickel // *J. Phys. Chem.* – 1955. – V. 59. – N 11. – P. 1153–1155.
9. Walker P.L., Rakszawski J.F., Imperial G.R. Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. I. Properties of carbon formed // *J. Phys. Chem.* – 1959. – V. 63. – N. 2. – P. 133–140.
10. Baird T., Fryer J.R., Grant B. Structure of Fibrous Carbon // *Nature* – 1971. – V. 233. – N. 5318. – P. 329–330.
11. Baird T., Fryer J.R., Grant B. Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis-reactions at 700°C // *Carbon* – 1974. – V. 12. – N. 5. – P. 591–602.
12. Baker R.T.K., Barber M.A., Harris, P.S., Feates F.S., Waite R.J. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene // *J. Catal.* – 1972. – V. 26. – N. 1. – P. 51–62.
13. Baker R.T.K., Harris P.S., Thomas R.B., Waite R.J. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene // *J. Catal.* –

1973. – V. 30. – N. 1. – P. 86–95.
14. Baker R.T.K., Waite R.J. Formation of carbonaceous deposits from the platinum-iron catalyzed decomposition of acetylene // *J. Catal.* – 1975. – V. 37. – N. 1. – P. 101–105.
 15. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature* – 1991. V. 354. – N. 6348. – P. 56–58.
 16. Peng B., Locascio M., Zapol P., Li S., Mielke S.L., Schatz G.C., Espinosa H.D. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V. 3. – N. 10. – P. 626–631.
 17. Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – N. 8. – P. 1172–1174.
 18. Pop E., Mann D., Wang Q., Goodson K., Dai H. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6. – N. 1. – P. 96–100.
 19. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. Nitrogen-doped carbon materials // *Carbon* – 2018. V. 132. – P. 104–140.
 20. De Volder M.F.L. Tawfick S.H., Baughman R.H., Hart A.J. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications // *Science* – 2013. – V. 339. – N. 6119. – P. 535–539.
 21. Kumar S., Rani R., Dilbaghi N., Tankeshwar K., Kim K.-H. Carbon nanotubes: a novel material for multifaceted applications in human healthcare // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – N. 1. – P. 158–196.
 22. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R. Methods for carbon nanotubes synthesis—review // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – N. 40. – P. 15872.
 23. Täschner C., Pácal F., Leonhardt A., Spatenka P., Bartsch K., Graff A., Kaltofen R. Synthesis of aligned carbon nanotubes by DC plasma-enhanced hot filament CVD // *Surf. Coatings Technol.* – 2003. – V. 174–175. – P. 81–87.
 24. Zhong G.F., Iwasaki T., Honda K., Furukawa Y., Ohdomari I., Kawarada H. Very High Yield Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Point-Arc Microwave Plasma CVD // *Chem. Vap. Depos.* – 2005. – V. 11. – N. 3. – P. 127–130.
 25. Yu B., Liu C., Hou P.-X., Tian Y., Li S., Liu B., Li F., Kauppinen E.I., Cheng H.-M. Bulk synthesis of large diameter semiconducting single-walled carbon nanotubes by

- oxygen-assisted floating catalyst chemical vapor deposition. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 14. – P. 5232–5235.
26. Dai H., Rinzler A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 260. – N. 3–4. – P. 471–475.
 27. Lamouroux E., Serp P., Kalck P. Catalytic Routes Towards Single Wall Carbon Nanotubes // *Catal. Rev.* – 2007. – V. 49. – N. 3. – P. 341–405.
 28. Dupuis A.-C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review // *Prog. Mater. Sci.* – 2005. – V. 50. – N. 8. – P. 929–961.
 29. Hata K., Futaba D., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Iijima S. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. // *Science* – 2004. – V. 306. – N. 5700. – P. 1362–1364.
 30. Mattevi C. Wirth C.T., Hofmann S., Blume R., Cantoro M., Ducati C., Cepek C., Knop-Gericke A., Milne S., Castellarin-Cudia C., Dolafi S., Goldoni A., Schloegl R., Robertson J. In-situ X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Catalyst–Support Interactions and Growth of Carbon Nanotube Forests // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – N. 32. – P. 12207–12213.
 31. Murakami T. Sako T., Harima H., Kisoda K., Mitikami K., Isshiki T. Raman study of SWNTs grown by CCVD method on SiC // *Thin Solid Films* – 2004. – V. 464–465. – P. 319–322.
 32. Kitiyanan B., Alvarez W.E., Harwell J.H., Resasco D.E., Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 317. – N. 3–5. – P. 497–503.
 33. Willems I., Kónya Z., Colomer J.-F., Van Tendeloo G., Nagaraju N., Fonseca A., Nagy J.B., Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 317. – N. 1–2. – P. 71–76.
 34. Hongo H., Yudasaka M., Ichihashi T., Nihey F., Iijima S. Chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes on iron-film-coated sapphire substrates // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 361. – N. 3–4. – P. 349–354.
 35. Szabó A. Méhn D., Kónya Z., Fonseca A., Nagy J.B. “Wash and go”: sodium chloride as an easily removable catalyst support for the synthesis of carbon nanotubes // *PhysChemComm.* – 2003. – V. 6. – N. 10. – P. 40–41.

36. Colomer J.-F., Stephan C., Lefrant S., Van Tendeloo G., Willems I., Kónya Z., Fonseca A., Laurent Ch., Nagy J.B. Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 317. – N. 1–2. – P. 83–89.
37. Couteau E., Hernadi K., Seo J.W., Thiên-Nga L., Mikó Cs., Gaál R., Forró L. CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 378. – N. 1–2. – P. 9–17.
38. Chai S.-P., Zein S.H.S., Mohamed A.R. Preparation of carbon nanotubes over cobalt-containing catalysts via catalytic decomposition of methane // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 426. – N. 4–6. – P. 345–350.
39. Qingwen L., Hao Y., Yan C., Jin Z., Zhongfan L. A scalable CVD synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes with porous MgO as support material // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – N. 4. – P. 1179–1183.
40. Moisala A., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2003. – V. 15. – N. 42. – P. S3011–S3035.
41. Zhang Q., Huang J.-Q., Zhao M.-Q., Qian W.-Z., Wei F. Carbon nanotube mass production: principles and processes. // *ChemSusChem.* – 2011. – V. 4. – N. 7. – P. 864–889.
42. Li Y., Li D., Wang G. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review // *Catal. Today* – 2011. – V. 162. – N. 1. – P. 1–48.
43. He M., Chernov A., Obraztsova E., Jiang H., Kauppinen E.I., Lehtonen J. Synergistic effects in FeCu bimetallic catalyst for low temperature growth of single-walled carbon nanotubes // *Carbon* – 2013. – V. 52. – P. 590–594.
44. Flahaut E., Govindaraj A., Peigney A., Laurent C., Rousset A., Rao C.N.R. Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 300. – P. 236–242.
45. Wang J.-G., Liu C.-J., Zhang Y.-P., Zhu X.-L., Yu K.-L., Zou J. Effect of Catalyst Preparation on Carbon Nanotube Growth // *Mol. Simul.* – 2003. – V. 29. – N. 10–11. – P. 667–670.
46. Awadallah A.E., Aboul-Enein A.A., Aboul-Gheit A.K. Effect of progressive Co

- loading on commercial Co-Mo/Al₂O₃ catalyst for natural gas decomposition to CO_x-free hydrogen production and carbon nanotubes // *Energy Convers. Manag.* – 2014. – V. 77. – P. 143–151.
47. Chai S.-P., Sharif Zein S.H., Mohamed A.R. The effect of catalyst calcination temperature on the diameter of carbon nanotubes synthesized by the decomposition of methane // *Carbon* – 2007. – V. 45. – N. 7. – P. 1535–1541.
 48. Hu M., Murakami Y., Ogura M., Maruyama S., Okubo T. Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates // *J. Catal.* – 2004. – V. 225. – N. 1. – P. 230–239.
 49. Tang S., Zhong Z., Xiong Z., Sun L., Liu L., Lin J., Shen Z.X., Tan K.L. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ over Mo/Co/MgO catalysts // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 350. – N. 1–2. – P. 19–26.
 50. Yeoh W.-M., Lee K.-Y., Chai S.-P., Lee K.-T., Mohamed A.R. Synthesis of high purity multi-walled carbon nanotubes over Co-Mo/MgO catalyst by the catalytic chemical vapor deposition of methane // *New Carbon Mater.* – 2009. – V. 24. – N. 2. – P. 119–123.
 51. Zhou L.-P., Ohta K., Kuroda K., Lei N., Matsuishi K., Gao L., Matsumoto T., Nakamura J. Catalytic Functions of Mo/Ni/MgO in the Synthesis of Thin Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – N. 10. – P. 4439–4447.
 52. Lamouroux E. Serp P., Kihn Y., Kalck P. Identification of key parameters for the selective growth of single or double wall carbon nanotubes on FeMo/Al₂O₃ CVD catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2007. – V. 323. – P. 162–173.
 53. Alvarez W.E., Kitiyanan B., Borgna A., Resasco D.E. Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO // *Carbon* – 2001. – V. 39. – N. 4. – P. 547–558.
 54. Liao X.Z., Serquis A. Jia Q.X., Peterson D.E., Zhu Y.T., Xu H.F. Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth // *Appl. Phys. Lett.*, – 2003. – V. 82. – N. 16. – P. 2694–2696.
 55. Pérez-Mendoza M., Vallés C., Maser W.K., Martínez M.T., Benito A.M. Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes // *Nanotechnology* – 2005. – V. 16. – N. 5. – P. S224–S229.
 56. Shajahan M., Mo Y.H., Fazle Kibria A.K.M., Kim M.J., Nahm K.S. High growth of SWNTs and MWNTs from C₂H₂ decomposition over Co–Mo/MgO catalysts // *Carbon*

- 2004. – V. 42. – N. 11. – P. 2245–2253.
57. Deng W.Q., Xu X., Goddard W.A. A two-stage mechanism of bimetallic catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4. – N. 12. – P. 2331–2335.
 58. Endo M., Muramatsu H., Hayashi T., Kim Y.A., Terrones M., Dresselhaus M.S. ‘Buckypaper’ from coaxial nanotubes // *Nature* – 2005. – V. 433. – N. 7025. – P. 476–476.
 59. Herrera J.E., Balzano L., Borgna A., Alvarez W.E., Resasco D.E. Relationship between the Structure/Composition of Co–Mo Catalysts and Their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation // *J. Catal.* – 2001. – V. 204. – N. 1. – P. 129–145.
 60. Wang G., Wang J., Wang H., Bai J. Preparation and evaluation of molybdenum modified Fe/MgO catalysts for the production of single-walled carbon nanotubes and hydrogen-rich gas by ethanol decomposition // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2014. – V. 2. – N. 3. – P. 1588–1595.
 61. Liu Q.X., Fang Y. New technique of synthesizing single-walled carbon nanotubes from ethanol using fluidized-bed over Fe-Mo/MgO catalyst // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2006. – V. 64. – N. 2. – P. 296–300.
 62. Xu X., Huang S., Yang Z., Zou C., Jiang J., Shang Z. Controllable synthesis of carbon nanotubes by changing the Mo content in bimetallic Fe–Mo/MgO catalyst // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 127. – N. 1–2. – P. 379–384.
 63. Awadallah A.E., Aboul-Enein, A.A., Azab M.A., Abdel-Monem Y.K., Influence of Mo or Cu doping in Fe/MgO catalyst for synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition of methane // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* – 2017. – V. 25.– N. 4. – P. 256–264.
 64. Dubey P., Choi S.-K., Kim B., Lee C.-J. Synthesis of thin-multiwalled carbon nanotubes by Fe-Mo/MgO catalyst using sol-gel method // *Carbon Lett.* – 2012. – V. 13. – N. 2. – P. 99–108.
 65. El-Hendawy A.N.A., Andrews R.J., Alexander A.J. Impact of Mo and Ce on growth of single-walled carbon nanotubes by chemical vapour deposition using MgO-supported Fe catalysts // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – V. 255. – N. 16. – P. 7446–7450.
 66. Harutyunyan A.R., Mora E., Tokune T., Bolton K., Rosén A., Jiang A., Awasthi N.,

- Curtarolo S. Hidden features of the catalyst nanoparticles favorable for single-walled carbon nanotube growth // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – N. 16. – P. 163120.
67. Little R.B. Mechanistic Aspects of Carbon Nanotube Nucleation and Growth // *J. Clust. Sci.* – 2003. – V. 14. – N. 2. – P. 135–185.
68. Curtarolo S., Awasthi N., Setyawan W., Jiang A., Bolton K., Tokune T., Harutyunyan A. Influence of Mo on the Fe:Mo:C nanocatalyst thermodynamics for single-walled carbon nanotube growth // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – N. 5. – P. 054105.
69. Harutyunyan A.R., Mora E., Tokune T., Bolton K., Rosén A., Jiang A., Awasthi N., Curtarolo S. Hidden features of the catalyst nanoparticles favorable for single-walled carbon nanotube growth // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – N. 16. – P. 163120.
70. Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Chichkan A.S., Buyanov R.A. The role of molybdenum in Fe-Mo-Al₂O₃ catalyst for synthesis of multiwalled carbon nanotubes from butadiene-1,3 // *Appl. Catal. A Gen.* – 2009. – Vol. 363. – N. 1–2. – P. 86–92.
71. Panic S., Bajac B., Rakić S., Kukovecz Á., Kónya Z., Srdić V., Boskovic G. Molybdenum anchoring effect in Fe–Mo/MgO catalyst for multiwalled carbon nanotube synthesis // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2017. – V. 122. – N. 2. – P. 775–791.
72. Li Y., Zhang X.B., Tao X.Y., Xu J.M., Huang W.Z., Luo J.H., Luo Z.Q., Li T., Liu F., Bao Y., Geise H.J. Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst // *Carbon* – 2005. – V. 43. – N. 2. – P. 295–301.
73. Mortazavi S.Z., Reyhani A., Mirershadi S. Hydrogen storage properties of multi-walled carbon nanotubes and carbon nano-onions grown on single and bi-catalysts including Fe, Mo, Co and Ni supported by MgO // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – V. 42. – N. 39. – P. 24885–24896.
74. Cassell A.M., Raymakers J.A., Kong J., Dai H. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – N. 31. – P. 6484–6492.
75. Wang H., Yuan Y., Wei L., Goh K., Yu D., Chen Y. Catalysts for chirality selective synthesis of single-walled carbon nanotubes // *Carbon* – 2015. – V. 81. – N. 1. – P. 1–19.
76. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtman M., Peters F. Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1998. – V. 37. – N. 24. – P. 3359–3363.

77. Müller A. Bringing inorganic chemistry to life // *Chem. Commun.* – 2003. – N. 7. – P. 803–806.
78. Müller A. Chemistry. The beauty of symmetry // *Science* – 2003. – V. 300. – N. 5620. – P. 749–750.
79. Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N., Bögge H., Schmidtmann M., Sarkar S., Kögerler P., Hauptfleisch B., Trautwein A.X., Schünemann V. Archimedean Synthesis and Magic Numbers: “Sizing” Giant Molybdenum-Oxide-Based Molecular Spheres of the Keplerate Type // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1999. – V. 38. – N. 21. – P. 3238–3241.
80. Izarova N.V., Kholdeeva O.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Catalytic properties of the macromolecular polyoxomolybdate cluster in selective oxidation of sulfides // *Russ. Chem. Bull.* – 2010. – Vol. 58. – N. 1. – P. 134–137.
81. An L., Owens J.M., McNeil L.E., Liu J., Synthesis of Nearly Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes Using Identical Metal-Containing Molecular Nanoclusters as Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – N. 46. – P. 13688–13689.
82. Müller A., Das S.K., Bögge H., Schmidtmann M., Botar A., Patrut A. Generation of cluster capsules (I_h) from decomposition products of a smaller cluster (Keggin- T_d) while surviving ones get encapsulated: species with core–shell topology formed by a fundamental symmetry-driven reaction // *Chem. Commun.* – 2001. – N. 7. – P. 657–658.
83. Huang S., Fu Q., An L., Liu J. Growth of aligned SWNT arrays from water-soluble molecular clusters for nanotube device fabrication // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V. 6. – N. 6. – P. 1077.
84. Anderson R.E., Colorado R., Crouse C., Ogrin D., Maruyama B., Pender M.J. Edwards C.L., Whitsitt E., Moore V.C., Koveal D., Lupu C., Stewart M.P., Smalley R.E., Tour J.M., Barron A.R. A study of the formation, purification and application as a SWNT growth catalyst of the nanocluster $[H_xPMo_{12}O_{40} \subset H_4Mo_{72}Fe_{30}(O_2CMe)_{15}O_{254}(H_2O)_{98}]$ // *Dalton Trans.* – 2006. – N. 25. – P. 3097–3107.
85. Edgar K., Spencer J.L. The synthesis of carbon nanotubes from Müller clusters // *Curr. Appl. Phys.* – 2006. – V. 6. – N. 3. – P. 419–421.
86. Jeon S., Lee C., Tang J., Hone J., Nuckolls C. Growth of serpentine carbon nanotubes on quartz substrates and their electrical properties // *Nano Res.* – 2008. – V. 1. – N. 5. – P. 427–433.
87. Goss K., Kamra A., Spudat C., Meyer C., Kögerler P., Schneider C.M. CVD growth of

- carbon nanotubes using molecular nanoclusters as catalyst // *Phys. status solidi (b)* – 2009. – V. 246. – N. 11–12. – P. 2494–2497.
88. Peng F., Luo D., Sun H., Wang J.Y., Yang F., Li R., Yang J., Li Y. Diameter-controlled growth of aligned single-walled carbon nanotubes on quartz using molecular nanoclusters as catalyst precursors // *Chinese Sci. Bull.* – 2013. – V. 58. – N. 4–5. – P. 433–439.
 89. Yang F., Wang X., Zhang D., Yang J., Luo D., Xu Z., Wei J., Wang J.Q., Xu Z., Peng F., Li X., Li R., Li Y., Li M., Bai X., Ding F., Li Y. Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts // *Nature* – 2014. – V. 510. – N. 7506. – P. 522–524.
 90. Yang F., Wang X., Zhang D., Qi K., Yang J., Xu Z., Li M., Zhao X., Bai X., Li Y. Growing Zigzag (16,0) Carbon Nanotubes with Structure-Defined Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – N. 27. – P. 8688–8691.
 91. Yang F., Wang X., Si J., Zhao X., Qi K., Jin C., Zhang Z., Li M., Zhang D., Yang J., Zhang Z., Xu Z., Peng L.M., Bai X., Li Y. Water-Assisted Preparation of High-Purity Semiconducting (14,4) Carbon Nanotubes // *ACS Nano* – 2017. – V. 11. – N. 1. – P. 186–193.
 92. Esquenazi G.L., Barron A.R. Understanding the “Activation” of the Nanocluster $[H_xPMO_{12}O_{40}CH_4Mo_{72}Fe_{30}(O_2CMe)_{15}O_{254}(H_2O)_{98-y}(EtOH)_y]$ for Low Temperature Growth of Carbon Nanotubes // *J. Clust. Sci.* – 2018. – V. 29. – N. 3. – P. 431–441.
 93. Monthieux M. Carbon Meta-Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications : John Wiley & Sons. – 2011. – 426 p.
 94. Ayala P., Arenal R., Loiseau A., Rubio A., Pichler T. The physical and chemical properties of heteronanotubes // *Rev. Mod. Phys.* – 2010. – V. 82. – N. 2. – P. 1843–1885.
 95. Krstić V., Rikken G.L.J.A., Bernier P., Roth S., Glerup M. Nitrogen doping of metallic single-walled carbon nanotubes:n-type conduction and dipole scattering // *Epl.* – 2007. – V. 77. – N. 3. – P. 37001.
 96. Kanygin M.A., Sedelnikova O.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kuzhir P.P., Plyushch A.O., Maksimenko S.A., Lapko K.N., Sokol A.A., Ivashkevich O.A., Lambin Ph. Effect of nitrogen doping on the electromagnetic properties of carbon nanotube-based composites // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113. – N. 14. – P. 144315.
 97. Zhao A., Masa J., Xia W., Maljusch A., Willinger M.G., Clavel G., Xie K., Schlögl R.,

- Schuhmann W., Muhler M. Spinel Mn-Co oxide in N-doped carbon nanotubes as a bifunctional electrocatalyst synthesized by oxidative cutting // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – N. 21. – P. 7551–7554.
98. Mi R., Liu H., Wang H., Wong K.W., Mei J., Chen Y., Lau W.M., Yan H. Effects of nitrogen-doped carbon nanotubes on the discharge performance of Li-air batteries // *Carbon* – 2014. – V. 67. – P. 744–752.
99. Adjizian J., Leghrib R., Koos A.A., Suarez-Martinez I., Crossley A., Wagner P., Grobert N., Llobet E., Ewels C.P. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection // *Carbon* – 2014. – V. 66. – P. 662–673.
100. Sheng Q., Liu R., Zheng J. Fullerene–nitrogen doped carbon nanotubes for the direct electrochemistry of hemoglobin and its application in biosensing // *Bioelectrochemistry* – 2013. – V. 94. – P. 39–46.
101. Susi T., Pichler T., Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2015. – V. 6. – P. 177–192.
102. Ghosh K., Kumar M., Maruyama T., Ando Y. Tailoring the field emission property of nitrogen-doped carbon nanotubes by controlling the graphitic/pyridinic substitution // *Carbon* – 2010. – V. 48. – N. 1. – P. 191–200.
103. van Dommele S., de Jong K.P., Bitter J.H. Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts // *Chem. Commun.* – 2006. – N. 46. – P. 4859.
104. Kudashov A.G., Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Asanov I.P., Shubin Yu.V., Yudanov N.F., Yudanov L.I., Danilovich V.S., Abrosimov O.G. Influence of Ni–Co Catalyst Composition on Nitrogen Content in Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – N. 26. – P. 9048–9053.
105. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kudashov A.G., Shubin Yu.V., Shlyakhova E.V., Yudanov N.F., Pazhetnov E.M., Boronin A.I., Vyalikh D.V. Effect of Fe/Ni catalyst composition on nitrogen doping and field emission properties of carbon nanotubes // *Carbon* – 2008. – V. 46. – N. 6. – P. 864–869.
106. Srivastava S.K., Vankar V.D., Kumar V. Growth and microstructures of carbon nanotube films prepared by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process // *Thin Solid Films* – 2006. – V. 515. – N. 4. – P. 1552–1560.
107. Lim S., Elim H., Gao X., Wee A., Ji W., Lee J., Lin J. Electronic and optical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 1–6.

108. Tao X.Y., Zhang X.B., Sun F.Y., Cheng J.P., Liu F., Luo Z.Q. Large-scale CVD synthesis of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes with controllable nitrogen content on a $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$ catalyst // *Diam. Relat. Mater.* – 2007. – V. 16. – N. 3. – P. 425–430.
109. Panchakarla L.S., Govindaraj A, Rao C.N.R. Nitrogen- and boron-doped double-walled carbon nanotubes // *ACS Nano* – 2007. – V. 1. – N. 5. – P. 494–500.
110. Chen C., Zhang J., Wang R., Su D., Peng F. Preparation and Quantitative Characterization of Nitrogen-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes // *Chinese J. Catal.* – 2010. – V. 31. – N. 8. – P. 948–954.
111. Yu H., Peng F., Tan J., Hu X., Wang H., Yang J., Zheng W. Selective catalysis of the aerobic oxidation of cyclohexane in the liquid phase by carbon nanotubes // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – N. 17. – P. 3978–3982.
112. Luo J., Peng F., Wang H., Yu H. Enhancing the catalytic activity of carbon nanotubes by nitrogen doping in the selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol // *Catal. Commun.* – 2013. – V. 39. – P. 44–49.
113. Mu-Hong W., Xiao L., Ding P., Lei L., Xiao-Xia Y., Zhi X., Wen-Long W., Yu S., Xue-Dong B. Synthesis of Nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes and monitoring of doping by Raman spectroscopy // *Chinese Phys. B.* – 2013. – V. 22. – N. 8. – P. 086101.
114. Liu H., Zhang Y., Li R., Sun X., Abou-Rachid H. Effects of bimetallic catalysts on synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes as nanoscale energetic materials // *Particuology. Chinese Society of Particuology* – 2011. – V. 9. – N.5. – P. 465–470.
115. Shearer C.J., Cherevan A., Eder D. Application and future challenges of functional nanocarbon hybrids // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – N. 15. – P. 2295–2318.
116. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 157. – N. 1. – P. 11–27.
117. Kierzek K., Frackowiak E., Lota G., Gryglewicz G., Machnikowski J. Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation // *Electrochim. Acta* – 2004. – V. 49. – N. 4. – P. 515–523.
118. Chen X., Paul R., Dai L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage // *Natl. Sci. Rev.* – 2017. – V. 4. – N. 3. – P. 453–489.
119. Endo M., Kim Y.A., Hayashi T., Nishimura K., Matusita T., Miyashita K., Dresselhaus M.S. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) Basic properties and their battery

- applications // *Carbon* – 2001. – V. 39. – N. 9. – P. 1287–1297.
120. Wang D., Fang G., Zheng Q., Geng G., Ma J. Construction of hierarchical porous graphene–carbon nanotubes hybrid with high surface area for high performance supercapacitor applications // *J. Solid State Electrochem.* – 2016. – V. 21. – N. 2. – P. 563–571.
 121. Yang S.-Y., Chang K.-H., Tien H.-W., Lee Y.-F., Li S.-M., Wang Y.-S., Wang J.-Y., Ma C.-C.M., Hu C.-C. Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – N. 7. – P. 2374–2380.
 122. Fan W., Miao Y.-E., Huang Y., Tjiu W.W., Liu T. Flexible free-standing 3D porous N-doped graphene–carbon nanotube hybrid paper for high-performance supercapacitors // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – N. 12. – P. 9228–9236.
 123. Qiu L., Yang X., Gou X., Yang W., Ma Z.F., Wallace G.G., Li D. Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives // *Chem. - A Eur. J.* – 2010. – V. 16. – N. 35. – P. 10653–10658.
 124. Huang J.Q., Xu Z.L., Abouali S., Akbari Garakani M., Kim J.K. Porous graphene oxide/carbon nanotube hybrid films as interlayer for lithium-sulfur batteries // *Carbon* – 2016. – V. 99. – P. 624–632.
 125. Li X., Yoon S.-H., Du K., Zhang Y., Huang J., Kang F. An urchin-like graphite-based anode material for lithium ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – N. 19. – P. 5519–5522.
 126. Cheng H., Dong Z., Hu C., Zhao Y., Hu Y., Qu L., Chen N., Dai L. Textile electrodes woven by carbon nanotube–graphene hybrid fibers for flexible electrochemical capacitors // *Nanoscale* – 2013. – V. 5. – N. 8. – P. 3428.
 127. Fan Z., Yan J., Zhi L., Zhang Q., Wei T., Feng J., Zhang M., Qian W., Wei F. A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – N. 33. – P. 3723–3728.
 128. Ma Z., Zhao X., Gong C., Zhang J., Zhang J., Gu X., Tong L., Zhou J., Zhang Z., Preparation of a graphene-based composite aerogel and the effects of carbon nanotubes on preserving the porous structure of the aerogel and improving its capacitor performance // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3. – N. 25. – P. 13445–13452.
 129. Lei Z., Bai D., Zhao X.S. Improving the electrocapacitive properties of mesoporous CMK-5 carbon with carbon nanotubes and nitrogen doping // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – V. 147. – N. 1. – P. 86–93.

130. Luo C., Niu S., Zhou G., Lv W., Li B., Kang F., Yang Q.-H. Dual-functional hard template directed one-step formation of a hierarchical porous carbon–carbon nanotube hybrid for lithium–sulfur batteries // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – N. 82. – P. 12143–12146.
131. Rümmele M.H., Kramberger C., Grüneis A., Ayala P., Gemming T., Büchner B., Pichler T. On the Graphitization Nature of Oxides for the Formation of Carbon Nanostructures // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – N. 17. – P. 4105–4107.
132. Dervishi E., Biris A.R., Watanabe F., Umwungeri J.L., Mustafa T., Driver J.A., Biris S. Few-layer nano-graphene structures with large surface areas synthesized on a multifunctional Fe:Mo:MgO catalyst system // *J. Mater. Sci.* – 2012. – V. 47. – N. 4. – P. 1910–1919.
133. Inagaki M., Konno H., Tanaike O. Carbon materials for electrochemical capacitors // *J. Power Sources* – 2010. – V. 195. – N. 24. – P. 7880–7903.
134. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – N. 2. – P. 797–828.
135. Paek E., Pak A.J., Kweon K.E., Hwang G.S. On the origin of the enhanced supercapacitor performance of nitrogen-doped graphene // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. N. 11. – P. 5610–5616.
136. Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – V. 9. – N. 15. – P. 1774.
137. Wang D.W., Li F., Yin L.C., Lu X., Chen Z.G., Gentle I.R., Lu G.Q., Cheng H.M. Nitrogen-doped carbon monolith for alkaline supercapacitors and understanding nitrogen-induced redox transitions // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – V. 18. – N. 17. – P. 5345–5351.
138. Müller A., Beugholt C., Kögerler P., Bögge H., Bud'ko S., Luban M. $[\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{30}(\mu_2\text{-OH})_{10}\text{H}_2\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$, a Highly Symmetrical ϵ -Keggin Unit Capped with Four Ni^{II} Centers: Synthesis and Magnetism // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – N. 23. – P. 5176–5177.
139. Sloboda-Rozner D., Neimann K., Neumann R. Aerobic oxidation of aldehydes catalyzed by ϵ -Keggin type polyoxometalates $[\text{Mo}_{12}^{\text{V}}\text{O}_{39}(\mu_2\text{-OH})_{10}\text{H}_2\{\text{X}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$ (X=Ni, Co, Mn and Cu) as heterogeneous catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2007. – V. 262. – N. 1–2. – P. 109–113.
140. Müller A., Krickemeyer E., Das S.K., Kögerler P., Sarkar S., Bögge H., Schmidtman

- M., Sarkar S. Linking Icosahedral, Strong Molecular Magnets $\{\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Fe}^{\text{III}}_{30}\}$ to Layers—A Solid-State Reaction at Room Temperature // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – N. 9. – P. 1612–1614.
141. Flahaut E., Peigney A., Laurent Ch., Rousset A. Synthesis of single-walled carbon nanotube–Co–MgO composite powders and extraction of the nanotubes // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10. – N. 2. – P. 249–252.
 142. Sasca V., Ștefănescu M., Popa A. Studies on the Non-Isothermal Decomposition of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 1999. – V. 56. – N. 2. – P. 569–578.
 143. Liu F.-X., Marchal-Roch C., Dambournet D., Acker A., Marrot J., Sécheresse F. From Molecular to Two-Dimensional Anderson Polyoxomolybdate: Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Behavior of $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ag}_2\{\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 2008. – N. 13. – P. 2191–2198.
 144. Popa A., Sasca V., Stefanescu M., Kis E., Marinkovic-Neducin R. The influence of the nature and textural properties of different supports on the thermal behavior of Keggin type heteropolyacids // *J. Serbian Chem. Soc.* – 2006. – V. 71. – N. 3. – P. 235–249.
 145. Núñez J.D., Maser W.K., Carmen Mayoral M., Andrés J.M., Benito A.M., Platelet-like catalyst design for high yield production of multi-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition // *Carbon* – 2011. – V. 49. – N. 7. – P. 2483–2491.
 146. Okamoto H. Mo-Ni (Molybdenum-Nickel) // *J. Phase Equilibria* – 1991. – V. 12. – N. 6. – P. 703.
 147. Okamoto H. Co-Mo (Cobalt-Molybdenum) // *J. Phase Equilibria Diffus.* – 2007. – V. 28. – N. 3. – P. 300.
 148. Snyder R., Bish D. Quantitative-analysis // *Rev. Mineral.* – 1989. – V. 20. – P. 101–144.
 149. Rao F.-B., Li T., Wang Y.-L. Effect of hydrogen on the growth of single-walled carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition // *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* – 2008. – V. 40. – N. 4. – P. 779–784.
 150. Zhang Q., Liu Y., Hu L., Qian W.-Z., Luo G.-H., Wei F. Synthesis of thin-walled carbon nanotubes from methane by changing the Ni/Mo ratio in a Ni/Mo/MgO catalyst

- // *New Carbon Mater.* – 2008. – V. 23. – N. 4. – P. 319–325.
151. Choi Y.C., Min K.-I., Jeong M.S. Novel Method of Evaluating the Purity of Multiwall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy // *J. Nanomater.* – 2013. – V. 2013. – P. 1–6.
 152. Dresselhaus M.S., Jorio A., Souza Filho A.G., Saito R. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. // *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* – 2010. – V. 368. – N. 1932. – P. 5355–5377.
 153. Saito R., Jorio A., Souza Filho A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Pimenta M. Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 88. – N. 2. – P. 027401.
 154. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nat. Nanotechnol.* – 2013. – V. 8. – N. 4. – P. 1–26.
 155. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes // *Phys. Rep.* – 2005. – V. 409. – N. 2. – P. 47–99.
 156. Antunes E.F., Lobo A.O., Corat E.J., Trava-Airoldi V.J. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes // *Carbon* – 2007. – V. 45. – N. 5. – P. 913–921.
 157. Schiessling J., Kjeldgaard L., Rohmund F., Falk L.K.L., Campbell E.E.B., Nordgren J., Brühwiler P.A. Synchrotron radiation study of the electronic structure of multiwalled carbon nanotubes // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2003. – V. 15. – N. 38. – P. 6563–6579.
 158. Jeong H.-K., Noh H.-J., Kim J.-Y., Jin M. H., Park C.Y., Lee Y.H. X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide // *EPL (Europhysics Lett.)* – 2008. – V. 82. – N. 6. – P. 67004.
 159. Kuznetsova A., Popova I., Yates J.T., Bronikowski M.J., Huffman C.B., Liu J., Smalley R.E., Hwu H.H., Chen J.G. Oxygen-Containing Functional Groups on Single-Wall Carbon Nanotubes: NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – N. 43. – P. 10699–10704.
 160. Biris A.R., Li Z., Dervishi E., Lupu D., Xu Y., Saini V., Watanabe F., Biris A.S. Effect of hydrogen on the growth and morphology of single wall carbon nanotubes synthesized on a FeMo/MgO catalytic system // *Phys. Lett. A.* – 2008. – V. 372. – N. 17. – P. 3051–3057.
 161. Yu O., Daoyong L., Weiran C., Shaohua S., Li C. A Temperature Window for the Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor

- Deposition of CH₄ over Mo₂-Fe₁₀/MgO Catalyst // *Nanoscale Res. Lett.* – 2009. – V. 4. – N. 6. – P. 574–577.
162. Torres D., Pinilla J.L., Lázaro M.J., Moliner R., Suelves I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: Thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe-Mo catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – V. 39. – N. 8. – P. 3698–3709.
 163. Dubey P., Choi S.K., Choi J.H., Shin D.H., Lee C.J. High-Quality Thin-Multiwalled Carbon Nanotubes Synthesized by Fe-Mo/MgO Catalyst Based on a Sol–Gel Technique: Synthesis, Characterization, and Field Emission // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2010. – V. 10. – N. 6. – P. 3998–4006.
 164. Shajahan M., Mo Y.H., Nahm K.S. Low cost growth route for single-walled carbon nanotubes from decomposition of acetylene over magnesia supported Fe-Mo catalyst // *Korean J. Chem. Eng.* – 2003. – V. 20. – N. 3. – P. 566–571.
 165. Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Krasnikov D.V., Kazakova M.A., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Obraztsova E.D., Raman spectra for characterization of defective CVD multi-walled carbon nanotubes // *Phys. status solidi (b)* – 2014. – V. 251. – N. 12. – P. 2444–2450.
 166. Jeong H.J., Kim, K.K., Jeong S.Y., Park, M.H., Yang C.W. and Lee Y.H. High-yield catalytic synthesis of thin multiwalled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – N. 46. – P. 17695–17698.
 167. Martínez-Huerta M.V., Rodríguez J.L., Tsiouvaras N., Peña M.A., Fierro J.L.G., Pastor E. Novel Synthesis Method of CO-Tolerant PtRu–MoO_x Nanoparticles: Structural Characteristics and Performance for Methanol Electrooxidation // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – N. 13. – P. 4249–4259.
 168. Point S., Minea T., Bouchet-Fabre B., Granier A., Turban G. XPS and NEXAFS characterisation of plasma deposited vertically aligned N-doped MWCNT // *Diam. Relat. Mater.* – 2005. – V. 14. – P. 891–895.
 169. van Dommele S., Romero-Izquierdo A., Brydson R., de Jong K.P., Bitter J.H. Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes // *Carbon* – 2008. – V. 46. – N. 1. – P. 138–148.
 170. Chizari K., Sundararaj U. The effects of catalyst on the morphology and physicochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotubes // *Mater. Lett.* – 2014. – V. 116. – P. 289–292.

171. Suboch A.N., Cherepanova S.V., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Stonkus O.A., Boronin A.I., Chesnokov V.V., Romanenko A.I., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu. Observation of the superstructural diffraction peak in the nitrogen doped carbon nanotubes: Simulation of the structure // *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* – 2016. – V. 24. – N. 8. – P. 520–530.
172. Podyacheva O.Y., Cherepanova S.V., Romanenko A.I., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Boronin A.I., Stonkus O.A., Suboch A.N., Puzynin A.V., Ismagilov Z.R. Nitrogen doped carbon nanotubes and nanofibers: Composition, structure, electrical conductivity and capacity properties // *Carbon* – 2017. – V. 122. – P. 475–483.
173. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Yu.V., Kurennya A.G., Asanov I.P., Vilkov O.Y., Koós A.A., Grobert N. Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – N. 37. – P. 23741–23747.
174. Leinweber P., Kruse J., Walley F.L., Gillespie A., Eckhardt K.U., Blyth R.I.R., Regier T. Nitrogen K-edge XANES - An overview of reference compounds used to identify “unknown” organic nitrogen in environmental samples // *J. Synchrotron Radiat.* – 2007. – Vol. 14. – N. 6. – P. 500–511.
175. Shimoyama I., Wu G., Sekiguchi T., Baba Y. Evidence for the existence of nitrogen-substituted graphite structure by polarization dependence of near-edge x-ray-absorption fine structure // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2000. – V. 62. – N. 10. – P. 6053–6056.
176. Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G., Kanygin M.A., Plyusnin P.E., Kovalenko K.A., Senkovskiy B.V., Okotrub A.V. Synthesis of nitrogen-containing porous carbon using calcium oxide nanoparticles // *Phys. status solidi (b)* – 2014. – V. 251. – N. 12. – P. 2607–2612.
177. Choi H.C., Bae S.Y., Jang W.S., Park J., Song H.J., Shin H.J., Jung H., Ahn J. Pyoung Release of N₂ from the carbon nanotubes via high-temperature annealing // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – N. 5. – P. 1683–1688.
178. Yang J.H., Lee D.H., Yum M.H., Shin Y.S., Kim E.J., Park C.Y., Kwon M.H., Yang C.W., Yoo J.B., Song H.J., Shin H.J., Jin Y.W., Kim J.M. Encapsulation mechanism of N₂ molecules into the central hollow of carbon nitride multiwalled nanofibers // *Carbon* 2006. – V. 44. – P. 2219–2223.

179. Liu C. Electrochemical Characterization of Films of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Possible Application in Supercapacitors // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 1999. – V. 2. – N. 11. – P. 577.
180. Oh Y.J., Yoo J.J., Kim Y.I., Yoon J.K., Yoon H.N., Kim J.H., Park S.B. Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor // *Electrochim. Acta* – 2014. – V. 116. – P. 118–128.
181. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kurenaya A.G., Zhang H., Zhang H., Chen X., Song H. Electrochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotube anode in Li-ion batteries // *Carbon* – 2011. – V. 49. – N. 12. – P. 4013–4023.
182. Luo C., Niu S., Zhou G., Lv W., Li B., Kang F., Yang Q.-H. Dual-functional hard template directed one-step formation of a hierarchical porous carbon–carbon nanotube hybrid for lithium–sulfur batteries // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – N. 82. – P. 12143–12146.
183. Mel'gunov M.S., Mel'gunova E.A., Zaikovskii V.I., Fenelonov V.B., Bedilo A.F., Klabunde K.J. Carbon Dispersion and Morphology in Carbon-Coated Nanocrystalline MgO // *Langmuir* – 2003. – V. 19. – N. 24. – P. 10426–10433.
184. Chesnokov V. V., Zaikovskii V.I., Soshnikov I.E. Nanoscale carbon formation from various hydrocarbons over nanocrystalline Co/MgO catalyst // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – N. 22. – P. 7868–7874.
185. Chen H., Sun F., Wang J., Li W., Qiao W., Ling L., Long D. Nitrogen doping effects on the physical and chemical properties of mesoporous carbons // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – N. 16. – P. 8318–8328.
186. Zhang Y., Pan L., Wen B., Song X., Liu C., Li T. Influence of growth temperature on the structure, composition and bonding character of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes // *J. Mater. Res.* – 2011. – V. 26. – N. 3. – P. 443–448.
187. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni-Xi alloys (Xi = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure // *Scr. Mater.* – 2003. – V. 48. – N. 8. – P. 1073–1078.
188. Okotrub A. V., Bulusheva L.G., Kudashov A.G., Belavin V.V., Vyalikh D.V., Molodtsov S.L. Orientation ordering of N₂ molecules in vertically aligned CN_x nanotubes // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2009. – V. 94. – N. 3. – P. 437–443.
189. Seah M.P., Dench W.A. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard

- Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids // Surf. Interface Anal. – 1979. – V. 1. – N. 1. – P. 2–11.
190. Choi H.C., Park J., Kim B. Distribution and structure of N atoms in multiwalled carbon nanotubes using variable-energy X-ray photoelectron spectroscopy. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – N. 10. – P. 4333–4340.
 191. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kinloch I.A., Asanov I.P., Kurennya A.G., Kudashov A.G., Chen X., Song H. Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes // Phys. status solidi (b) – 2008. – V. 245. – N. 10. – P. 1971–1974.
 192. Podyacheva O.Y., Suboch A.N., Bokova-Sirosh S.N., Romanenko A.I., Kibis L.S., Obraztsova E.D., Kuznetsov V.L. Analysis of Defect-Free Graphene Blocks in Nitrogen-Doped Bamboo-Like Carbon Nanotubes // Phys. status solidi (b) – 2018. – V. 255 – N. 1. – P. 1700253.
 193. Chizari K., Vena A., Laurentius L., Sundararaj U. The effect of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes // Carbon – 2014. – V. 68. – P. 369–379.
 194. Sharifi T., Nitze F., Barzegar H.R., Tai C.W., Mazurkiewicz M., Malolepszy A., Stobinski L., Wågberg T. Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion // Carbon – 2012. – V. 50. – N. 10. – P. 3535–3541.
 195. Bepete G., Tetana Z.N., Lindner S., Rummeli M.H., Chiguvare Z., Coville N.J. The use of aliphatic alcohol chain length to control the nitrogen type and content in nitrogen doped carbon nanotubes // Carbon – 2013. – V. 52. – P. 316–325.
 196. Estrade-Szwarckopf H. XPS photoemission in carbonaceous materials: A “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak // Carbon – 2004. – V. 42. – N. 8–9. – P. 1713–1721.
 197. Ehlert C., Unger W.E.S., Saalfrank P. C K-edge NEXAFS spectra of graphene with physical and chemical defects: A study based on density functional theory // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – N. 27. – P. 14083–14095.
 198. Popov K.M., Arkhipov V.E., Kurennya A.G., Fedorovskaya E.O., Kovalenko K.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Supercapacitor performance of binder-free buckypapers from multiwall carbon nanotubes synthesized at different temperatures // Phys. status solidi (b) – 2016. – V. 253. – N. 12. – P. 2406–2412.
 199. Bulusheva L.G., Fedorovskaya E.O., Kurennya A.G., Okotrub A.V. Supercapacitor

- performance of nitrogen-doped carbon nanotube arrays // *Phys. status solidi (b)* – 2013. – V. 250. – N. 12. – P. 2586–2591.
200. Fedorovskaya E.O., Bulusheva L.G., Kurennya A.G., Asanov I.P., Okotrub A.V. Effect of oxidative treatment on the electrochemical properties of aligned multi-walled carbon nanotubes // *Russ. J. Electrochem.* – 2016. – V. 52. – N. 5. – P. 441–448.
201. Fedorovskaya E.O., Bulusheva L.G., Kurennya A.G., Asanov I.P., Rudina N.A., Funtov K.O., Lyubutin I.S., Okotrub A.V. Supercapacitor performance of vertically aligned multiwall carbon nanotubes produced by aerosol-assisted CCVD method // *Electrochim. Acta* – 2014. – V. 139. – P. 165–172.
202. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – N. 2. – P. 797–828.
203. Zhang H., Wang Y., Fachini E.R., Cabrera C.R. Electrochemically Codeposited Platinum/Molybdenum Oxide Electrode for Catalytic Oxidation of Methanol in Acid Solution // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 1999. – V. 2. – N. 9. – P. 437.
204. Suni I.I. Impedance methods for electrochemical sensors using nanomaterials // *Trends Anal. Chem.* – 2008. – V. 27. – N. 7. – P. 604–611.
205. Ren W., Li D., Liu H., Mi R., Zhang Y., Dong L. Lithium storage performance of carbon nanotubes with different nitrogen contents as anodes in lithium ions batteries // *Electrochim. Acta* – 2013. – V. 105. – P. 75–82.
206. Castro C., Pinault M., Coste-Leconte S., Porterat D., Bendiab N., Reynaud C. Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition // *Carbon* – 2010. – V. 48. – N. 13. – P. 3807–3816.
207. Meysami S.S., Koós A.A., Dillon F., Grobert N. Aerosol-assisted chemical vapour deposition synthesis of multi-wall carbon nanotubes: II. An analytical study // *Carbon* – 2013. – V. 58. – P. 151–158.
208. Bai X., Wang H., Wei J., Jia Y., Zhu H., Wang K., Wu D. Carbon nanotube–silicon hybrid solar cells with hydrogen peroxide doping // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – V. 533. – P. 70–73.
209. Somani P.R., Somani S.P., Flahaut E., Umeno M. Improving the photovoltaic response of a poly(3-octylthiophene)/n-Si heterojunction by incorporating double-walled carbon nanotubes // *Nanotechnology* – 2007. – V. 18. – N. 18. – P. 185708.
210. Mohammed M., Li Z., Cui J., Chen T. Acid-doped multi-wall carbon nanotube/n-Si

- heterojunctions for enhanced light harvesting // *Sol. Energy.* – 2014. – V. 106. – P. 171–176.
211. Ong P.-L., Euler W.B., Levitsky I.A. Hybrid solar cells based on single-walled carbon nanotubes/Si heterojunctions. // *Nanotechnology* – 2010. – V. 21. – N. 10. – P. 105203.
212. Castrucci P., Scilletta C., Del Gobbo S., Scarselli M., Camilli L., Simeoni M., Delley B., Continenza A., De Crescenzi M. Light harvesting with multiwall carbon nanotube/silicon heterojunctions. // *Nanotechnology* – 2011. – V. 22. – N. 11. – P. 115701.
213. Satishkumar B.C., Govindaraj A., Rao C.N.R. Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene–hydrocarbon mixtures: role of the metal nanoparticles produced in situ // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 307. – N. 3–4. – P. 158–162.
214. Shlyakhova E.V., Yudanov N.F., Shubin Yu.V., Yudanova L.I., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Catalytic synthesis of carbon nanotubes using Ni- and Co-doped calcium tartrates // *Carbon* – 2009. – V. 47. – N. 7. – P. 1701–1707.
215. Melezhik A.V., Smykov M.A., Filatova E.Yu., Shuklinov A.V., Stolyarov R.A., Larionova I.S., Tkachov A.G. Synthesis of carbon nanotubes from acetone // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 2013. – V. 47. – N. 4. – P. 435–443.
216. Hanaei H., Fakhru'l-Razi A., Biak D.R.A., Ahamad I.S., Danafar F. Effects of Synthesis Reaction Temperature, Deposition Time and Catalyst on Yield of Carbon Nanotubes // *Asian J. Chem.* – 2012. – V. 24. – N. 6. – P. 2407–2414.
217. Bissett M., Koper I., Shapter J. Photocurrent response from vertically aligned single-walled carbon nanotube arrays // *2010 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology* – 2010. – P. 10–13.
218. Bissett M., Barlow A., Shearer C., Quinton J., Shapter J.G. Comparison of carbon nanotube modified electrodes for photovoltaic devices // *Carbon* – 2012. – V. 50. – N. 7. – P. 2431–2441.

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 Окотруб А.В., к.х.н. Шляховой Елене Валентиновне, Dr. Emmanuel Flahaut, коллективу лаборатории физикохимии наноматериалов за помощь, поддержку и обсуждение работы. К.х.н. Ищенко А.В. за исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. К.ф.-м.н. Каньгину 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 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 площади поверхности образцов.