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

02.0. 04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук Булушева Любовь Г еннадьевна

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 металлсодержащие молекулы в синтезе УНТ 25

1.7.1 Используемые в работе полимолибдаты 30

1.8. Синтез CNx-нанотрубок на катализаторах, содержащих Мо 32

1.9. Применение УНТ и CN^-нанотрубок для получения энергии 35

1.10. Заключение и постановка задачи 38

Глава 2. Экспериментальная часть 39

02.1. Реактивы и материалы 39

02.2. Инструментальные методы исследования 39

02.3. 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

02.4. ^VD синтез УНТ 44

2.4.1. Синтез УНТ и CN^-нанотрубок при постоянной температуре 44

2.4.2. Синтез УНТ и CN^-нанотрубок в условиях динамического температурного профиля 46

2.4.3 Синтез УНТ и CN^-нанотрубок методом впрыска аэрозоля 47

02.5. 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 CNx-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 CNx-нанотрубках 81

3.3.1.2 Электрохимические свойства CNx-нанотрубок в суперконденсаторе 86

3.3.1.3. Электрохимические свойства CNx-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^-материалов

в суперконденсаторе 101

3.3.3. Заключение к разделу 104

3.4. Синтез углеродных и CN^-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

Заключение

ВрамкахнастоящейработыисследованпроцессформированиякаталитическихчастицобразующихсяприактивациикатализаторовнаосновеполимолибдатовпереходныхметалловпутёмпроведениямодельногоэкспериментавусловияхсхожихссинтезомновотсутствииуглеродсодержащегопрекурсораВпервыеполимолибдатыпереходныхметалловпредставленныевработебылииспользованывкачествеисточникакаталитическихчастицдлясинтезаУНТиазотсодержащихУНТВзависимостиотактивногометаллаилитемпературногопрофиляреакцииуглеродсодержащегопрекурсораметодадоставкикатализаторавреакционнуюзонускоростейпотоковгазовисоотношениямеждунимиобразуютсяуглеродныематериалыразнойморфологиииструктуры

МодифицированиетемпературногопрофилякаталитическогопиролизауглеводородовприводиткзначительномуизменениюструктурыпродуктасинтезаВдинамическомтемпературномрежимеприиспользованииметанаиацетонитрилатемплатируетобразованиепористогоуглеродачтоприводиткформированиюгибридногоматериаласодержащегоазотсодержащиеУНТипористыйуглеродТакиегибридныематериалымогутбытьперспективнымивэлектрохимическихприложенияхприсоблюдениибалансасодержанияразупорядоченногоуглеродаинанотрубокатакжеконцентрацииазотавнихПродемонстрированочтоувеличениеконцентрацииазотавуглеродныхматериалахповышаетэлектрохимическуюёмкостьэлектродовсуперконденсаторовилитийионныхаккумуляторов

ВСметодесаэрозольнымвпрыскомреакционнойсмесиосуществленоформированиетонкойплёнкиУНТнаповерхностикремнияПоказаночтотакиегибридныематериалыобладаютфотовольтаическимисвойствами

Дальнейшееиспользованиеполимолибдатовпереходныхметалловвсинтеземожетспособствоватьполучениюновыхуглеродныхматериаловсулучшеннымихарактеристикамидляприменениявэлектрохимическихилифотовольтаическихустройствахнаихоснове