

ВОЛОДИН Алексей Александрович

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА И НАНОТРУБКИ:
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН.

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Тарасов Борис Петрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Клюев Михаил Васильевич

кандидат химических наук
старший научный сотрудник
Редькин Аркадий Николаевич

Ведущая организация:

Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «29» ноября 2006 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. академика Н.Н. Семенова, 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан «25» октября 2006 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета**
доктор химических наук



Джабиев Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность исследования

Углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) вызывают большой интерес благодаря своим необычным механическим, электрофизическим и магнитным свойствам. Количество фундаментальных и прикладных исследований углеродных наноструктур (УНС) постоянно растет. Разработка эффективных технологий получения УНС открывает широкие перспективы их применения в водородной энергетике – для создания водород-аккумулирующих материалов и электродов топливных элементов, в катализе – в качестве носителей катализаторов, в наноэлектронике – для создания одномерных проводников, наноразмерных транзисторов, холодных эмиттеров электронов и суперконденсаторов, в технике – в качестве добавок к полимерным и неорганическим композитам для повышения механической прочности, электропроводности и термостойкости.

Одним из наиболее перспективных методов синтеза УНС является каталитический пиролиз различных углеродсодержащих соединений. Метод позволяет получать УНС в больших количествах и дает возможность вести направленный синтез УНС на катализаторах, регулярно нанесенных на различные подложки.

Одной из основных проблем при каталитическом синтезе УНС является получение с высокой селективностью углеродного материала желаемой структуры и с необходимыми физико-химическими характеристиками. Анализ литературных данных показывает, что на строение и свойства УНС существенное влияние оказывают химическая природа и размер частиц активного компонента катализатора, способы его закрепления на различных носителях (подложках), химическая природа и пористость носителя, давление, температура пиролиза, состав исходной газовой смеси, а также продолжительность процесса. Использование в качестве катализаторов бинарных смесей металлов, металлических композитов или интерметаллических соединений, а также введение в состав катализатора различных добавок (промоторов) в ряде случаев повышают эффективность процессов образования и роста УНС.

Поэтому изучение влияния различных параметров каталитического синтеза УНС на их строение и свойства служит основой для решения задачи направленного синтеза углеродных наноструктур с заданной структурой и функциональными свойствами.

Цель диссертационной работы

- Установление взаимосвязи между параметрами синтеза и структурой образующихся углеродных нановолокон и нанотрубок.
- Разработка методик направленного синтеза углеродных наноструктур разных типов.
- Исследование свойств синтезированных углеродных наноструктур и композитов на их основе.

Научная новизна работы

1. Впервые в качестве прокатализаторов синтеза УНС были использованы гидриды интерметаллических соединений LaNi_2H_x , LaNi_3H_x , LaNi_5H_x и Mg_2NiH_x . Показано, что они являются эффективными прокатализаторами синтеза УНС.
2. Выявлено влияние температуры пиролиза, содержания водорода в газовой смеси, состава и размера частиц катализатора на строение и свойства образующихся УНС.
3. Определены условия каталитического пиролиза этилена и метана, при которых преимущественно образуются различные по структуре углеродные нановолокна – плоскопараллельные (“stopка”), конические (“елка” и “рыбий хребет”) и “бамбукообразные”, а также углеродные нанотрубки с разными диаметрами.
4. Впервые был проведен синтез УНВ с “бамбукообразной” структурой пиролизом метана на серосодержащем Fe–Mo катализаторе, полученном из карбонил-халькогенидного комплекса $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoFe}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_6$.
5. Определены условия образования тонких углеродных нанотрубок (~5 нм) на кластерах Fe–Mo с размерами 5 – 20 нм, полученных методом ВЧ-диодного распыления с использованием фотолитографии.

Научно-практическая значимость работы

1. Разработанные методики синтеза УНС различных типов пиролизом этилена и метана на порошках биметаллических катализаторов позволяют получать нужные типы УНС в необходимых количествах.
2. Предложенные методики синтеза УНС на нанесенных на различные подложки металлических катализаторах позволяют целенаправленно выращивать УНС требуемых типов.
3. Полученные водород-аккумулирующие композиты на основе УНВ и MgH_2 перспективны для хранения водорода в связанном состоянии.
4. Разработанные композиты из УНВ с нанесенными кластерами платины перспективны в качестве электрокатализаторов для водородно-воздушного топливного элемента.

Апробация работы

Результаты проведенных исследований были представлены в виде устных и стендовых докладов на Международных конференциях, симпозиумах и семинарах: “Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов” (Судак, Украина, 2003), (Севастополь, Украина, 2005); “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология” (Москва, МГУ, 2003, 2004, 2006); “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах” (Минск, Беларусь, 2004, 2006); “Электронная микроскопия” (Черноголовка, 2004); “Nanostructured Materials” (Wiesbaden, Germany, 2004); “Фуллерены и атомные кластеры” (Санкт-

Петербург, 2005); “Hydrogen Technologies for Energy Production” (Москва, 2006); “Alternative energy and ecology ” (Волга, 2006); и на Конкурсе молодых ученых им. С.М. Батурина (Черноголовка, ИПХФ РАН, 2004, 2006).

Публикации

По результатам работы было опубликовано 7 статей и 17 тезисов докладов, список которых приводится в конце реферата.

Личный вклад автора

Автором работы была создана установка пиролизического синтеза УНС, предложены оригинальные прокатализаторы, определена корреляция между параметрами каталитического синтеза и структурой образующихся углеродных нановолокон и нанотрубок, разработаны методики направленного синтеза углеродных наноструктур разных типов. Нанесение катализаторов методом ВЧ-диодного распыления с использованием фотолитографии было выполнено совместно с Ю.А. Касумовым (ИПТМ РАН). Электронно-микроскопические исследования проведены в ИПТМ РАН (И.И. Ходос) и в ИПХФ РАН (В.И. Торбов). Разработка металл–углеродных композитов MgH_2 –УНВ и исследование их водородсорбирующих характеристик были выполнены совместно с Р.В. Лукашевым. Нанесение Pt на УНВ и исследования вольтамперных характеристик полученных электрокатализаторов были выполнены совместно с Е.В. Герасимовой.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованных литературных источников. Работа изложена на 135 страницах, включает 60 рисунков и 5 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 170 источников.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость, приведены основные научные положения, выносимые на защиту.

В главе I представлен обзор литературы, в котором описаны строение и типы углеродных нанотрубок и нановолокон, обсуждены общие закономерности их образования, рассмотрены имеющиеся модели их роста. Проведен анализ литературных данных о влиянии различных параметров синтеза на строение и свойства УНС, оценены перспективы практического использования углеродных наноструктур.

В главе II представлена установка пиролизического синтеза углеродных наноструктур. Описаны использованные в работе методики нанесения и подготовки катализаторов, условия пиролиза углеводородов на различных

катализаторах. Приведены методики получения и механической активации металл-углеродных композитов на основе MgH_2 и УНВ. Приведены методики нанесения Pt на УНВ и измерения вольтамперных характеристик полученных электрокатализаторов.

Установка пиролитического синтеза углеродных наноструктур представляет собой реактор проточного типа, помещенный в горизонтальную печь, снабженную блоком управления (рис. 1). Установка оснащена системой подачи и отвода газов, позволяющей варьировать состав газовой фазы в широком интервале.

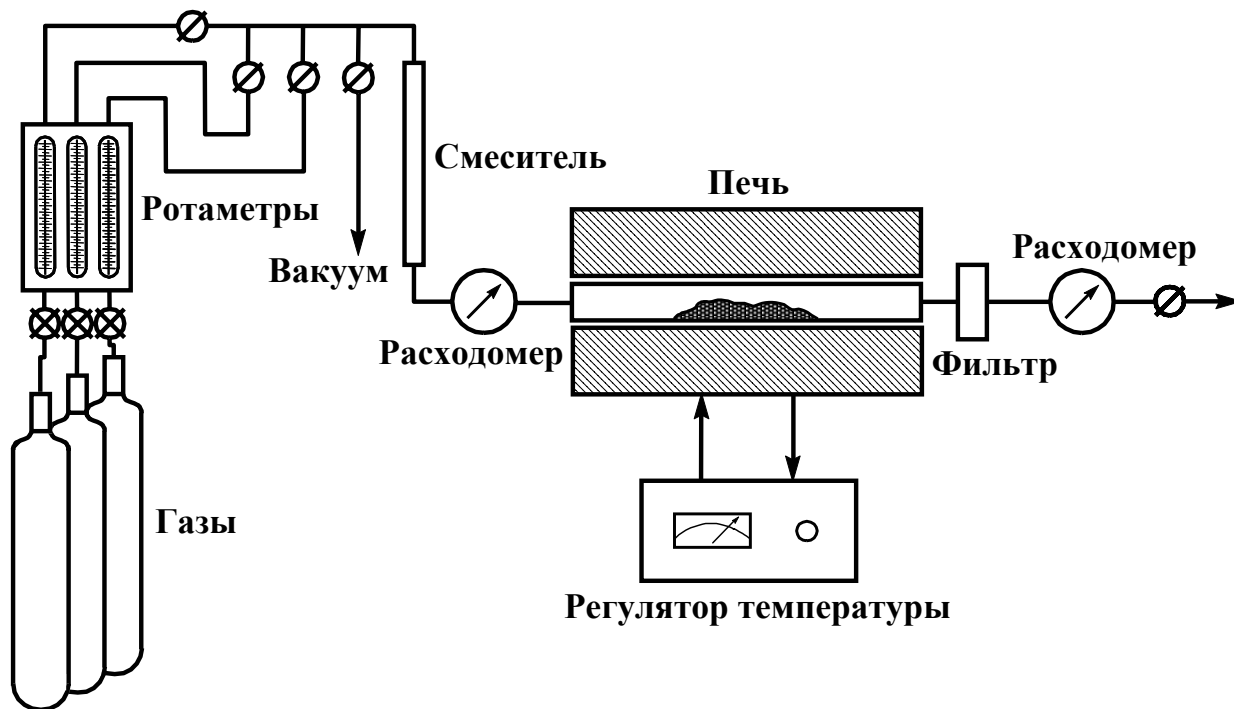


Рис. 1. Схема установки синтеза углеродных наноструктур

В работе использованы порошки Fe, Co или Ni с размером частиц 1 – 10 мкм, а также порошки $LaNi_2H_x$, $LaNi_3H_x$, $LaNi_5H_x$ и Mg_2NiH_x той же дисперсности, полученные путем 10-кратного повторения циклов “гидрирование-дегидрирование” соответствующего интерметаллического соединения. Катализатор, нанесенный на SiO_2 -пластину, получали методом химического осаждения из раствора – равномерным смачиванием поверхности антидиффузионного слоя TiN_x , покрывающего подложку из SiO_2 , насыщенным раствором карбонил-халькогенидного комплекса $(\eta-C_5H_5)_2MoFe_2(\mu_3-S)_2(\mu_3-CO)_2(CO)_6$ с последующим ее высушиванием.

Метод ВЧ-диодного распыления, позволяющий напылять металлы с постоянной скоростью, был использован для получения тонких Fe–Mo островковых пленок. В качестве носителя были выбраны подложки из SiO_2 , покрытые слоем Si_3N_4 . Пленка Fe толщиной 0.3 нм напылялась на мембрану из Si_3N_4 . Отжиг при температуре 600 – 650°C в колонне микроскопа приводил к образованию островковых пленок Fe с размерами островков 3 – 5 нм. Слой Mo той же толщины напылялся после нанесения слоя Fe. В ряде случаев на Si_3N_4 -подложки ВЧ-диодным распылением или электронно-лучевым испарением наносился антикоагуляционный слой Al с последующим его окислением до Al_2O_3 , что дополнительно препятствовало агломерации каталитических частиц.

Каталитический синтез УНС проводился при атмосферном давлении в диапазоне температур 400 – 1000°C. Порошки металлов или гидридов интерметаллидов располагались тонким слоем на дне кварцевой лодочки, которую помещали в центр реактора. Таким же образом осуществлялась загрузка катализаторов, нанесенных на разные носители. В процессе синтеза были использованы смеси C_2H_4 или CH_4 с H_2 и Ar в различных соотношениях. Состав газовой фазы варьировался путем изменения объемных скоростей газовых потоков. Скорость потока каждого из газов подбиралась в зависимости от количества катализатора, температуры пиролиза и продолжительности процесса в интервале 5 – 100 см³/мин. Время пиролиза варьировалось в интервале от 10 мин до 1 ч.

Металл-углеродные композиты получали путем смешивания MgH_2 и УНВ в различных весовых соотношениях. Механическая активация полученных композитов осуществлялась в шаровой планетарной мельнице «Пulверизетте 6» фирмы FRITSCH в атмосфере аргона в течение 1 часа. Операции с образцами проводились в атмосфере аргона в сухом боксе фирмы MBraun (содержание влаги и кислорода менее 0.1 ppm). Термическое разложение образцов проводилось в калиброванном объеме путем длительной выдержки при фиксированных температурах.

Элементный состав нанесенного катализатора $Fe-Mo-S/TiN_x/SiO_2$ определялся с использованием оже-спектрометра Jeol JAMP-10S. Катализатор анализировался до проведения пиролитического синтеза. Поверхностный оксидный слой подложки удалялся травлением поверхности пучком ионов Ar^+ с энергией 3 кэВ. Ионное травление проводилось до выхода всех оже-сигналов на стационарный уровень. Пройденная глубина травления составляла 21.5 нм. Переход молибдена и железа в металлическое состояние происходил за 2 – 3 цикла травления. Количественный элементный состав определялся анализом оже-спектров с площадок размером 100×100 мкм в предположении однородного распределения в матрице.

Продукты синтеза изучались методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии с использованием электронных микроскопов ЭМВ-100Б, JEOL JEM-100 CX, оборудованных сканирующим модулем EM-ASID 4B, и JEOL JEM-2000FXII. Окислительная термогравиметрия (ОТГ) проводилась с использованием дериватографа Q-1000 и прибора синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа STA 409 Luxx фирмы "Netzsch". Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился с помощью дифрактометра ДРОН-1. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) был проведен с использованием электронного микроскопа JEOL JEM-2000FXII, снабженного приставкой для измерения характеристического рентгеновского излучения с дисперсией по энергии. Подготовка образца для исследования с помощью ПЭМ и РСМА проводилась путем суспензирования ультразвуком в ацетоне и нанесения суспензии на медную сетку.

В главе III приводятся результаты исследования влияния параметров (состав катализатора, состав газовой смеси, температура, материал подложки и т.д.) на количество и тип синтезируемых нанотрубок и нановолокон. Обсуждаются возможные механизмы роста углеродных наноструктур. Представлены примеры их использования.

Исследования показали, что использование в качестве катализаторов порошков индивидуальных металлов с размером частиц 1–10 мкм является малоэффективным. Так, в случае применения порошков никеля практически вся поверхность катализатора оказалась зауглероженной. Рост углеродных наноструктур наблюдался лишь на “оторванных” частицах, размеры которых составляли ~20–50 нм. В случае использования порошков железа углеродных волокон обнаружить не удалось.

Иная картина наблюдалась при использовании в качестве прокатализаторов гидридов интерметаллических соединений LaNi_2H_x , LaNi_3H_x и LaNi_5H_x . По данным рентгенофазового анализа при взаимодействии с углеводородом исходные гидриды интерметаллидов (рис. 2) разрушаются с образованием графита, LaC_2 и металлического Ni (рис. 3). Очевидно, никель является катализатором роста УНС, а карбид лантана играет роль носителя, препятствующего агломерации мелких частиц никеля.

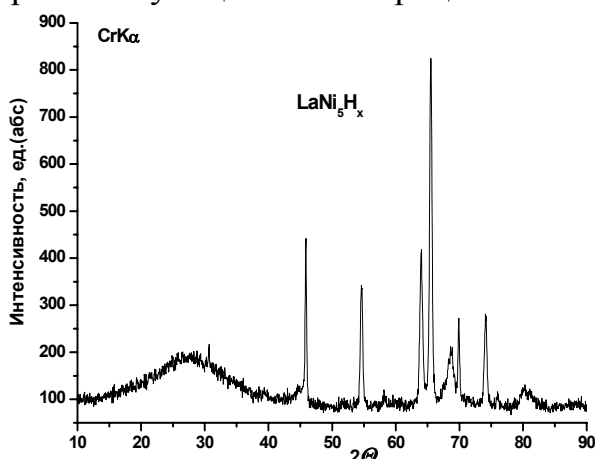


Рис. 2. Дифрактограмма исходного LaNi_5H_x

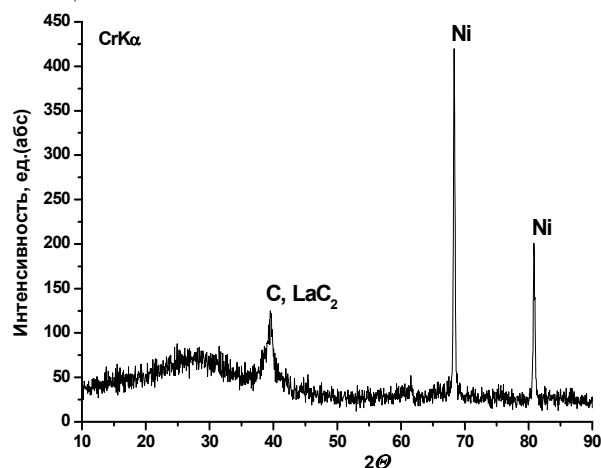


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов пиролиза

Зависимость прироста массы сажи от времени при постоянных составе исходной газовой смеси и температуре носит линейный характер, по меньшей мере, в течение первых 4 ч пиролиза. Такая же зависимость наблюдается и при увеличении массы исходного гидрида интерметаллида вплоть до 0.4 г. Масса образующейся сажи также зависит от температуры пиролиза и состава исходной газовой смеси (табл. 1). При пиролизе этилена заметное образование сажи на поверхности катализатора для всех трех гидридов интерметаллидов начиналось уже при 400°C, а в случае использования метана – при 700°C. Максимальный выход углеродных продуктов пиролиза этилена наблюдался в интервале 500–550°C, а при использовании метана – при 900°C. Дальнейшее увеличение температуры приводило к общему снижению выхода продуктов. Выше 750°C происходило некаталитическое (термическое) разложение этилена. Метан начинал разлагаться термически при температурах выше 1000°C. При увеличении содержания водорода в исходной газовой смеси масса образующихся продуктов пиролиза для всех использованных гидридов

интерметаллидов также увеличивалась. Максимальный выход углеродных продуктов наблюдался при соотношении $C_2H_4 : H_2 : Ar = 1.5 : 3 : 1$. Дальнейшее увеличение содержания водорода также приводило к общему снижению выхода продуктов пиролиза. Нужно отметить, что при использовании $LaNi_5H_x$ выход углеродных продуктов, как правило, выше, чем в случае $LaNi_3H_x$ и $LaNi_2H_x$, по-видимому, из-за большего содержания Ni в исходном интерметаллиде.

Таблица 1. Масса образующейся сажи при различных температурах пиролиза C_2H_4 и соотношениях $Ar : H_2$ (объемная скорость подачи этилена 40 мл/мин)

| Ar : H₂ | | Масса сажи, г/г LaNi_nH_x | | | Прокатализатор |
|---------------------------|----------------------|--|--------------|--------------|----------------------------------|
| Ar | H₂ | 500°C | 600°C | 700°C | |
| 1 | 0 | 0.78 | 0.68 | 0.37 | LaNi ₂ H _x |
| | | 14.14 | 0.69 | 0.53 | LaNi ₃ H _x |
| | | 13.74 | 3.86 | 1.00 | LaNi ₅ H _x |
| 3 | 1 | 16.40 | 2.10 | 1.85 | LaNi ₂ H _x |
| | | 14.57 | 3.09 | 0.95 | LaNi ₃ H _x |
| | | 16.41 | 3.47 | 4.77 | LaNi ₅ H _x |
| 1 | 1 | 16.64 | 7.37 | 2.03 | LaNi ₂ H _x |
| | | 15.78 | 6.11 | 2.19 | LaNi ₃ H _x |
| | | 17.47 | 12.88 | 4.91 | LaNi ₅ H _x |
| 1 | 3 | 16.59 | 6.92 | 2.57 | LaNi ₂ H _x |
| | | 17.20 | 12.89 | 3.63 | LaNi ₃ H _x |
| | | 19.48 | 16.59 | 5.07 | LaNi ₅ H _x |
| 0 | 1 | 14.86 | 17.00 | 3.82 | LaNi ₂ H _x |
| | | 13.37 | 14.48 | 3.04 | LaNi ₃ H _x |
| | | 15.62 | 17.15 | 5.11 | LaNi ₅ H _x |

По данным электронной микроскопии на концах образовавшихся волокон имеются металлические частицы никеля, что подтверждается РСМА (показано кружком во вставке на рис. 4). На спектрах четко проявляются пики, обозначающие присутствие никеля в области, где проводился анализ. Частицы никеля по размеру совпадают с диаметром УНВ. Отсутствие пика лантана в спектре РСМА, полученном “в точке”, указывает на то, что при разложении прокатализатора и росте углеродных наноструктур частицы никеля оказываются отделенными от частиц карбида лантана. Пик лантана, тем не менее, присутствует в спектре РСМА, снятом с участка большой площади. Относительно малую интенсивность этого пика можно объяснить тем, что при нанесении образца на медную сетку попадание на нее тяжелого карбида лантана затруднено, кроме того, карбид лантана может быть более рентгеноаморфным.

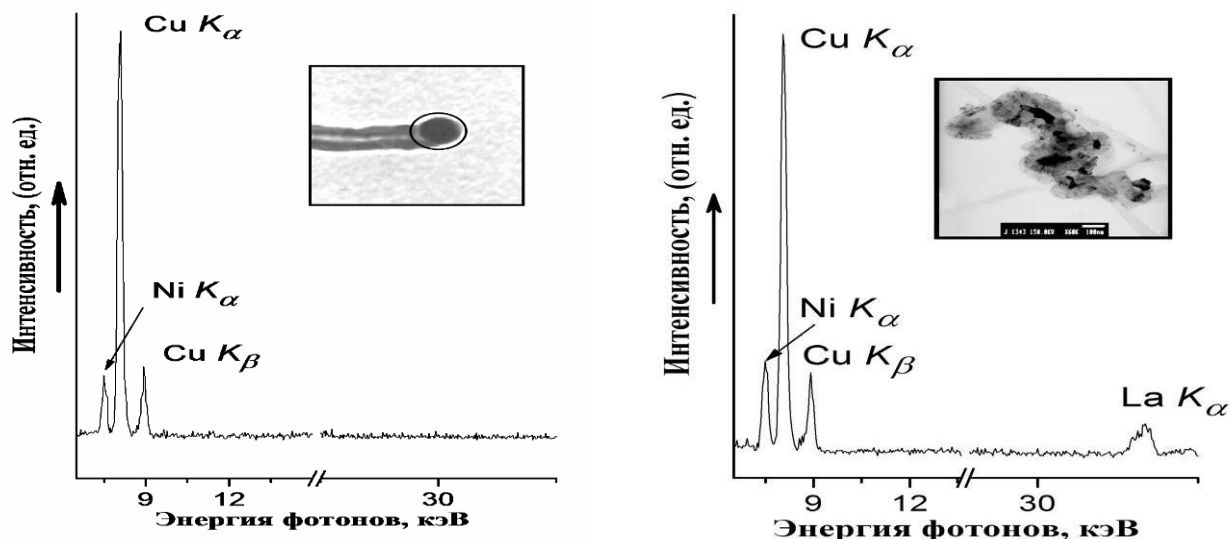


Рис. 4. Спектры РСМА “в точке” (слева) и “в растре” (справа) образца, полученного пиролизом этилена при 750°C (прокатализатор – LaNi_5H_x)

Согласно механизму карбидного цикла, предложенному В.В. Чесноковым и Р.А. Буяновым*, рост УНВ и УНТ зависит от скорости разложения углеводорода на поверхности металлической частицы, скорости диффузии углерода на поверхности или в объеме этой частицы и скорости высаживания углерода. Тогда снижение общего выхода продуктов пиролиза с ростом температуры может быть связано с превышением скорости подвода углерода из газовой фазы в объем металлической частицы катализатора по сравнению со скоростью диффузии и высаживания углерода, что приводит к зауглероживанию каталитических частиц и прекращению роста УНС. Согласно данным окислительной термогравиметрии, повышение температуры процесса увеличивает относительную долю в продуктах пиролиза графитизированных компонентов (рис. 5), к которым относятся углеродные нанотрубки и нановолокна. Эту долю можно оценить отношением потери массы образца при окислении выше температуры 550°C к потере массы образца во всем интервале подъема температуры (100 – 950°C). Такой подход для оценки содержания в саже нанотрубок и хорошо графитизированных нановолокон используется и в литературе.

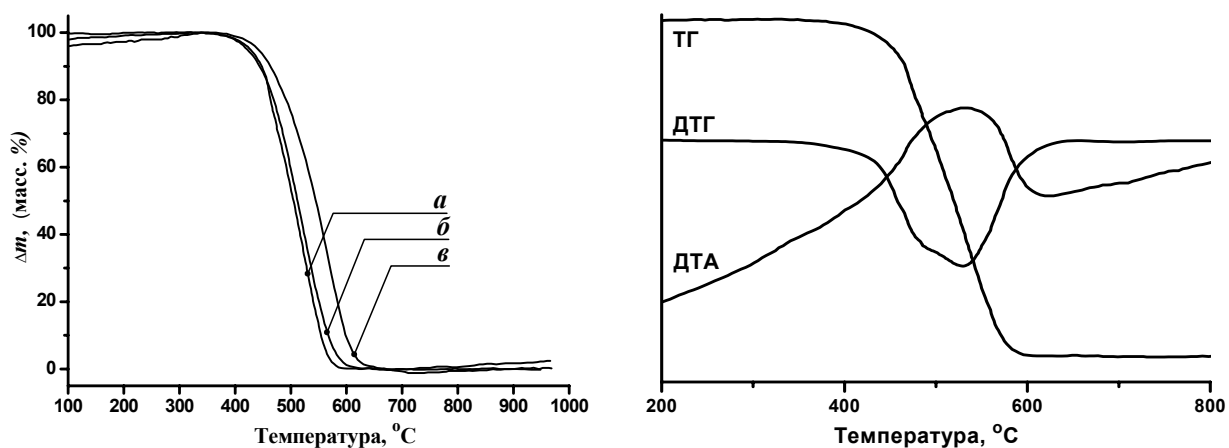


Рис. 5. Термограммы окисления образцов, полученных пиролизом этилена при 500°C (а), 600°C (б) и 700°C (в) в присутствии LaNi_5H_x

* В. В. Чесноков, Р. А. Буянов. *Успехи химии*, 2000, 69, 7, 675–692.

Увеличение содержания водорода в смеси для каждого значения температуры способствует повышению доли продуктов, обладающих более графитизированной структурой (табл. 2), а также смещает максимум зависимости выхода сажи от температуры в сторону больших температур.

Таблица 2. Массовая доля в продуктах пиролиза этилена на LaNi_5H_x графитизированных углеродных компонентов (нановолокон и нанотрубок), окисляющихся после 550°C

| Температура синтеза, °C | Доля УНС (масс. %) при содержании H_2 в смеси (об. %) | | |
|-------------------------|--|----|----|
| | 0 | 35 | 70 |
| 500 | 13 | 46 | 57 |
| 600 | 20 | 41 | 55 |
| 700 | 45 | 52 | 56 |

Анализ литературных данных о влиянии водорода и результатов, полученных в ходе экспериментов, показывает, что водород взаимодействует с предшественниками сажи, представляющими собой фрагменты C_xH_y ($x = 1, 2$; $y = 0, 1, 2, 3$), адсорбированные на поверхности частиц никеля, и переводит их обратно в газовую фазу. Тем самым водород препятствует зауглероживанию рабочей поверхности частиц катализатора и снижает долю аморфного углерода в продуктах синтеза. Дальнейшее увеличение содержания водорода приводит к общему снижению выхода сажи.

Температура пиролиза оказывает существенное влияние на рост углеродных наноструктур определенного типа и диаметра. Так, при 500°C образуются преимущественно волокна, сложенные в виде плоскопараллельных графеновых слоев (“stopка”) или вложенных друг в друга конусов (“елка”) (рис. 6а, 6б). Характерным отличием таких волокон является большой диаметр, который находится в интервале 100 – 200 нм и может достигать 400 нм и более. Другой особенностью является наличие канала у конусных волокон типа “елка”, диаметр которого составляет 2 – 5 нм. У волокон типа “stopка” канал отсутствует. При 700°C образуются преимущественно конусные волокна в виде вложенных друг в друга усеченных пирамид (“рыбий хребет”) (рис. 6в, 6г). Отличительной чертой этих волокон является то, что их диаметр существенно меньше (20 – 40 нм), а ширина канала может достигать 10 – 15 нм. На концах многих из них находятся металлические частицы, которые, как правило, совпадают с диаметром волокон. Внутри каналов некоторых волокон находятся перемычки.

При 750°C в образцах сажи наблюдаются нановолокна, закрученные в виде пространственных спиралей (рис. 6д), появление которых можно объяснить тем, что диффузия углерода в объеме металлической частицы катализатора носит неизотропный характер. Анизотропия частицы катализатора приводит к тому, что скорость диффузии углерода зависит от выбранного направления, что вызывает разницу в скоростях высаживания углерода на различных гранях каталитической частицы.

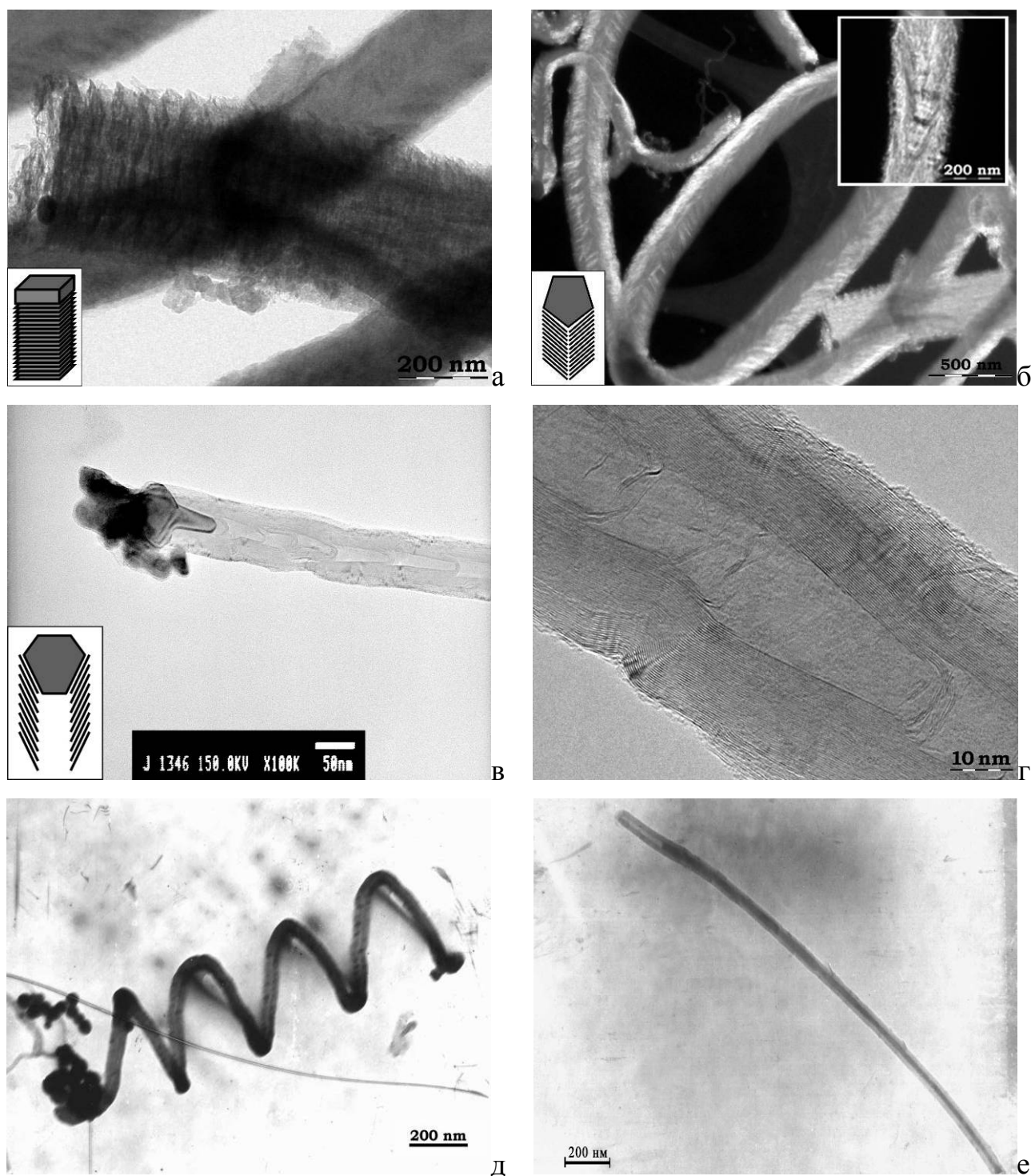


Рис. 6. Микрофотографии углеродных наноструктур, полученных при разных температурах синтеза: а) 500°C – “стопка”; б) 500°C – “елка”; в, г) 700°C – “рыбий хребет”; д) 750°C – “спираль”; е) 800°C – МНТ с заполненным каналом

Оказалось, что с ростом температуры диаметр наноспиралей становится меньше. Такую температурную зависимость можно объяснить следующим образом. Известно, что зависимость коэффициента диффузии углерода в металле в направлении n_1 определяется формулой $D_{n1} = A_1 \times \exp(-E_1/T)$, а в направлении n_2 в виде $D_{n2} = A_2 \times \exp(-E_2/T)$, где A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации диффузии, T – температура. Если энергии активации диффузии углерода в металле в разных направлениях не совпадают, например $E_1 > E_2$, то отношение D_{n1}/D_{n2} будет расти с увеличением

температуры, что и приводит к уменьшению диаметра углеродной спирали. Во время пиролиза метана при 800°C образуются многостенные нанотрубки (МНТ) диаметром 10 – 20 нм, представляющие собой вставленные друг в друга графеновые цилиндры. У некоторых трубок канал заполнен металлом (рис. 6е).

При взаимодействии с углеводородом гидрида интерметаллического соединения Mg_2NiH_x образуются графит, металлический Ni и тройной карбид $MgNi_3C$ (рис. 7). В процессе пиролиза этилена на такой композиции получают УНВ диаметром 200 – 300 нм (рис. 8). Зависимость выхода УНВ от температуры и состава газовой смеси имеет такой же характер, как и в случае использования в качестве прокатализатора гидридов интерметаллидов $LaNi_yH_x$.

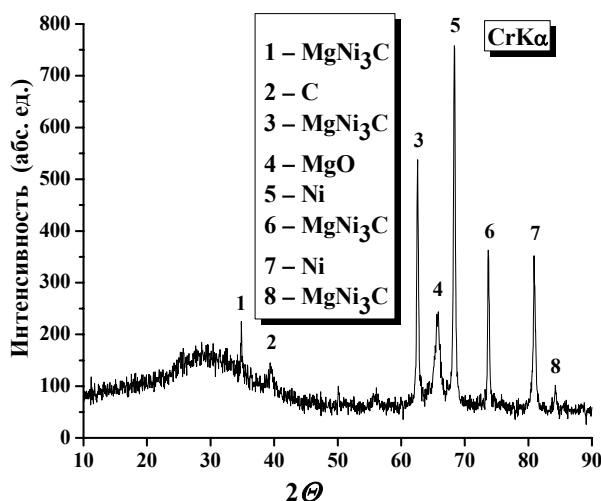


Рис. 7. Дифрактограмма продуктов пиролиза этилена на Mg_2NiH_x

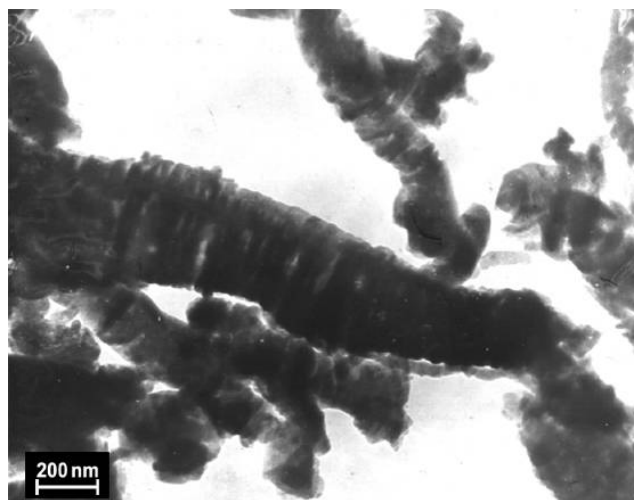


Рис. 8. Микрофотография УНВ, полученных пиролизом этилена при 600°C на Mg_2NiH_x

Для синтеза более тонких углеродных наноструктур, многостенных и одностенных (ОНТ) нанотрубок, необходимы более высокая температура пиролиза и меньший размер каталитических частиц. Анализ литературных данных показывает, что наиболее эффективно для синтеза тонких углеродных наноструктур использовать Fe, модифицированное Mo, что позволяет в широком интервале температур получать углеродные нанотрубки и нановолокна разных типов.

Осаждением из насыщенного раствора комплекса $(\eta-C_5H_5)_2MoFe_2(\mu_3-S)_2(\mu_3-CO)_2(CO)_6$ был получен Fe–Mo катализатор в виде частиц размером 20 – 50 нм. Анализ распределения и химического состава металлических частиц, находящихся на носителе, показал, что катализатор покрывает поверхность подложки неравномерно. Существуют области с большим и соответственно меньшим содержанием катализатора. Сигналы молибдена и железа присутствуют только в оже-спектрах, снятых с областей с высоким содержанием металлических частиц, и соответствуют атласу спектров данных элементов (рис. 9). Соотношение Fe : Mo при этом близко к соотношению элементов в исходном комплексе и составляет 2 : 1. Металлические частицы в этих областях также содержат серу. В областях с низким содержанием частиц катализатора обнаруживается небольшое количество железа при полном отсутствии Mo и S.

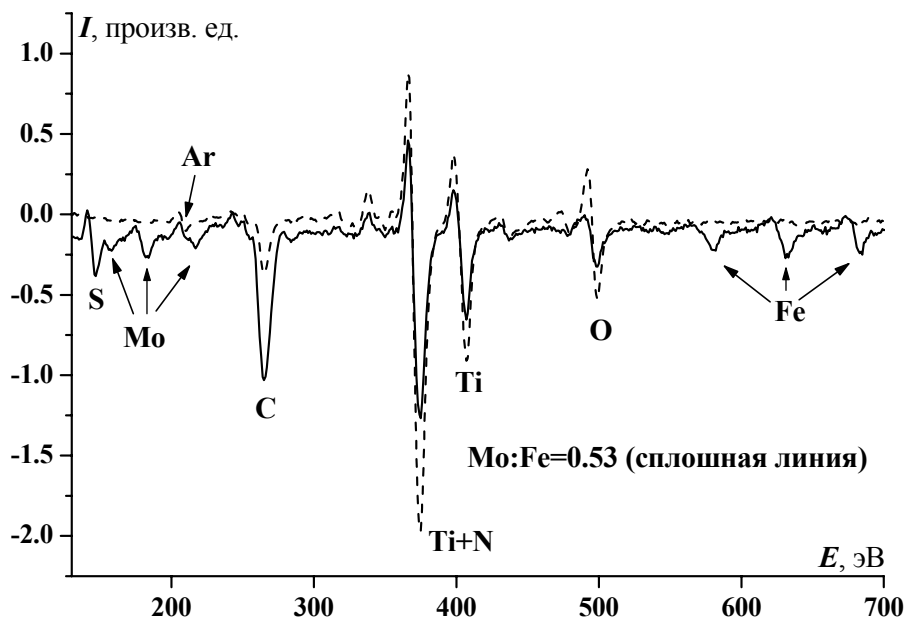


Рис. 9. Оже-спектры исходного катализатора, снятые с областей с высокой (сплошная кривая) и низкой (пунктирная кривая) концентрациями металлических частиц

Во время пиролиза газовой смеси $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 3$ на катализаторе Fe-Mo-S/TiN_x/SiO₂ образуется значительное количество углеродных нановолокон, покрывающих поверхность подложки слоем в виде “ковра”. Однако плотность такого покрытия неравномерна. Проведенный анализ показывает, что рост нановолокон происходит преимущественно в областях, где плотность катализатора высокая и присутствуют оба металла. Данные ПЭМ показывают, что УНВ, полученные в ходе пиролиза, обладают преимущественно так называемой “бамбукообразной” структурой и имеют примерно одинаковую длину “бамбуковых фрагментов” (рис. 10). Это может указывать на периодический характер процесса роста данных углеродных нановолокон.

Такой рост углеродных отложений на биметаллических катализаторах можно объяснить периодически возникающими фазовыми переходами в системе металл–углерод. При пиролизе этилена каталитическая частица разогревается и увеличивается концентрация насыщенного твердого раствора углерода в металле. Когда активность катализатора из-за насыщения углеродом падает, температура частицы снижается и раствор становится пересыщенным, что приводит к быстрому высаждению избыточного углерода с образованием графенового нановолокна. Активность катализатора снова возрастает, происходит локальный перегрев частицы, которая насыщается углеродом. При охлаждении насыщенного при более высокой температуре твердого раствора углерода в металле снова образуется пересыщенный твердый раствор. После этого происходит высаждение “излишка” углерода и процесс повторяется.

Проведенный сравнительный анализ показал, что УНС, полученные на биметаллическом катализаторе Fe-Mo, имели структуру, совершенно отличную от той, что наблюдалась в случае применения катализатора Fe-Mo, содержащего серу. Таким образом, есть основания полагать, что присутствие серы способствует росту углеродных нановолокон с образованием периодически повторяющихся “бамбукообразных фрагментов”.

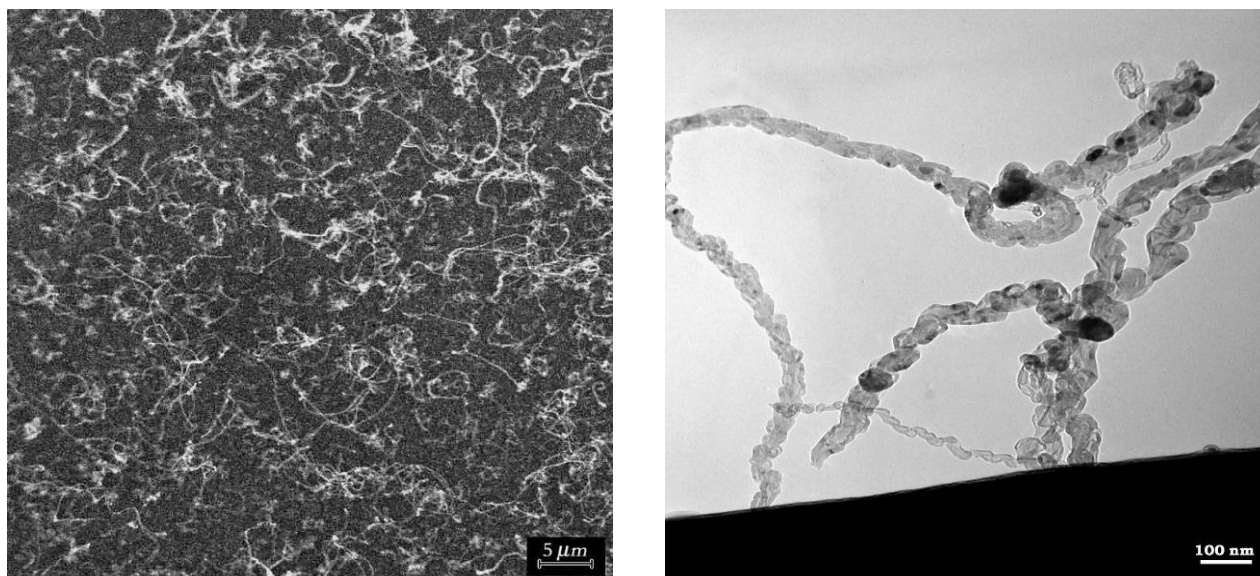


Рис. 10. Микрофотографии СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) продуктов пиролиза, полученных при 900°C и соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 3$ (время пиролиза 20 мин)

По литературным данным для синтеза тонких, в том числе одностенных, углеродных нанотрубок необходимы каталитические частицы с меньшими размерами. С этой целью был использован метод ВЧ-диодного распыления Fe-катализатора с использованием фотолитографии. На изображениях, полученных в просвечивающем электронном микроскопе после напыления, островки Fe не наблюдались, однако спектры электронного микроанализа подтвердили наличие Fe в образцах. Это говорит о равномерном распределении металлических частиц по поверхности субстрата. Отжиг при температуре 600–650°C в колонне микроскопа приводил к образованию островковых пленок Fe с размерами островков 3 – 5 нм (рис. 11). Нагрев образцов в течение 10 минут в токе H_2 при температурах 800 и 900°C как с предварительным отжигом в колонне электронного микроскопа, так и без него приводил к частичной агломерации каталитических частиц с образованием островков размером 5–20 нм. При более низкой температуре отжига размер и расположение островков практически не менялись. Дальнейшее напыление Mo также приводило к некоторому увеличению размера островков. Предварительное покрытие поверхности подложки слоем Al_2O_3 препятствовало агломерации металлических частиц и способствовало росту одностенных нанотрубок.

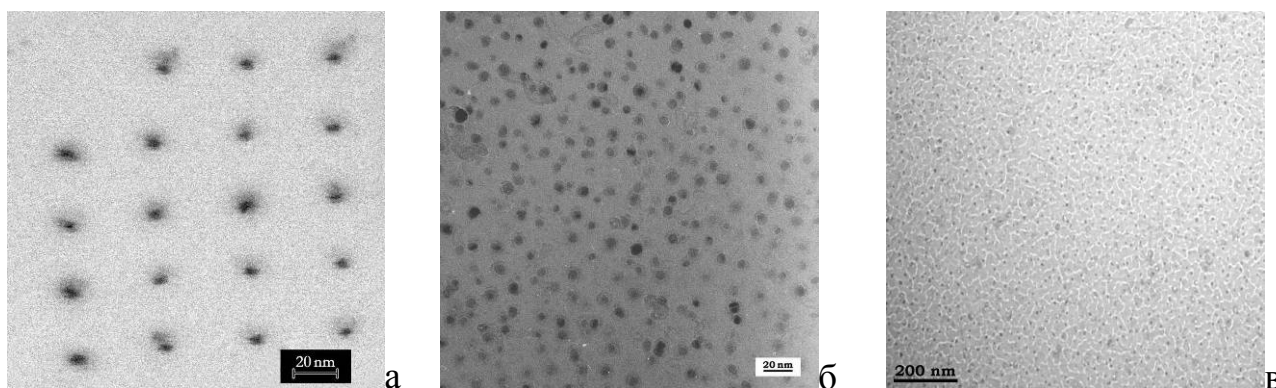


Рис. 11. Микрофотографии Fe-катализатора, нанесенного на $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -подложку: а) до нагрева, б) после нагрева до 800°C; в) Fe-катализатора, нанесенного на слой Al_2O_3

При соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 1$ в газовой смеси при 800°C рост УНС происходил преимущественно на крупных частицах ($10 - 20 \text{ нм}$) с образованием большого количества многостенных нанотрубок. Образуется нанотрубок на малых частицах (размер меньше 10 нм) не наблюдалось. По-видимому, в случае таких частиц катализатора, когда отношение поверхность/объем велико, скорость высаживания углерода на поверхности превышает поток углерода в объеме частиц, что вызывает зауглероживание поверхности. При 900°C рост УНС происходил как на крупных, так и на малых частицах с образованием смеси УНТ разных диаметров (рис. 12). Повышение температуры увеличивает скорость диффузии углерода в объеме катализатора и, как следствие, способствует росту более тонких углеродных нанотрубок. Диаметр образовавшихся МНТ находится в интервале $10 - 20 \text{ нм}$, а диаметр ОНТ не превышает 5 нм .

Увеличение содержания водорода в газовой смеси благоприятствует росту тонких нанотрубок. Так, при 900°C и соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 3$ образуются, в основном, тонкие нанотрубки, диаметр которых составляет $\sim 5 \text{ нм}$, что совпадает с диаметром каталитических частиц (рис. 13). Дальнейшее увеличение содержания водорода в смеси приводит к общему снижению выхода УНТ. По-видимому, это связано с тем, что водород вступает в реакцию практически со всем углеродом, образующимся на поверхности катализатора, и равновесие оказывается сильно смещено в сторону газообразных продуктов.



Рис. 12. Микрофотографии УНТ, полученных при 900°C и соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 1$

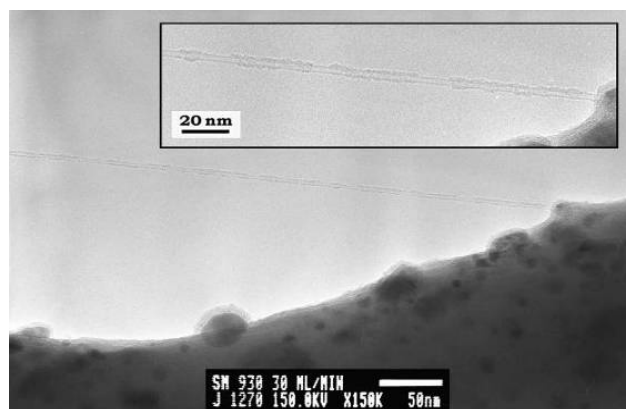


Рис. 13. Микрофотографии УНТ, полученных при 900°C и соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 3$

При 1000°C образуются “комбинированные” наноструктуры, состоящие из ОНТ, покрытых слоем аморфного углерода (рис. 14). Их образование можно объяснить тем, что метан при такой температуре может разлагаться на поверхности образовавшихся нанотрубок, формируя при этом массивную углеродную “шубу”. Строение такой структуры хорошо видно на изломе трубки, представленной на рис. 14.

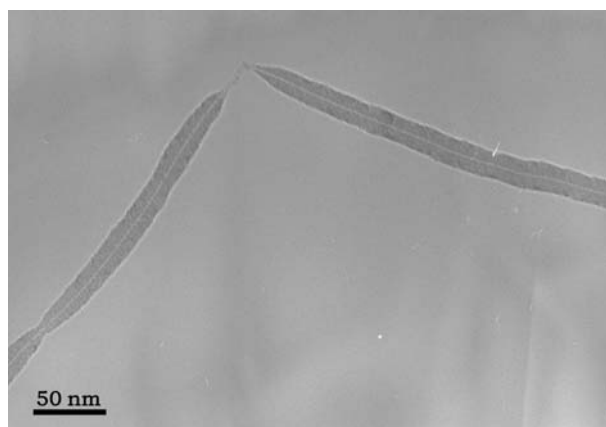


Рис. 14. Микрофотографии УНТ, полученных при 1000°C и соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 3$

Химический состав поверхности подложки при использовании напыленных катализаторов заметно влияет на процесс образования УНТ. Различное действие подложек на рост УНТ также может быть связано с пористостью, удельной поверхностью, плотностью дефектов и, как следствие, – с размером наносимых частиц катализатора.

При использовании в качестве катализатора Co (3 масс. %), нанесенного на Al_2O_3 , пиролиз этилена при 500°C приводит к образованию волокон со средними диаметрами 40 – 50 нм и 8 – 10 нм, соответственно (рис. 15а). У обоих типов волокон наблюдается канал, расположенный в центре волокна. На концах некоторых волокон, а также внутри каналов видны металлические частицы. В случае катализатора Co/SiO_2 при этих же условиях волокна не образовывались (рис. 15б): видны углеродные отложения в виде “губки”. При 750°C на $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ образуются более тонкие и однотипные волокна (рис. 15в), диаметр которых, в среднем, составляет 20 – 30 нм. На Co/SiO_2 при той же температуре волокна не образовывались, а наряду с отложениями в виде “губки” проявлялись закапсулированные углеродом металлические частицы (рис. 15г). Диаметр таких капсул находится в пределах 50 – 200 нм.

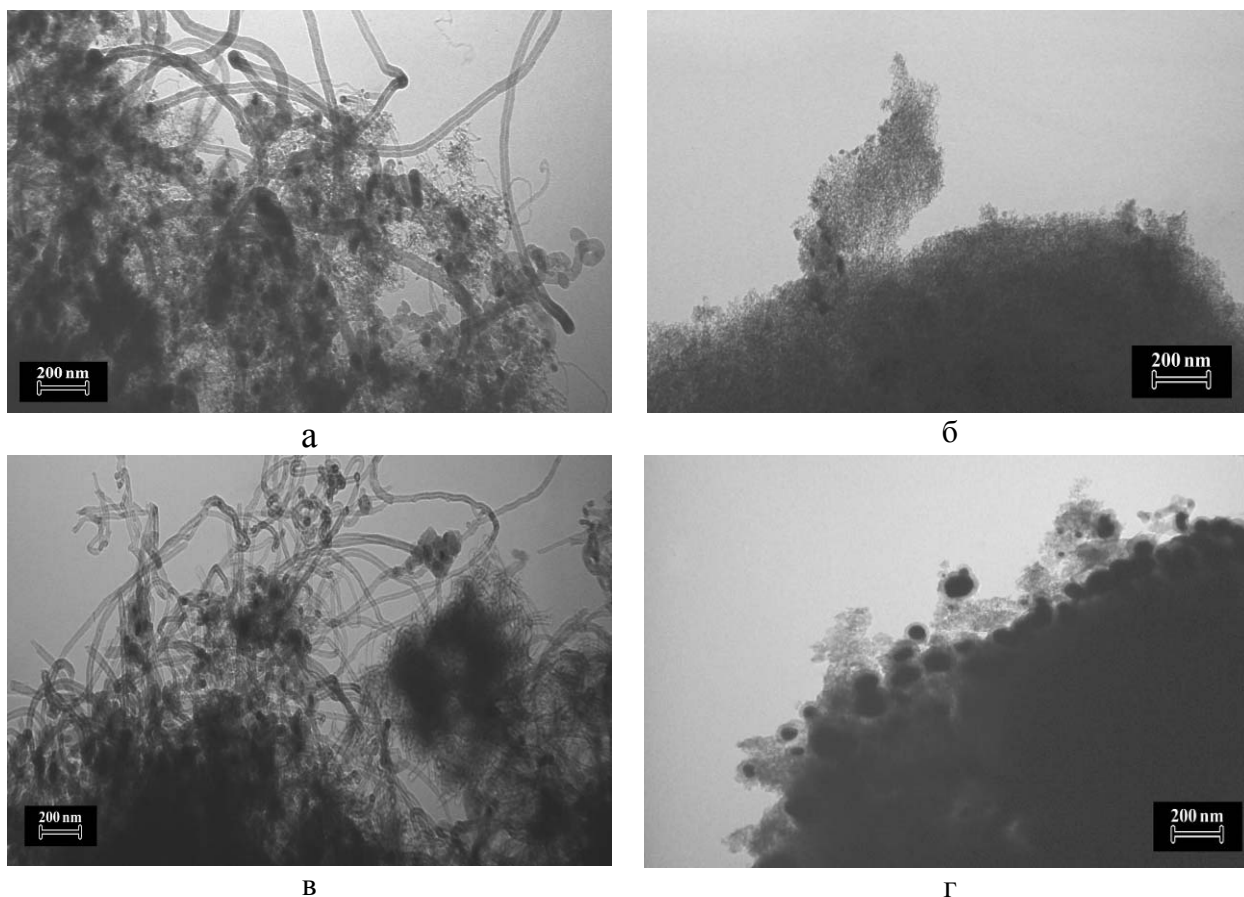


Рис. 15. Микрофотографии продуктов пиролиза этилена, полученных на $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ (а, в) и на Co/SiO_2 (б, г): а, б – при 500°C ; в, г – при 750°C

Таким образом, катализатор $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ более эффективен для синтеза УНТ, чем Co/SiO_2 .

Была изучена возможность использования фольги из терморасширенного графита (ТРГ) в качестве подложки для катализатора синтеза УНВ. Для приготовления такого катализатора никелевые частицы размером 20 – 50 нм были равномерно нанесены осаждением из раствора формиата никеля на фольгу из ТРГ (рис. 16). Наиболее эффективный рост нановолокон наблюдался при пиролизе этилена при температуре 700°C и соотношении газовой смеси $C_2H_4 : Ar : H_2 = 2 : 3 : 1$. В дальнейшем никелевые частицы на концах УНВ удалялись обработкой азотной кислотой, на полученную композицию УНВ/ТРГ наносились кластеры платины и исследовались электрокаталитические характеристики в составе водородно-воздушных топливных элементов.

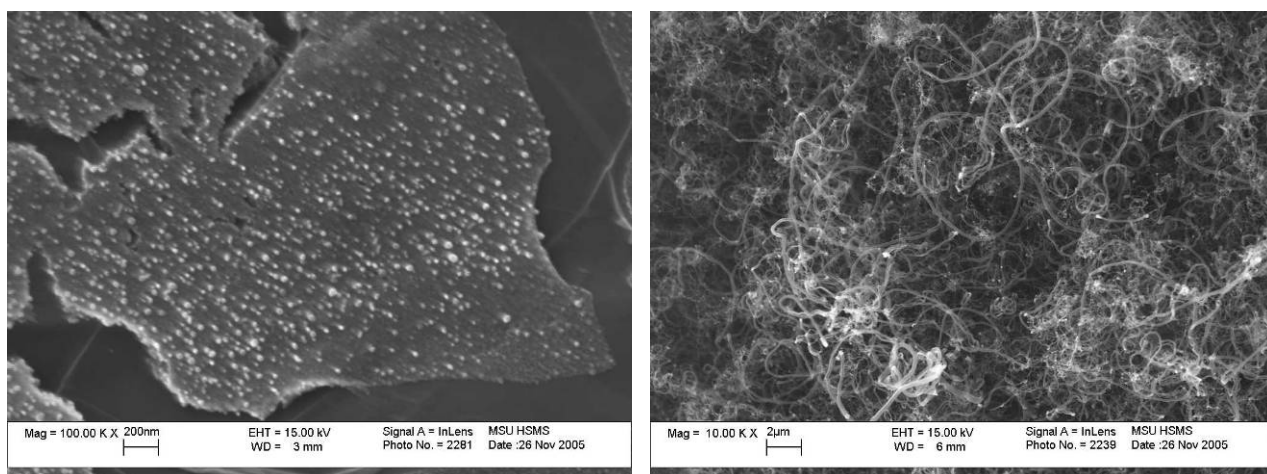


Рис. 16. Микрофотографии ТРГ-фольги с нанесенным Ni катализатором и выращенных на ней УНВ при 700°C и соотношении $C_2H_4 : Ar : H_2 = 2 : 3 : 1$

Полученные углеродные наноструктуры разных типов были использованы как компоненты водород-аккумулирующих материалов и как носители катализаторов для водородно-воздушных топливных элементов.

Для исследования обратимой сорбции водорода были приготовлены металл-углеродные композиты на основе MgH_2 и УНВ. При механохимической активации композита MgH_2 –УНВ в планетарной шаровой мельнице новые фазы не образовывались. При этом получались композиты с повышенной удельной поверхностью, дефектностью и дисперсностью (средний размер частиц составляет 5 – 15 мкм). Различие в удельной поверхности между механохимически активированными MgH_2 и композитами может быть обусловлено как увеличением дисперсности гидрида, так и размолом углеродной фазы (табл. 3).

Давление водорода, выделенного механохимически активированным композитом MgH_2 –УНВ (1 : 1) при термическом разложении при температурах 150, 250 и 335°C, выше, чем у MgH_2 и механохимически активированного гидрида магния (табл. 3). Процесс гидрирования композитов MgH_2 –УНВ после десорбции водорода протекает более быстро, что также указывает на улучшение водородсорбционных свойств MgH_2 . Таким образом, разработанные композиты эффективны для использования в качестве обратимых сорбентов водорода.

Таблица 3. Удельная поверхность и данные по десорбции водорода для исходных и механохимически активированных (м/а) материалов

| Состав | Удельная поверхность, м ² /г | Давление десорбированного водорода, атм | | |
|-----------------------------------|---|---|-------|-------|
| | | 150°C | 250°C | 335°C |
| УНВ | 15–20 | – | – | – |
| MgH ₂ | 1.5–2.0 | 0.2 | 0.5 | 3.4 |
| MgH ₂ м/а | 7–8 | 0.6 | 0.9 | 4.7 |
| MgH ₂ +УНВ (1 : 1) м/а | 65–70 | 1.0 | 1.2 | 5.0 |

В водородно-воздушных топливных элементах в качестве катализаторов традиционно используется платиновая чернь. Мощность мембранно-электродных блоков (МЭБ), при сборке которых используются электроды на ее основе, при комнатной температуре составляет 140 мВт/см², а расход Pt на изготовление электрода – 4 мг/см². Нами было предложено использовать в качестве носителя кластеров платины углеродные нановолокна. Исходные УНВ имели диаметр 20 – 40 нм и обладали удельной поверхностью 80 – 90 м²/г. Платина наносилась на предварительно окисленные концентрированной азотной кислотой УНВ из водного раствора платинохлористоводной кислоты с последующим восстановлением добавлением муравьиной кислоты и соды. Анализ образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии показал, что частицы Pt распределены на стенках нановолокон (рис. 17). Размеры частиц находятся в достаточно узком интервале по диаметру и составляют 5 – 10 нм. Содержание Pt в образце – 25 масс. %. При сборке электрода с использованием Pt/УНВ расход Pt составил 0.4 мг/см², что существенно меньше по сравнению с расходом платиновой черни. Исследование вольтамперных характеристик полученных МЭБ в несимметричной ячейке показало, что максимальная мощность на аноде составляет 105 мВт/см² (рис. 18).

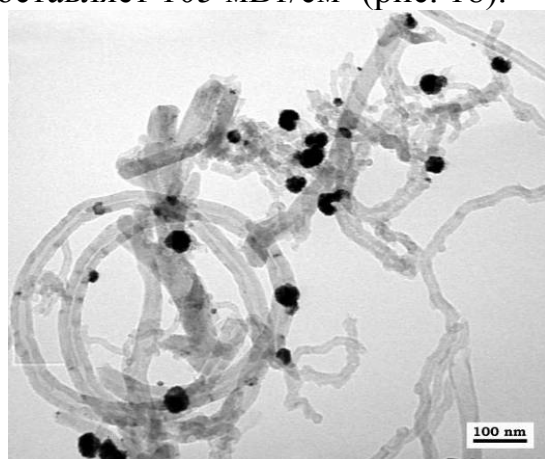


Рис. 17. Микрофотографии УНВ с нанесенной Pt (25 масс. %)

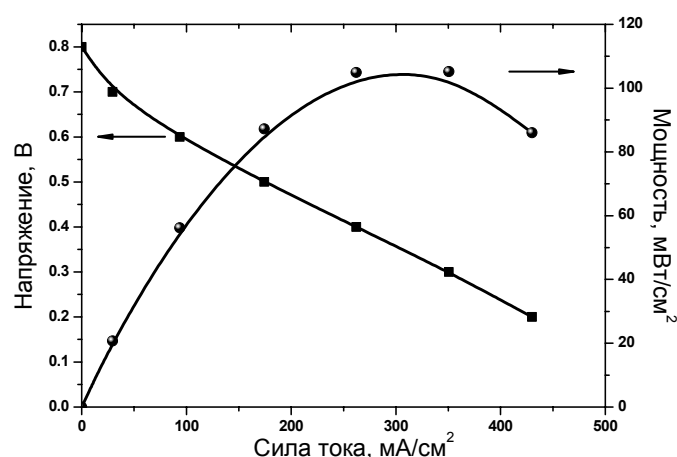


Рис. 18. Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ с Pt/УНВ в качестве катализатора на аноде

Таким образом, использование электродов с Pt-катализатором, нанесенным на УНВ, снижает расход Pt по сравнению с платиновой чернью.

Основные результаты работы и выводы

1. Предложены гидриды интерметаллических соединений LaNi_nH_x и Mg_2NiH_x как эффективные прокатализаторы синтеза углеродных нановолокон и нанотрубок.
2. Изучено влияние температуры пиролиза углеводородов на структуру и выход углеродных нановолокон и нанотрубок. Показано, что выход нановолокон с диаметром 100 – 200 нм максимален при 500 – 550°C. Повышение температуры приводит к образованию более тонких углеродных нановолокон и нанотрубок, но при этом их выход снижается.
3. Исследовано влияние содержания водорода в исходной газовой смеси на выход углеродных наноструктур. Установлено, что введение водорода в газовую смесь сначала увеличивает выход продуктов пиролиза, а затем снижает. Максимальный выход нановолокон – при содержании водорода 50 об. %.
4. Показано, что биметаллические частицы Fe–Mo, полученные из комплекса $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoFe}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_6$, являются эффективным катализатором синтеза углеродных наноструктур. Частицы размером 20 – 50 нм способствуют росту наноструктур с таким же диаметром, а присутствие серы приводит к образованию нановолокон “бамбукообразного” типа.
5. Установлено, что островковые пленки Fe–Mo размером 3 – 5 нм являются катализатором роста одностенных нанотрубок. Отжиг при 800°C приводит к агломерации металлических частиц и способствует росту многостенных нанотрубок диаметром 10 – 20 нм. Увеличение температуры и содержания водорода способствует образованию нанотрубок диаметром 5 нм.
6. Определены условия, при которых образуются углеродные нановолокна диаметром 100 – 200 нм типа “стопка” и типа “елка” (температура 500°C, соотношение исходной газовой смеси $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2 : \text{Ar} = 1.6 : 3 : 1$), нановолокна диаметром 20 – 40 нм типа “рыбий хребет” (700°C, $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2 : \text{Ar} = 1.6 : 3 : 1$), нановолокна типа “бамбук” (катализатор Mo–Fe–S, 900°C, $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 3$), многостенные нанотрубки диаметром 10 – 20 нм (Fe–Mo, 800°C, $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 1$), нанотрубки диаметром 3 – 5 нм (Fe–Mo, 900°C, $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 3$).
7. Показано, что активированные механохимической обработкой композиты УНВ– MgH_2 являются перспективными материалами для хранения водорода в связанном состоянии.
8. Показано, что нанесенные на углеродные нановолокна кластеры платины являются эффективными электрокатализаторами для водородно-воздушных топливных элементов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Синтез углеродных наноструктур пиролизом C_2H_4 на порошках $LaNi_5$. // Альтернативная энергетика и экология, 2002, № 6, с. 34–37.
2. Тарасов Б.П., Володин А.А., Фурсиков П.В., Ходос И.И., Касумов Ю.А., Волков В.Т., Касумов А.Ю. Выращивание углеродных наноструктур на частицах Co , нанесенных на SiO_2/Si_3N_4 . // III Межд. симпозиум “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах” (г. Минск, Беларусь; 22–25 июня 2004 г.): Сборник научных трудов. – Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005, с. 150–155.
3. Володин А.А., Фурсиков П.В., Касумов Ю.А., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена и метана на гидридах интерметаллических соединений лантана с никелем. // Известия АН. Серия химическая, 2005, № 10, с. 2210–2214.
4. Фурсиков П.В., Володин А.А., Касумов Ю.А., Шульга Ю.М., Шувалова Н.И., Ефимов О.Н., Пасынский А.А., Тарасов Б.П. Пиролитический синтез бамбукообразных углеродных нановолокон на серосодержащем $Fe-Mo$ -катализаторе. // Углеродные наноструктуры: Сборник научных трудов. – Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2006, с. 292–298.
5. Володин А.А., Фурсиков П.В., Касумов Ю.А., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Корреляция между параметрами каталитического синтеза и структурой образующихся углеродных наноматериалов. // Углеродные наноструктуры: Сборник научных трудов. – Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2006, с. 299–305.
6. Герасимова Е.В., Володин А.А., Куяунко Н.С., Куш С.Д., Архангельский И.В., Добровольский Ю.А., Тарасов Б.П. Платинированные углеродные наноструктуры в качестве электрокатализатора для топливных элементов. // Альтернативная энергетика и экология, 2006, № 6, с. 87–88.
7. Володин А.А., Фурсиков П.В., Касумов Ю.А., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Синтез углеродных наноструктур на $Fe-Mo$ катализаторах, закрепленных на модифицированном SiO_2 -носителе. // Известия АН. Серия химическая, 2006, № 8, с. 1372–1376.
8. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Kuyunko N.S., Volodin A.A., Fursikov P.V., Fokin V.N., Rumynskaya Z.A., Shul'ga Yu.M., Efimov O.N. New catalytic systems for the synthesis of carbon nanostructures. // 6th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” (IWFAC'2003) (St.-Petersburg, Russia; June 30 – July 4, 2003): Abstracts of Invited Lectures & Contributed Papers, 2003, p. 63.
9. Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Мурадян В.Е., Фурсиков П.В., Володин А.А., Ефимов О.Н. Синтез углеродных наноструктур с использованием гидридов интерметаллических соединений. // Альтернативная энергетика и экология, 2003, с. 134–135.
10. Volodin A.A., Fursikov P.V., Ivanov A.V., Schur D.V., Tarasov B.P. Synthesis of carbon nanostructures by ethylene pyrolysis over $LaNi_5$ powders. // VIII Int. Conf. “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS'2003) (Sudak, Crimea, Ukraine; September 14–20, 2003): Abstracts, 2003, p. 474–475.
11. Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Мурадян В.Е., Бубнов В.П., Кареев И.Е., Володин А.А., Фурсиков П.В., Жогова К.Б., Щур Д.В. Синтез углеродных наноструктур с использованием гидридов металлов и интерметаллических соединений. // 2-ая Межд. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология” (Москва, 15–17 октября 2003 г.): Тезисы докладов, 2003, с. 209.
12. Тарасов Б.П., Володин А.А., Фурсиков П.В., Ефимов О.Н., Касумов Ю.А., Ходос И.И., Волков В.Т., Касумов А.Ю. Синтез углеродных наноструктур на островковых пленках кобальта. // III Межд. симпозиум “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах” (г. Минск, Беларусь; 22–25 июня 2004 г.): Сборник материалов, 2004, с. 15–16.
13. Володин А.А., Тарасов А.Б., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Пиролитический синтез углеродных нановолокон на $LaNi_5H_x$ и $LaNi_3H_x$. // III Межд. симпозиум “Фуллерены и

- фуллереноподобные структуры в конденсированных средах” (г. Минск, Беларусь; 22–25 июня 2004 г.): Сборник материалов, 2004, с. 116–117.
14. Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов А.Б., Торбов В.И., Тарасов Б.П. Каталитический синтез углеродных нановолокон. // Третья Межд. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология” (Москва, 13–15 октября 2004 г.): Материалы конференции, 2004, с. 74.
 15. Новакова А.А., Ильина Ю.В., Степанов Е.И., Володин А.А., Тарасов Б.П. Исследование структурных изменений в частицах металла-катализатора в процессе пиролизного синтеза нановолокон. // Третья Межд. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология” (Москва, 13–15 октября 2004 г.): Материалы конференции, 2004, с. 177.
 16. Фурсиков П.В., Володин А.А., Тарасов Б.П., Ходос И.И., Касумов Ю.А., Волков В.Т., Касумов А.Ю. Выращивание углеродных наноструктур на частицах Со, нанесенных на $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. // Третья Межд. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология” (Москва, 13–15 октября 2004 г.): Материалы конференции, 2004, с. 221.
 17. Khodos I.I., Tarasov B.P., Kasumov Yu.A., Volkov V.T., Kasumov A.Yu., Volodin A.A., Fursikov P.V., Efimov O.N., Popov V.A. Growth of carbon nanotubes on catalytic nanoparticles. // 7th Int. Conf. on Nanostructured Materials (NANO 2004) (Wiesbaden, Germany; June 20 – 24, 2004): Proceedings, 2004, p. 56.
 18. Касумов Ю.А., Ходос И.И., Волков В.Т., Касумов А.Ю., Тарасов Б.П., Володин А.А., Фурсиков П.В., Ефимов О.Н. Применение электронной литографии и микроскопии для выращивания и исследования углеродных нанотрубок. // XX Российская конф. по электронной микроскопии (Черноголовка, Россия; 2004): Тезисы докладов, 2004, с. 6.
 19. Volodin A.A., Fursikov P.V., Tarasov B.P. Synthesis of carbon nanofibers by ethylene pyrolysis over Mg_2Ni . // IX Int. Conf. “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS'2005) (Sevastopol, Ukraine; September 5–11, 2005): Abstracts, 2005, p. 368–369.
 20. Fursikov P.V., Volodin A.A., Khodos I.I., Kasumov Yu.A., Tarasov B.P. Carbon nanotube synthesis by pyrolysis of CH_4 over $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Fe}/\text{Mo}$ catalyst. // IX Int. Conf. “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS'2005) (Sevastopol, Ukraine; September 5–11, 2005): Abstracts, 2005, p. 406–407.
 21. Kuyunko N.S., Kushch S.D., Muradyan V.E., Volodin A.A., Torbov V.I., Tarasov B.P. Pt nanoclusters on carbon nanomaterials for hydrogen fuel cells. // IX Int. Conf. “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS'2005) (Sevastopol, Ukraine; September 5–11, 2005): Abstracts, 2005, p. 990–991.
 22. Volodin A.A., Fursikov P.V., Tarasov B.P., Efimov O.N., Shul'ga Yu.M., Shuvalova N.I., Kasumov Yu.A., Pasynsky A.A., Moravsky A.P. Synthesis of bamboo-like nanofibers on Si/TiN_x supported Fe-Mo catalyst. // 7th Biennial Int. Workshop in Russia “Fullerenes and Atomic Clusters” (IWFAC'2005) (St.-Petersburg, Russia; June 27 – July 1, 2005): Book of Abstracts, 2005, p. 317.
 23. Герасимова Е.В., Володин А.А., Куюнко Н.С., Куш С.Д., Архангельский И.В., Добровольский Ю.А., Тарасов Б.П. Получение платинированных углеродных наноструктур – потенциальных электрокатализаторов для топливных элементов. // Межд. форум “Водородные технологии для производства энергии” (Москва, 6–10 февраля 2006 г.): Тезисы докладов, 2006, с. 143–145.
 24. Герасимова Е.В., Моргун С.А., Володин А.А., Цзинь Ч., Тарасов А.Б., Куюнко Н.С., Куш С.Д., Добровольский Ю.А., Тарасов Б.П. Новые электрокатализаторы для водородно-воздушных топливных элементов на основе углеродных волокон с нанесенными наноразмерными кластерами платины. // 8-е Межд. Совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, Россия; 13–16 июня 2006 г.): Труды Совещания, 2006, с. 367–368.