

На правах рукописи

КОРНЕЕВА Юлия Викторовна

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния  
01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва - 2008

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Новакова Алла Андреевна
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Никитин Сергей Александрович  доктор химических наук, профессор Рочев Валерий Яковлевич
Ведущая организация	Институт проблем химической физики РАН г. Черноголовка

Защита состоится “28” мая 2008 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991 ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, аудитория \_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан “\_\_” \_\_\_\_\_ 2008 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.501.002.01,  
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы**

Большой интерес к углеродным нанотрубкам обусловлен их необычными механическими, электрическими и магнитными свойствами. Нанотрубки имеют многочисленные потенциальные приложения как материалы для холодных эмиттеров электронов, одномерных проводников, прочных полимерных композиций, для теплоотвода в наноразмерных транзисторах, для создания сверхразрешающих зондов атомно-силовых микроскопов и др.

Одна из наиболее важных задач, стоящих на сегодняшний день перед экспериментаторами состоит в том, чтобы получать углеродные нанотрубки с заранее заданными характеристиками и в необходимых количествах.

Важнейшую роль во всех процессах получения углеродных нанотрубок играют металлы-катализаторы. Как правило, это металлы переходной группы. Они используются во всех методах синтеза и отличаются как по химическому составу, так и по способу введения в реакционную зону. Именно на металлических частицах катализаторов «зарождаются» углеродные нанотрубки, а их структурное состояние определяет вид конечного продукта.

Поэтому важной задачей является разработка наиболее оптимальных катализаторов для синтеза углеродных нанотрубок. В этой связи особенно актуальным является исследование структурных превращений, которые происходят в частицах катализаторов в процессе синтеза углеродных нанотрубок.

### **Цель работы**

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния фазового и химического состава катализаторов и их структурных превращений в зависимости от параметров синтеза (таких как температура в реакционной камере, время синтеза, положение образца в реакторе) на вид, количество и чистоту получаемых в результате углеродных нанотрубок.

Для этого в работе исследованы продукты трех наиболее общих методов синтеза углеродных нанотрубок: электродугового, пиролизного синтеза и пиролизного синтеза, с использованием «летучего катализатора». Во всех трех случаях использовались железосодержащие катализаторы, различного химического состава, специально подобранные для синтеза определенного вида углеродных нанотрубок или покрытий из них.

Исследование проведено методами мессбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения, рамановской спектроскопии, термогравиметрии и рентгендифракционного анализа. Эта комплексная методика позволяет проследить как за структурными превращениями, происходящими с катализаторами, так и определить морфологию и параметры углеродных наноструктур, полученных в процессе синтеза.

### **Научная новизна**

Впервые методом мессбауэровской спектроскопии изучена роль структурного состояния катализатора в процессе образования и роста углеродных нанотрубок.

Предложен новый механизм образования углеродных нанотрубок на железосодержащих каталитических частицах. Установлено, что необходимым для образования углеродной нанотрубки является формирование каталитического кластера. Он представляет собой наночастицу металла – катализатора (диаметром  $< 20$  нм), покрытую карбидной оболочкой –  $Fe_3C$ , на которой происходит формирование железо-графитового комплекса координирующего рост углеродной нанотрубки из фрагментов разупорядоченного углерода из среды реактора.

Впервые выявлена роль частиц  $\gamma$ -Fe в процессе синтеза углеродных нанотрубок. Показано, что эти частицы не являются каталитическими и их быстрое образование в насыщенной углеродом атмосфере препятствует росту нанотрубок.

### **Научная и практическая ценность**

1. Предложен новый механизм образования и роста углеродных нанотрубок.
2. Проведенное исследование структурных превращений позволило определить структурные и размерные факторы, которые препятствуют каталитической активности частиц.
3. Для каждого из изученных процессов синтеза определены оптимальные характеристики (температуры, время, геометрические характеристики реактора), которые могут быть использованы для получения нанотрубок с заданными характеристиками.
4. Определены основные причины падения скорости роста покрытий из углеродных нанотрубок в процессе пиролизного синтеза с «летучим катализатором», что может быть использовано при оптимизации процесса получения подобных покрытий.

### **Основные положения, вынесенные на защиту**

Детальное исследование структурных превращений в металлических частицах катализаторов в различных процессах синтеза углеродных нанотрубок.

Новый механизм образования и роста углеродных нанотрубок.

Результаты исследования различных факторов, влияющих на каталитическую активность металлических наночастиц в процессе синтеза углеродных нанотрубок.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: II Международный симпозиум за безопасный и экономичный транспорт водорода (2003 г., Саров, Россия), Международных конференциях «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (2003 г., Судак, 2005 г., Севастополь, 2007 г., Судак, Украина), Международных конференциях

«Углерод: фундаментальные проблемы науки» (2003 г., 2004 г., 2005 г., 2006., Москва, Россия), Международных симпозиумах «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (2004 г., 2006 г., Минск, Беларусь), 2-ая международная конференция «Физика электронных материалов», (2005 г., Калуга, Россия), Национальных конференциях по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем (РСНЭ НАНО) (2005 г, 2007 г., Москва, Россия), XXI Российская конференция по электронной микроскопии. (2006 г., Черногоровка, Россия), II Всероссийская конференция по наноматериалам (2007 г., Новосибирск, Россия), 10-ая международная конференция «Ломоносов -2007» (2007 г., Москва, Россия), Международная конференция New Diamond and Nano Carbons "NDNC2007" (2007 г., Osaka, Japan).

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в 24 печатных работах: 7 статьях и 17 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 134 страницах машинописного текста, включая 55 рисунков и 19 таблиц, и состоит из введения, четырех глав, списка литературы из 130 наименований. Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ им М.В. Ломоносова.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, научная новизна и практическая ценность работы, сформулирована цель работы, излагаются выносимые на защиту положения.

**Первая глава** содержит обзор литературы по теме диссертационной работы. Представлены данные о разновидностях углеродных нанотрубок, их основных физических и химических свойствах и методах получения. Проведен анализ основных известных механизмов роста углеродных нанотрубок. Показана важная роль металлических катализаторов в процессе образования и роста углеродных нанотрубок.

Представлены и проанализированы основные структурные, магнитные и мессбауэровские характеристики соединений, используемых в качестве катализаторов для синтеза углеродных нанотрубок.

**Вторая глава** содержит описание методов исследования, применяемых в данной работе.

В работе использовались следующие методы:

- Метод просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения являющийся единственным прямым методом, позволяющим визуально определить количественное содержание нанотрубок в материале и морфологию продуктов синтеза.

- Метод мессбауэровской спектроскопии использованный для характеристики железосодержащих фаз. Этим методом можно не только определить природу, полученных в результате синтеза металлических частиц различного размера и отличающихся по структурному и химическому составу поверхностного углеродного слоя, но и выявить именно те соединения, которые «сопровождают» процесс зарождения и формирования нанотрубок.

- Метод рентгеновской дифракции, примененный для определения фазового состава катализатора и размеров металлических частиц.

- Метод комбинационного (или рамановского) рассеяния света, использованный для определения диаметров одностенных нанотрубок.
- Метод окислительной термогравиметрии, примененный для определения количественного содержания углеродных нанотрубок, аморфного углерода, и графитоподобных частиц.

**Третья глава** содержит результаты исследований и их обсуждение. Она состоит из трех параграфов, в каждом из которых содержатся материалы по экспериментальному исследованию углеродных наноматериалов, полученных в процессе синтеза определенного вида.

**В первом параграфе** исследовались продукты электродугового синтеза, проведенного с использованием в качестве катализатора биметаллических смесей Fe и Ni с различной взаимной концентрацией (1:0, 1:1, 1:3, 3:1).

Методами мессбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии, термогравиметрии, рентгендифракционного анализа и рамановской спектроскопии был проведен анализ структурного состояния продуктов синтеза.

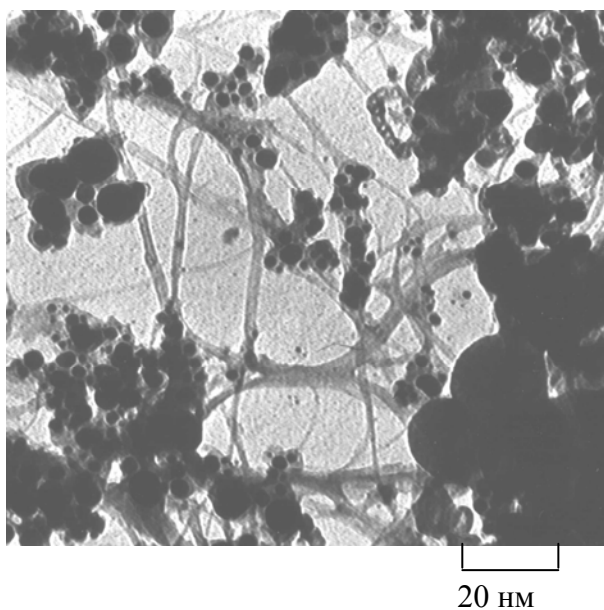


Рис.1. Электронная микрофотография (ПЭМ высокого разрешения) образца, полученного на каталитической смеси Fe-Ni=1:1

Полученные мессбауэровские спектры всех образцов (рис.2) были математически обработаны и разложены на ряд компонент, каждая из которых



обусловлена различными образовавшимися соединениями железа, никеля и углерода и имеет известные мессбауэровские параметры.

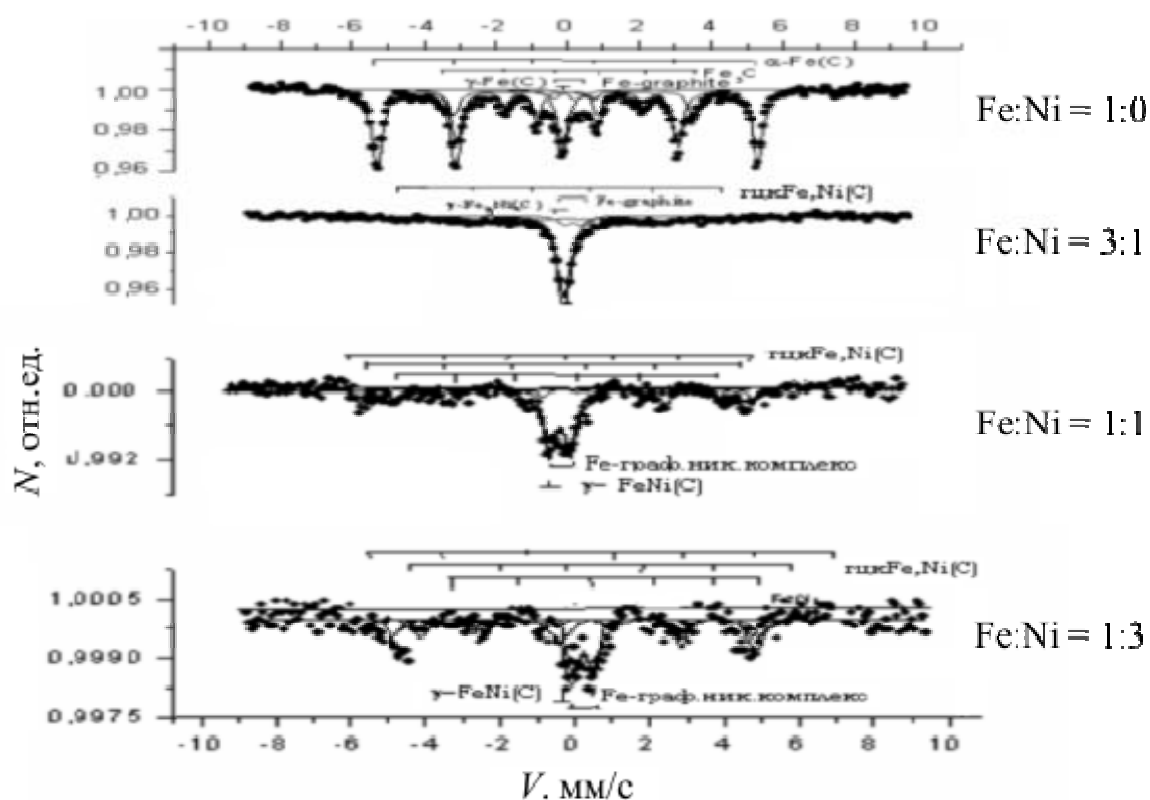


Рис.2 Мессбауэровские спектры наноматериала, полученного методом электродугового синтеза при использовании Fe-Ni катализаторов

В результате были сделаны следующие выводы о фазовом составе исследуемых образцов.

В образцах полученных на катализаторе с большей концентрацией железа преобладают большие инкапсулированные частицы со структурами  $\alpha$ -(Fe,Ni)C). Кроме того, спектры этих образцов содержат компоненты карбида железа и железо-графитового комплекса, который мы считаем центром зарождения одностенных нанотрубок (ОНТ) на металлической частице, на котором впоследствии формируется нанотрубка из окружающего аморфного углерода. На мессбауэровском спектре он представляет собой дублет с изомерным сдвигом 0,14-0,35 мм/с и квадрупольным расщеплением 0,45-0,81 мм/с.

Анализ интенсивностей всех компонент мессбауэровских спектров в зависимости от концентрации Fe в катализаторе представлен на рис.3. На этом же рисунке представлены данные, полученные с помощью метода

окислительной термогравиметрии, согласно которым количество ОНТ возрастает при увеличении концентрации Ni в катализаторе до соотношения 1:1.

При увеличении концентрациях никеля в катализаторе мессбауэровские спектры свидетельствуют об образовании в основном ультрадисперсных частиц (15 нм) со структурой ГЦК-FeNi и железо-никель-графитового комплекса. Причем с ростом концентрации никеля до определенного момента наблюдается и увеличение интенсивности компоненты этого комплекса (рис. 3). При соотношении металлов в каталитической смеси Fe:Ni = 3:1 интенсивность железо-никель-графитового комплекса снижается, что согласуется с данными окислительной термогравиметрии об уменьшении количества полученных нанотрубок. Таким образом, эта компонента мессбауэровского спектра, является своего рода индикатором образования ОНТ в продуктах синтеза.

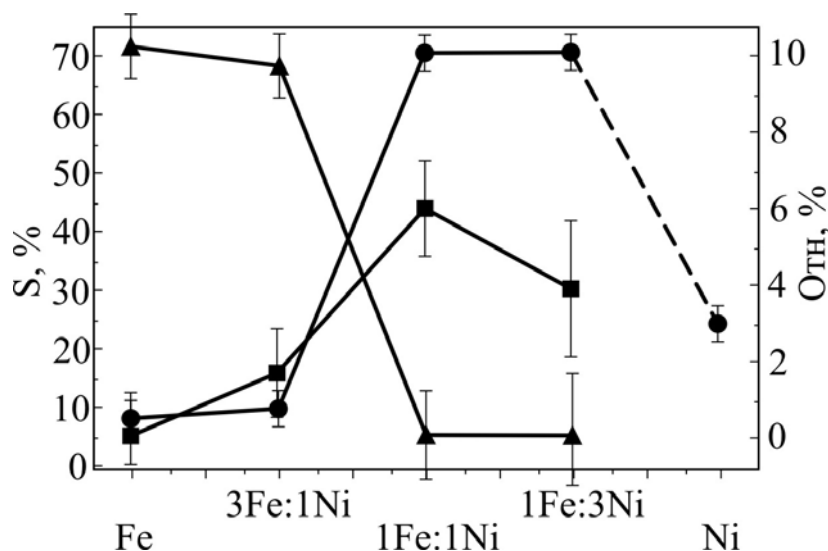


Рис.3 График зависимости количества образовавшихся ОНТ (правая шкала— (●) и железосодержащих продуктов: крупных, инертных металлических частиц (▲) и железо-графитового комплекса (■), в исследуемом углеродном наноматериале (левая шкала).

Также во всех образцах была выделена фаза  $\gamma$ -Fe(Ni,C) и ее количество по данным мессбауэровской спектроскопии, обратно пропорционально выходу одностенных углеродных нанотрубок (табл.1), при использовании катализаторов состава Fe-Ni=3:1, Fe-Ni=1:1, Fe-Ni=1:3. Ширина линии парамагнитной компоненты  $\gamma$ -Fe(Ni,C) равна 0,3 мм/с, что говорит о том, что это достаточно крупные частицы, гораздо крупнее каталитических частиц

гцк Ni(Fe,C) покрытых карбидной оболочкой., ширина линии которых составляет 0,4 мм/с.

Состав катализатора	$\gamma$ -Fe(Ni,C), %	ОНТ, %
Fe-Ni=3:1	68	0,5
Fe-Ni=1:1	5	10
Fe-Ni=1:3	5	10

Таблица 1. Количественное содержание фазы  $\gamma$ -Fe(Ni,C) и ОНТ в образцах

В первом параграфе представлены расчеты растворимости углерода в железе и в различных соединениях Fe-Ni методом молекулярной динамики из первых принципов на основе теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн и ультрамягких потенциалов. Эти расчеты показали, что наибольшая растворимость углерода наблюдается в  $\gamma$ -Fe, а наименьшая в гцк FeNi и FeNi<sub>3</sub>. Это приводит к тому, что углерод растворяется в частицах  $\gamma$ -Fe и не стремится выйти на поверхность, образуя карбидную оболочку, как в случае с гцк FeNi и FeNi<sub>3</sub>.

Экспериментальные данные, приведенные на рис.3, свидетельствуют о том, что высокотемпературное взаимодействие Fe и Ni частиц в дуговом разряде приводит к их сплавлению и диспергированию с образованием более маленьких частиц, в отличие от случая чистого железа и чистого никеля. При большой концентрации железа в основном образуются большие нанокapsулы металла, покрытые углеродной оболочкой и их количество по данным мессбауэровской спектроскопии существенно превышает число мелких частиц металла, связанных с графитовым комплексом и являющихся зародышами образования ОНТ.

Лучшим катализатором для получения одностенных нанотрубок в системе Fe-Ni является соединение с взаимной концентрацией элементов 1:1. Именно этот катализатор, по данным электронной микроскопии имеет наименьший

разброс по размерам частиц, а их средний размер составляет порядка 14 нм. А по данным рамановской спектроскопии, в этом случае, нанотрубки имеют меньший разброс по диаметрам.

**Во втором параграфе** исследовались образцы Fe-MgO катализатора для пиролизного синтеза нановолокон. При **каталитическом пиролизе углеводов** высокая дисперсность каталитических частиц, используемых в виде порошка, изначально достигается за счет их химического синтеза. Поэтому выход нанотрубок при этом синтезе существенно выше, чем в электродуговом синтезе.

Для того, что бы проследить за структурными превращениями, которые произошли в катализаторе в процессе синтеза, в качестве первого образца был выбран исходный катализатор, а в качестве второго образца – катализатор, использованный в процессе пиролизного синтеза с образовавшимся на нем углеродным наноматериалом. Третьим образцом был отмытый от катализатора соляной кислотой углеродный нанопроduct.

На рис.4 представлены данные рентгенодифракционного и мессбауэровского анализа всех исследуемых образцов.

Анализ мессбауэровских спектров и дифракционных картин показал, что исходный катализатор представляет собой смесь двух соединений: дисперсного оксида магния ( $d \sim 10$  нм), как подложки, и расположенного на нем  $MgFe_2O_4$ . Для того, чтобы определить размер частиц магнезиоферрита, были сняты мессбауэровские спектры при различной температуре. В форме спектра, снятого при азотной температуре (80 K), не выявлено появление сверхтонкой магнитной структуры, по сравнению со спектром, полученным при комнатной температуре (300 K), (рис.4). Это свидетельствует о том, что оксидные частицы катализатора находятся в высокодисперсном состоянии, с размерами порядка 3 нм. При проведении синтеза при  $T=900$  °C в катализаторе произошли структурные изменения. Подавляющая часть (91,5%) высокодисперсного  $MgFe_2O_4$  под действием высокой температуры и паров метана разлагается.

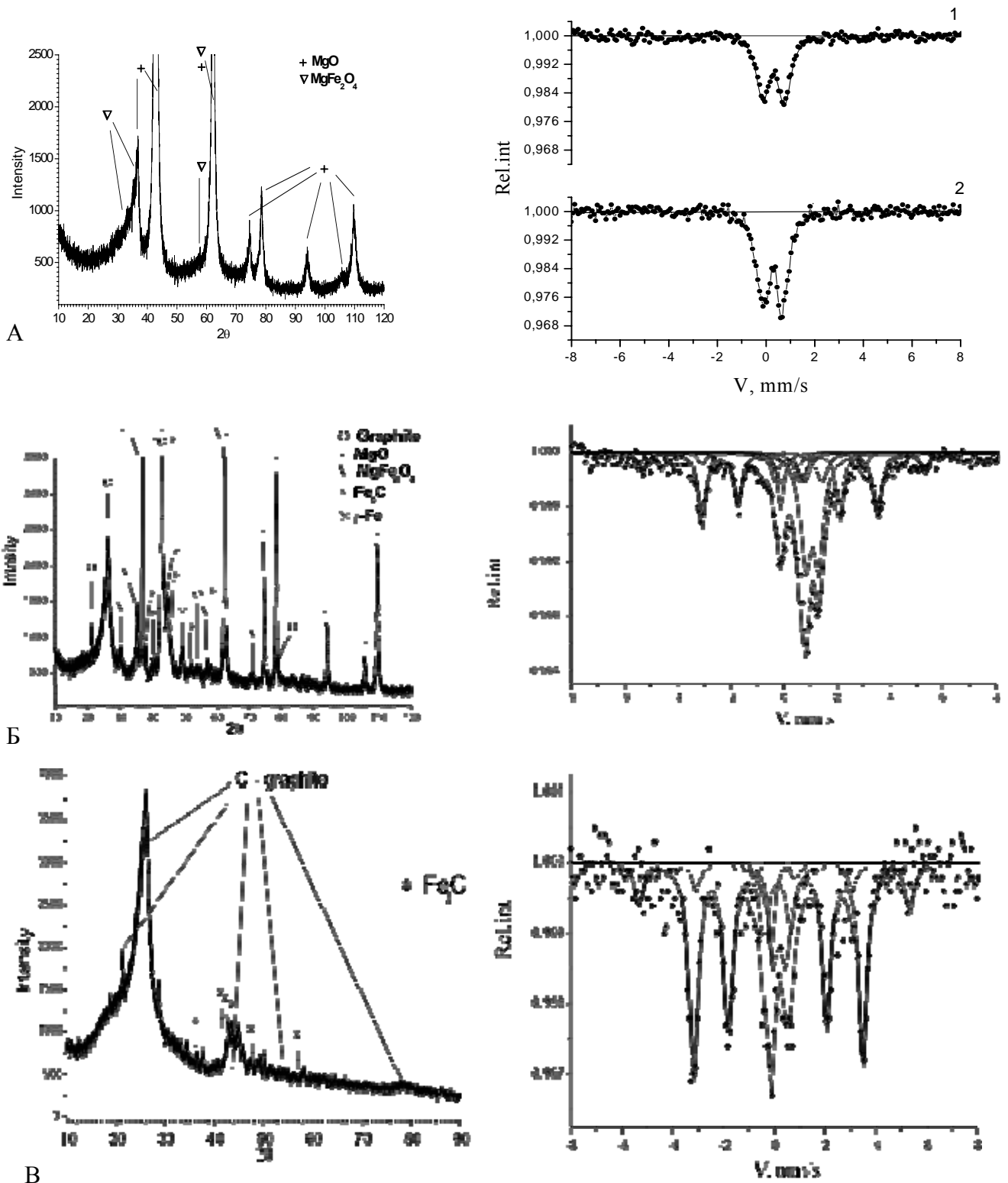


Рис.4. а- дифрактограмма и мессбауэровский спектр образца исходного катализатора (1 - мессбауэровский спектр снятый при  $T=300 \text{ K}$ , 2 - при  $T=80 \text{ K}$ ), б - дифрактограмма и мессбауэровский спектр образца катализатора с образовавшимся на нем углеродным нанопродуктом, в - дифрактограмма и мессбауэровский спектр образца с отмытым от катализатора углеродным нанопродуктом

Часть освободившихся частиц железа идет на соединение с углеродом – образуя на поверхности карбид и железо-магний-графитовый комплекс, на котором растут нанотрубки. Кроме того, по данным электронной микроскопии, внутри трубок присутствует небольшое количество очень мелких частиц  $\alpha\text{-Fe(C)}$ . Другая их часть встроилась в решетку  $\text{MgO}$  образуя твердый раствор  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  ( $x=0.15$ ). Это соединение представляет собой неотработанную, инертную часть исходного катализатора. Неизменными остались только 8,5% частиц  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , которые укрупнились.

В образце очищенного продукта синтеза содержатся нанотрубки, образовавшиеся на каталитических частицах  $\alpha\text{-Fe(C)}$  (13,5%), покрытых оболочкой  $\text{Fe}_3\text{C}$  (63%), железо – магний – графитовый комплекс (~18%), являющийся зародышем растущей нанотрубки.

Таким образом, были выявлены инертные (твердый раствор на основе  $\text{MgO}$ ) и активные, очень мелкие частицы катализатора ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), которые задействованы в процессе образования углеродных нановолокон, а также определен средний размер этих активных частиц.

**В третьем параграфе** были исследованы две серии образцов углеродных покрытий из многостенных нанотрубок, полученных методом термического разложения смесей ферроцена с толуолом, которые исследовались в зависимости от времени синтеза и от места положения в реакционной печи. **Процесс получения углеродных нанотрубок методом пиролиза с летучим катализатором** позволяет избежать дезактивации катализатора и приблизить процесс получения нанотрубок к непрерывному.

**В первой серии** для анализа структурных превращений в катализаторе с увеличением времени синтеза, в качестве основного метода была использована мессбауэровская спектроскопия.

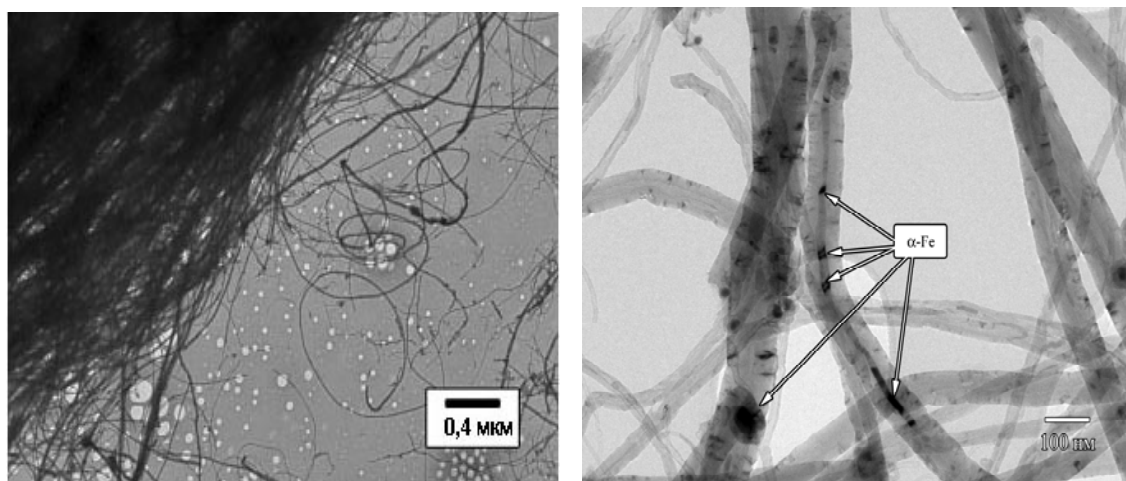


Рис.5 Микрофотографии образцов покрытий из многостенных нанотрубок, снятых с различным увеличением

Математический анализ полученных результатов показал, что наибольшее количество многостенных нанотрубок образуется в течение первого часа синтеза. С увеличением времени синтеза в образцах наблюдается рост концентрации крупных частиц твердого раствора  $\gamma\text{-Fe(C)}$  по сравнению с мелкими каталитическими частицами  $\alpha\text{-Fe(C)}$ , что, по-видимому, и является причиной падения скорости синтеза многостенных углеродных нанотрубок.

**Во второй серии** были взяты образцы с разных кварцевых подложек, расположенных по всей длине второй реакционной печи.

На рис.6 показано распределение температур во второй реакционной печи и «выход» углеродных нанотрубок (их процентное содержание в покрытии) в зависимости от координаты ректора. Как видно на графике, в начале печи реактора наблюдается резкий скачок роста содержания нанотрубок в покрытии, а затем к середине печи наблюдается резкий спад скорости роста.

После математической обработки мессбауэровских спектров всех образцов, был проведен анализ изменений количества каждой железосодержащей фазы в исследованных образцах, в зависимости от их места в печи реактора.

Эти данные представлены на рис. 7, в сравнении с количеством нанотрубок в каждом образце.

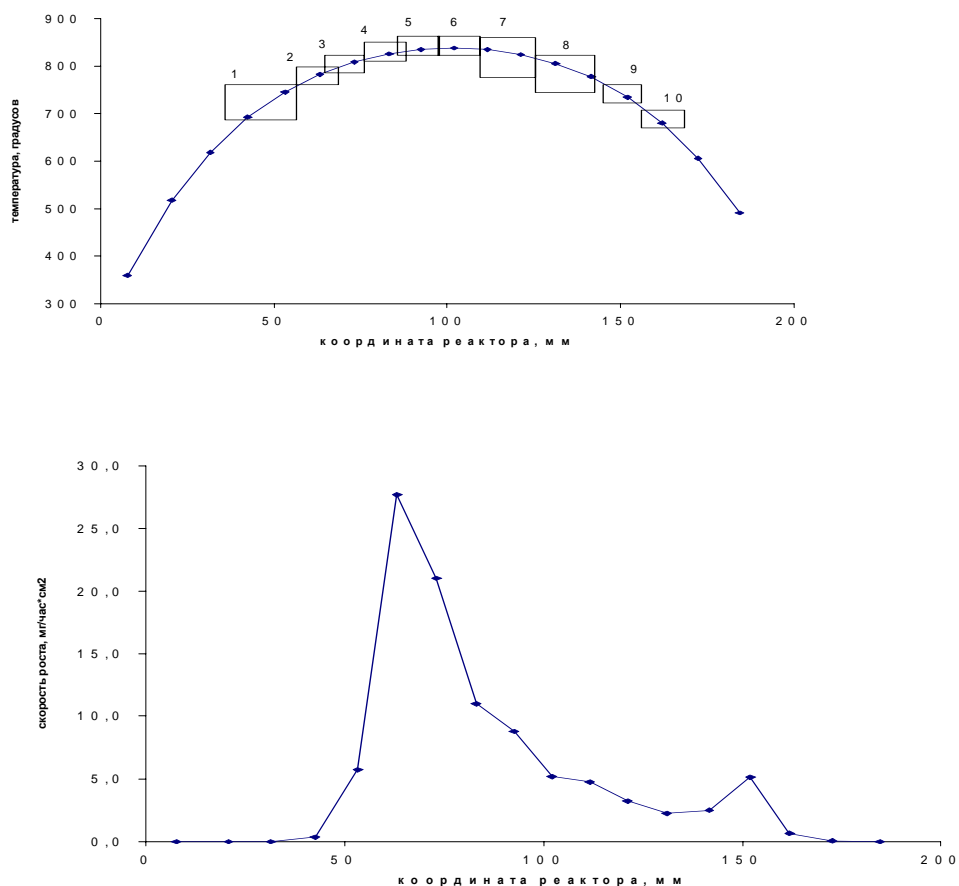


Рис. 6. Зависимости температуры в печи и «выхода» углеродных нанотрубок от координаты реактора, □ -зоны, где были взяты образцы для исследований

Проведенный анализ показал, что на расстоянии 68 мм от начала печи, при температуре 720 °С созданы оптимальные условия для роста покрытий из углеродных нанотрубок. Затем, при повышении температуры и времени синтеза происходит рост частиц  $\gamma$ -Fe(C) и за счет конкурирующих процессов между ними и каталитическими частицами  $\alpha$ -Fe дальнейший рост нанотрубок замедляется (изменяется соотношение  $n = \alpha \text{ Fe} / \gamma\text{-Fe}$  от 0,68 до 0,34).

Было показано, что количество многостенных нанотрубок в покрытиях обратно пропорционально количеству образующейся в процессе синтеза фазы  $\gamma$ -Fe(C) (с максимальным количеством растворенного в них углерода - 2,03 вес.%) (рис.7). Ее количество увеличивается как с увеличением времени синтеза, так и с ростом температуры в реакционной печи.



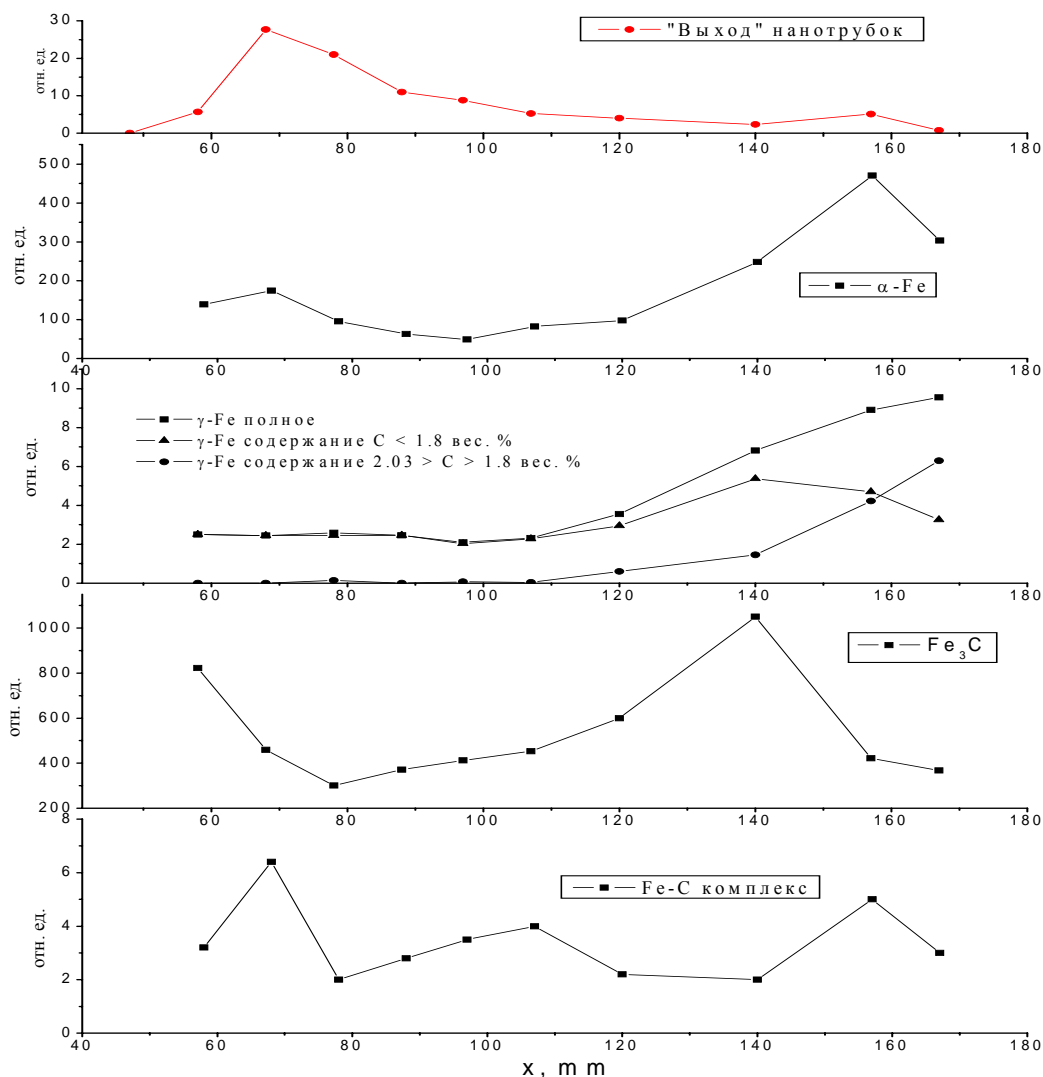


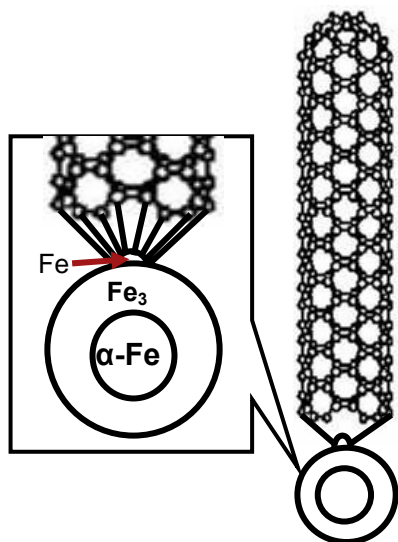
Рис.7. Кривые зависимостей количества железосодержащих фаз от места их осаждения в реакторе, в сравнении с количеством нанотрубок в образце: А – «выход нанотрубок», Б – изменение количества  $\alpha$ -Fe, В – полное  $\gamma$ -Fe,  $\gamma$ -Fe с содержанием углерода -  $C < 1,8\%$  и  $\gamma$ -Fe с содержанием  $1,8 < C < 2,03\%$ . Г – изменение количества  $Fe_3C$ , Д – Fe-C комплекс.

Это подтверждает данные, полученные в первом параграфе, что образующиеся в процессе синтеза частицы гамма железа не являются каталитическими и их быстрое образование препятствует дальнейшему росту нанотрубок.

**Четвертая глава** содержит основные результаты и выводы, полученные в ходе выполнения настоящей диссертационной работы:

Проведенное исследование позволяет предложить следующий механизм образования углеродных нанотрубок во всех процессах синтеза. (рис.8).

Для того, чтобы стал возможен рост нанотрубки необходимо, чтобы в процессе синтеза образовался каталитический кластер. Для этого нужны достаточно мелкие ( $d \sim 10-20$  нм) частицы  $\alpha$ -Fe, на которых формируется оболочка из  $Fe_3C$ . Именно на этой оболочке выделяются атомы железа, снизу частично координированные углеродом, а их свободные связи соединяются с



фрагментами квазиупорядоченного углерода из среды реактора. В результате образуется железо-графитовый комплекс, который и координирует рост зарождающейся нанотрубки. В результате образуется железо-графитовый комплекс, который и координирует рост зарождающейся нанотрубки.

Рис. 8. Состав каталитического кластера и механизм роста на ней углеродной нанотрубки.

В случае использования катализатора, представляющего собой соединение железа с другими металлами, образуются более сложные железо-металл-графитовые комплексы. Методом мессбауэровской спектроскопии было обнаружено, что во всех трех синтезах углеродных наноструктур, на частицах катализатора образуется железо-металл-графитовый комплекс (Fe-Me-C комплекс), причем параметр изомерного сдвига четко отслеживает какой именно металл входит в состав каталитического кластера, помимо железа.

В таблице 2 приведены мессбауэровские параметры различных железо-металл-графитовых комплексов.

Соединение	$\delta$ , мм/с
Fe-C комплекс	0,29
Fe-Mg-C комплекс	0,2
Fe-Ni-C комплекс	0,33÷0,35

Таблица.2. Мессбауэровский параметр изомерного сдвига  $\delta$  различных металл-графитовых комплексов, полученных в данной работе

В работе было показано, что во всех процессах синтеза углеродных нанотрубок, количественное содержание этого комплекса в продуктах синтеза пропорционально «выходу» углеродных нанотрубок.

#### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. Показано, что определяющую роль в процессе зарождения и формирования углеродных нанотрубок играет не только химический состав используемых катализаторов, но и исходная степень дисперсности: каталитическими для роста одностенных и многостенных углеродных нанотрубок, являются частицы металлов до 20 нм, частицы больших размеров покрываются графитовой оболочкой и становятся инертными к образованию нанотрубок.
2. В работе предложен новый механизм образования углеродных нанотрубок: для образования нанотрубок необходим каталитический кластер, представляющий собой наночастицу железа, на которой образуется карбидная оболочка  $Fe_3C$ . В результате интенсивной диффузии из карбида выделяются атомы железа, координированные углеродом, образующие железо-графитовый комплекс, который и координирует рост зарождающейся нанотрубки из фрагментов разупорядоченного углерода из среды реактора.
3. Выявлено, что образующиеся в процессе синтеза частицы гамма-железа не являются каталитическими, и их быстрое образование в ущерб каталитическим частицам альфа-железа, затрудняет рост нанотрубок.
4. Обнаружено, что в системе Fe и Ni, оптимальные условия для роста одностенных нанотрубок определяются взаимной концентрацией Fe и Ni 1:1 что, как показали теоретические расчеты, обусловлено наименьшей, для этой системы, энергией растворимости углерода в гцк (Ni,Fe).
5. Показано, что для получения покрытий из углеродных нанотрубок методом пиролизного синтеза с использованием «летучих катализаторов», температура в реакционной печи не должна превышать 750 °С. Это условие вызвано конкурирующими процессами между образованием каталитических кластеров и некаталитических частиц  $\gamma-Fe(C)$ .

## Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Ильина (Корнеева) Ю.В., Тарасов Б.П., Мурадян В.Е. Углеродные наноструктуры, полученные на Fe–Ni катализаторе // Тезисы доклада 2-й международный симпозиум за безопасный и экономичный транспорт водорода, Саров, 2003 г.

2. Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Ильина (Корнеева) Ю.В., Мурадян В.Е. Тарасов Б.П., Мессбауэровское исследования углеродных наноструктур, полученных на Fe–Ni катализаторе // Тезисы доклада VIII Международной конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Судак, 2003 г.

3. Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Ильина (Корнеева) Ю.В., Тарасов Б.П., Мурадян В.Е. Влияние количества металлического Fe–Ni катализатора на оптимальный выход нанотрубок при электродуговом синтезе. // Тезисы доклада 2-й международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки», Москва, 2003 г.

4. Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Ильина (Корнеева) Ю.В., Тарасов Б.П., Мурадян В.Е. Углеродные наноструктуры, полученные на Fe–Ni катализаторе // **ISJAEE (Альтернативная энергетика и экология) 2004. №3(11). Стр.37-43.**

5. Новакова А.А., Ильина (Корнеева) Ю.В., Степанов Е.И., Володин А.А., Тарасов Б.П. Исследование структурных изменений в частицах металл-катализатора в процессе пиролизного синтеза нановолокон // Тезисы доклада 3-й международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки», Москва, 2004 г.

6. Ильина (Корнеева) Ю.В., Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Тарасов Б.П., Мурадян В.Е. Исследование эффективности Fe–Ni катализатора для получения оптимального выхода одностенных углеродных нанотрубок. // Тезисы доклада международного симпозиума «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», Минск, 2004г.

7. Ильина (Корнеева) Ю.В., Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. Исследование эффективности Fe–Ni катализатора для получения оптимального выхода одностенных углеродных нанотрубок // **Сборник научных трудов Фуллерены и фуллереноподобные структуры, Минск 2005, стр.263-274.**

8. Новакова А.А., Ильина (Корнеева) Ю.В., Степанов Е.И., Раков Э.Г., Юферев Н.Н. Структурные превращения Fe–MgO катализатора в процессе пиролизного синтеза углеродных наноматериалов // **Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2005. №6. стр. 51-56.**

9. Yu.V. Il'ina (Korneeva), E.I. Stepanov, A.A. Novakova, A.A. Volodin., B.P. Tarasov Study of structural changes in the catalytic particles under pyrolytic synthesis production. // Тезисы доклада 2-й международной конференции «Физика электронных материалов», Калуга, 2005 г.

10. Ильина (Корнеева) Ю.В., Новакова А.А., Степанов Е.И., Юферев Н.Н., Раков Э.Г. Исследование структурных превращений Fe–MgO катализатора в процессе пиролизного синтеза углеродных материалов. // Тезисы доклада

IX международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных материалов», Севастополь, 2005 г.

11. Ильина (Корнеева) Ю.В., Новакова А.А., Степанов Е.И., Юферов Н.Н., Раков Э.Г. Структурные изменения Fe-MgO катализатора в процессе пиролизного синтеза углеродных материалов. // Тезисы доклада 4-й международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки», Москва, 2005 г.

12. И.В. Мутигуллин, Д.И. Божанов, Ю.В. Ильина (Корнеева), Б.В. Потапкин, А.А. Новакова Изучение свойств углеродных примесей в кристаллических структурах железе, никеля и их соединений. // Тезисы докладов V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем (РСНЭ НАНО-2005), Москва, 2005 г.

13. Корнеева Ю.В., Новакова А.А., Г.П. Окатова, Н.А. Свидуневич, В.С. Урбанович Исследование композитов на основе Fe с добавлением фуллеренов C60 // **Сборник научных трудов Углеродные наноструктуры, Минск 2006, стр.349-356.**

14. Корнеева Ю.В., Новакова А.А., Обьедков А.М., Зайцев А.А., Зайковский В.И. Исследование углеродных наноструктур, полученных методом пиролизного синтеза. // Тезисы докладов XXI Российской конференции по электронной микроскопии. Черногловка, 2006г. Изд-во ПТМ РАН, 2006.с.18.

15. Корнеева Ю.В., Новакова А.А., Обьедков А.М., Зайцев А.А., Зайковский В.И. Исследование углеродных наноструктур, полученных методом пиролизного синтеза. // Тезисы доклада 5-й международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки», Москва, 2006 г., стр. 99.

16. Корнеева Ю.В., Новакова А.А., Г.П. Окатова, Н.А. Свидуневич, В.С. Урбанович К вопросу анализа результатов исследования механизма структурообразования Fe-C композитов с наноуглеродными добавками // Тезисы доклада 5-й международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки», Москва, 2006 г., стр.138.

17. A.A. Novakova, Yu.V. Il'ina (Korneeva), E.I. Stepanov, A.A. N.N. Uferov, E.G. Rakov Study of Fe-MgO catalyst structural transformations in the process of pyrolytic synthesis of carbon nanomaterials // **“Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials”, 2007, p. 509-514, Springer.**

18. Корнеева Ю.В., Новакова А.А., Обьедков А.М., Зайцев А.А., Домрачев Г.А. Исследование углеродных наноструктур, полученных методом пиролизного синтеза // **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2007, №7, стр.5-9**

19. И.В. Мутигуллин, Д.И. Бажанов, А.А. Новакова, Ю.В. Корнеева, Б.В. Потапкин, А.А. Кацнельсон Изучения свойств углеродных примесей в кристаллических структурах железа, никеля и их соединений // **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования , 2007, № 9, стр.1-4**

20. Корнеева Ю.В., Новакова А.А. Структурные превращения в металлических частицах катализаторов в процессах электродугового и

пиролизного синтезов углеродных наноструктур // Тезисы доклада II Всероссийской конференции по наноматериалам, Новосибирск, 2007 г., стр.175.

21. В. С. Урбанович, Г. П. Окатова, Н. А. Свидуневич, Ю. В. Корнеева, А. А. Новакова Наноструктурные композиты на основе железа с добавками наноуглерода // Тезисы доклада международной конференции New Diamond and Nano Carbons "NDNC 2007", Osaka, Japan, 2007 г., стр.155

22. Корнеева Ю.В. Структурные превращения в металлических частицах катализаторов в различных процессах синтеза углеродных нанотрубок // Тезисы доклада 10-й международной конференции «Ломоносов -2007», Москва, 2007 г., стр.200.

23. Корнеева Ю.В., Новакова А.А., Обьедков А.М., Зайцев А.А., Домрачев Г.А. Исследование изменений фазового состава продуктов пиролизного синтеза в зависимости от положения в реакторе // Тезисы доклада X международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных материалов», Судак, 2007 г., стр.410.

24. Корнеева Ю.В., Новакова А.А., Федоров И.А., Обьедков А.М., Зайцев А.А., Домрачев Г.А. Исследование эффективности получения углеродных наноструктур методом пиролизного синтеза с летучим катализатором // Тезисы докладов VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем (РСНЭ НАНО-2007), Москва, 2007 г., стр.289.