СОДЕРЖАНИЕ

Принятые сокращения и определения 5

ВВЕДЕНИЕ 6

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9

1.1. Строение и свойства УНТ 9

1.1.1. Классификация нитевидных частиц углерода 9

1.1.2. Строение УНТ 9

1.1.3. Хиральность УНТ 10

1.1.4. Методы исследования структуры УНТ И

1.1.5. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок

и возможности их практического использования 13

1.2. Основные методы синтеза УНТ 16

1.2.1. Электродуговой синтез 17

1.2.2. Метод лазерного испарения графита 20

1.2.3. Другие методы испарения графита 22

1.2.4. Метод каталитического пиролиза углерод содержащих соединений 22

1.2.5. Сравнительный анализ методов синтеза УНТ 29

1.3. Анализ предлагаемых в литературе механизмов

каталитического синтеза УНТ 30

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ 36

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 37

2.1. Приготовление катализаторов синтеза УНТ 37

2.1.1. Синтез катализаторов методом магнетронного распыления 37

2.1.2. Синтез катализаторов методом термического испарения металла 37

2.1.3. Синтез катализаторов методом полимеризованных

комплексных предшественников 37

2.2. Реактивы, использованные в работе 38

2.3. Синтез УНТ методом каталитического разложения

углеводородов, этанола и диспропорционирования СО 38

2.4. Физико-химические методы исследования 40

2.4.1. Просвечивающая электронная микроскопия 40

2.4.2. Сканирующая электронная микроскопия 41

2.4.3. Рентгенофазовый анализ . 41

2.4.4. Сканирующая микроскопия атомных сил 41

2.4.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния 42

2.4.6. Химический элементный анализ 42

2.4.7. Исследование автоэмиссионных свойств УНТ 42

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТАДИИ

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА 43

3.1. Анализ роли стадии зародышеобразования углерода на поверхности металла 43

3.2. Взаимосвязь фазовых равновесий и процессов

формирования отложений на поверхности металлических катализаторов 45

3.3. Выбор модели углеродного зародыша 47

3.4. Зависимость критического радиуса углеродного

зародыша от реакционных параметров синтеза УНТ 48

3.5. Однопараметрическая чувствительность

зависимости r(crit) от реакционных параметров 50

3.6. Сопоставление результатов расчетов

с литературными экспериментальными данными о диаметрах синтезируемых УНТ 57

3.7. Механизм формирования бамбукоподобных нанотрубок 59

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3 63

4. КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 64

4.1. Fe-, Со-, Ni-содержащие катализаторы, закрепленные на MgO, синтезированные методом полимеризованных комплексных предшественников 64

4.2. Co-Si02 и Со-содержащие катализаторы, закрепленные на АЬОз-пластины 72

4.5. Ni-содержащие катализаторы, закрепленные на поверхности Si-пластин 73

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4 77

5. КАТАЛИТИЧЕКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 78

5.1. Влияние температуры процесса на тип и диаметр образующихся УНТ 78

5.1.1. Исследование влияния температуры на синтез УНТ на примере реакции каталитического диспропорционирования СО/Нг на катализаторе Со-БЮг/АЬОз 78

5.1.2. Исследование влияния температуры на синтез УНТ на примере реакции каталитического пиролиза С2Н5ОН/Н2 на катализаторах Со-БЮг/АЬОз и FeCo/MgO ....92

5.2. Влияние условий восстановления катализатора на его активность и селективность в синтезе УНТ на примере реакции каталитического пиролиза СН4

на катализаторах Fe/MgO и FeCo/MgO 102

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5 111

6. ПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ УНТ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 113

6.1. Разработка высокопроизводительных катализаторов селективного синтеза многослойных УНТ 113

6.2. Синтез углеродных нанотрубок, закрепленных на твердых подложках 117

6.2.1. Синтез покрытий на основе УНТ на кремниевых

и корундовых подложках 118

6.2.2. Синтез массивов УНТ с использованием литографических масок 124

6.2.3. Синтез УНТ на вольфрамовых игольчатых катодах 131

6.2.4. Исследование эмиссионных свойств покрытий из УНТ 132

6.2.5. Синтез изолированных однослойных нанотрубок

на поверхности кремниевых подложек 135

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 6 139

і

ВЫВОДЫ 140

ЛИТЕРАТУРА 141

выводы

 НаоснованиипроведенногоанализапредставленныхвлитературемеханизмовобразованияуглеродныхнанотрубокпредположеночтостадиязародышеобразованияуглероданаповерхностиметаллическихкатализаторовопределяеттипобразующихсяуглеродныхотложениймногослойныеилиоднослойныеУНТволокнаилиуглеродныеоболочки

 ПроведентермодинамическийанализстадиизародышеобразованияуглероданаповерхностиметаллическихкатализаторовПолученобазовоеуравнениеописывающеевзаимосвязьмеждукритическимрадиусомуглеродногозародышанаповерхностиметаллаиреакционнымипараметрамитемпературареакциистепеньпересыщенияметаллическойчастицыуглеродомипараметрамиобусловленнымиприродойметаллическогокатализатораработаадгезииметаллакграфитуэнергиясвязиметаллС

 НаоснованиирезультатовтермодинамическогоанализасформулированыоптимальныеусловияселективногосинтезаУНТзаданноготипасузкимраспределениемдиаметров

 ПолученыэкспериментальныеданныеовлиянииреакционныхпараметровнасинтезУНТкоторыехорошосогласуютсяспредположениемовлиянииусловийстадиизародышеобразованиянатипобразующихсяуглеродныхотложенийПоказаночтоприизмененииусловийстадиизародышеобразованиязасчетизменениятемпературыреакцииилиизмененияусловийактивациикатализаторовсиспользованиемодноготипакатализаторовможносинтезироватьразличныетипыуглеродныхотложенийуглеродныеволокнамногослойныеиоднослойныеУНТЭтоположениебылопровереносиспользованиемкатализаторовнаосновеиСонанесенныхнаиАЬОзвреакцияхсинтезаУНТпутемкаталитическогоразложениясмесейСОНСННСНОННвтемпературномдиапазоне°С

 СиспользованиемвыявленныхзакономерностейразработанметодсинтезапозволяющийполучатькаталитическиесистемысодержащиеактивныеионыСогомогеннораспределенныевматриценеорганическогоносителяиопределеныоптимальныеусловиясинтезаУНТпозволяющиеселективнополучатьмногослойныеУНТсузкимраспределениемдиаметроводнослойныеУНТизолированныеоднослойныеУНТнаповерхностикремниевыхпластинпокрытиянаосновеУНТнаповерхностикремниевыхиАЬОзпластинпучкиУНТнаповерхностивольфрамовыхигольчатыхкатодов

 ОцененыавтоэмиссионныехарактеристикипучковУНТипокрытийнаосновеУНТипоказанавозможностьпрактическогопримененияматериаловнаосновеУНТвкачествекомпонентовхолодныхкатодов