

Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе

Э.Г.Раков

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, факс (495) 490–7523

Рассмотрено получение однослойных, двухслойных и тонких многослойных углеродных нанотрубок пиролизом углеводородов или разложением монооксида углерода с катализатором на носителе. Описаны и классифицированы разновидности метода, реагенты и катализаторы, охарактеризованы механизм и кинетика процессов. Показаны тенденции развития методов синтеза нанотрубок: повышение роли пиролитических методов по сравнению с возгонкой графита. Отмечены преимущества тонких многослойных нанотрубок по сравнению с однослойными. Сформулированы некоторые нерешенные задачи. Библиография — 485 ссылок.

Оглавление

I. Введение	3
II. Разновидности каталитического пиролиза	4
III. Пиролиз с катализатором на носителе	4
IV. Заключение	18

I. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) относятся к материалам, привлекающим самое пристальное внимание исследователей и технологов многих стран мира (см., например, ^{1–10}).

Недавние обобщающие работы ^{11–16} показывают, что способы получения этих материалов делятся на две основные группы, в первую из которых входит возгонка (сублимация) графита и последующая десублимация, а во вторую — пиролиз углеводородов и разложение оксидов углерода (монооксида и субоксидов). Другие способы, такие как электролиз, химическое восстановление некоторых органических производных щелочными и щелочноземельными металлами, хлорирование карбидов металлов или термическое расщепление графита, имеют гораздо меньшее значение.

В последние годы проявляются две тенденции в развитии методов синтеза и применении углеродных нанотрубок и нановолокон. Одна из них заключается в повышении интереса к пиролитическим методам синтеза УНТ и УНВ, вторая — в переоценке роли и значения однослойных УНТ (ОУНТ).

Действительно, пиролитические методы не требуют столь высоких температур, как возгонка, их проще масштабировать, ими удобнее управлять, с их помощью легче организовать непрерывные процессы, они более разно-

образны и обладают определенной гибкостью. По числу вариантов эти методы далеко превосходят электродуговую и лазерно-термическую возгонку графита. Потенциальным достоинством некоторых пиролитических методов является возможность наряду с производством УНТ получать водород, свободный от СО, что важно для развития водородной энергетики ¹⁷ и химических синтезов. ¹⁸

Первоначально считалось, что возможности пиролитических методов ограничиваются лишь синтезом многослойных УНТ (МУНТ), однако сейчас ясно, что это не так, и такие методы могут применяться для получения ОУНТ. Первым, кто показал возможность синтеза ОУНТ каталитическим пиролизом углеводородов, был Даи с соавт. ¹⁹ (1996 г.),[†] а уже в 1998 г. были найдены условия синтеза высококачественных ОУНТ. ^{23, 24}

Вторая тенденция связана с тем, что мнение о высоких качествах ОУНТ по сравнению с МУНТ было поколеблено. Действительно, в число потенциальных промышленных материалов сначала вошли двухслойные УНТ (ДУНТ, см. ^{25, 26}), которые для многих применений оказались лучше ОУНТ. В частности, показано, что по механическим свойствам ДУНТ могут превосходить ОУНТ. ²⁷ Кроме того, ДУНТ имеют большую термическую устойчивость, тепло- и электропроводность, чем ОУНТ. ²⁸ Если ОУНТ начинают коалесцировать при ~1200°C, то ДУНТ — выше 2000°C. Характеристики нанобумаги из ДУНТ превосходят таковые для ОУНТ. ²⁹

Неизбежное наличие топологических дефектов, характерное для любых УНТ, сказывается на свойствах ДУНТ в меньшей степени, чем на ОУНТ. Ковалентное присоединение

Э.Г.Раков. Доктор химических наук, профессор РХТУ.

Телефон: (495)490–7524, e-mail: rakov@rctu.ru

Область научных интересов: функциональные неорганические материалы; наноматериалы, углеродные нанотрубки; технология редких и радиоактивных металлов; неорганические фториды.

[†] Первые синтезы МУНТ из углеводородов были проведены несколькими годами раньше, ^{20, 21} а из СО — более 100 лет назад, в конце XIX в. ²²

тех или иных химических групп к поверхности сильно меняет электронные свойства ОУНТ, что в ряде случаев делает их функционализацию (а следовательно, солубилизацию и возможность использования коллоидных растворов ОУНТ для очистки, введения в композиты или других операций) крайне нежелательной. В случае ДУНТ присоединение происходит по внешней оболочке, а электронные свойства внутренней оболочки практически не меняются.

Затем появилось понятие «тонкие МУНТ», далее обозначаемые как т-МУНТ. Эти трубки постепенно заняли особое место в ряду других нитевидных углеродных наноматериалов. К т-МУНТ условно относят трубки, диаметр которых не превышает 10 нм,^{30–34} хотя некоторые авторы верхней границей диаметров считают 5 нм. В эту категорию попадают трубки с числом слоев от 2 до 8–10.

Кстати, первое промышленное производство УНТ, организованное американской фирмой «Hyperion Catalysis» в середине 1980-х гг., было основано на пиролизе углеводородов и позволяло получать т-МУНТ диаметром 8–10 нм. В последующие годы в других странах мира также были введены в действие опытно-промышленные производства УНТ и УНВ методами пиролиза. В 2004 г. по разработкам РХТУ им. Д.И.Менделеева в Тамбове было создано опытное производство углеродных нановолокон.

Отдельные разновидности пиролитических методов синтеза УНТ близки к процессам химического осаждения из газовой фазы, широко применяемым для производства покрытий из пирографита, алмаза и алмазоподобного углерода, и обладают определенной универсальностью. Разумеется, они имеют и недостатки, в частности, связанные с необходимостью очень строгого контролирования условий синтеза при желании получить чистые однородные УНТ.

Пиролитическим методом синтеза посвящено несколько обзоров (см., например, недавно опубликованные работы^{35–42}); появилась также обобщающая работа по плазменному активированию пиролиза.¹⁶ Однако большая часть этих обзоров не акцентирована на синтезе тонких УНТ (исключение составляет статья³⁷, целиком посвященная ОУНТ) и не содержит многих результатов, полученных в последние годы. В настоящем обзоре обобщены исследования по синтезу тонких УНТ, выполненные в последние 4–5 лет. Наибольшее внимание в нем уделено биметаллическим катализаторам. Впервые предпринята попытка обобщить данные по кинетике образования УНТ. Отдельные возможности пиролитических методов показаны на примерах синтеза МУНТ.

II. Разновидности каталитического пиролиза

Пиролиз — реакция превращения органических веществ при нагревании, протекающая по многим направлениям с образованием в конечном итоге элементарного углерода. Процесс проводится в различных условиях: температура процесса может меняться от близкой к комнатной до превышающей 1000°C, а давление может быть как ниже, так и выше атмосферного. Пиролизу с выделением углерода подвергаются газообразные, твердые (полиэтилен и др.) и жидкие (сверхкритический толуол) вещества, а также водные и неводные растворы. Пиролиз газов и паров близок к процессам химического осаждения из газовой фазы (хотя таковым является не всегда⁴³), а пиролиз водных растворов — к процессам гидротермального синтеза.

Синтез УНТ в гидротермальных условиях предполагает введение в систему органических предшественников (полиэтилена, этиленгликоля и др.) и металлов-катализаторов.^{44,45} Процесс проводится при 700–800°C и давлении 60–100 МПа. Он описан только для получения МУНТ с

числом слоев от 5 до 100 и более. Внутренний диаметр таких МУНТ составляет 20–1300 нм.

Синтез МУНТ осуществлен также пиролизом раствора ферроцена в толуоле в сверхкритических условиях при 600°C и давлении ~12.4 МПа (получали МУНТ или УНВ).^{46,47} Резистивное нагревание Si-подложки, покрытой тонкой пленкой Fe, до 500–1000°C в некоторых органических растворителях (метаноле, этаноле) также ведет к образованию УНТ.⁴⁸ Пиролиз органических веществ в гелевой матрице может быть проведен при рекордно низких температурах (300°C).⁴⁹ Несколько в стороне от перечисленных выше методов стоит каталитический пиролиз жидких углеводородов в условиях кавитации, вызываемой УЗ-облучением. Для синтеза УНТ такой метод был впервые применен в 1999 г. на примере пиролиза *o*-дихлорбензола в присутствии ZnCl₂. Недавно описана его новая разновидность.^{50,51}

Методы каталитического пиролиза газов подразделяются по способу введения катализаторов на два вида:

— пиролиз с катализатором на носителе (или на подложке);

— пиролиз с «летучим» катализатором.

В соответствии с этим выделяют две группы процессов, отличающихся условиями проведения. И в том, и в другом случае для снижения некаталитического разложения газобразных многоатомных и гетероатомных углеводородов их пиролиз лучше проводить при пониженном общем давлении в системе и низких парциальных давлениях основного реагента.

Получать ОУНТ можно и пиролизом без катализатора.^{52,53}

III. Пиролиз с катализатором на носителе

1. Разновидности и особенности процессов

Пиролиз с катализатором на носителе имеет несколько разновидностей и обладает наиболее широкими возможностями. К основным разновидностям можно отнести пиролиз на порошкообразных катализаторах и пиролиз на гладких (плоских) или рельефных подложках.

К общим возможностям следует отнести получение длинных УНТ, УНТ заданного диаметра, УНТ определенного вида, легированных УНТ, УНТ с переменным по диаметру или длине составом, композитов с УНТ.

На гладких или рельефных подложках можно получать определенным образом ориентированные УНТ и различные структуры из УНТ, причем ориентированные УНТ или структуры удастся формировать на относительно больших площадях.

Пиролиз с использованием порошкообразных катализаторов — наиболее простой и чаще других применяемый метод. Подавляющее большинство синтезов УНТ проведено на установках, состоящих из горизонтального обогреваемого реактора, в центральную зону которого помещена лодочка с навеской катализатора. В реактор подают исходные углеводороды. По окончании процесса содержимое лодочки извлекают и УНТ отмывают от остатков катализатора с помощью кислот или других реагентов.

В укрупненных масштабах пиролиз с порошкообразным катализатором реализован в реакторах трех типов: с перемешиваемым (движущимся), взвешенным или фильтрующим слоем.⁵⁴ Примером реактора первого типа является горизонтальный виброреактор для синтеза углеродных нановолокон.^{55,56} Можно применять также трубчатые вращающиеся^{38,57} и шнековые реакторы. К реакторам со взвешенным слоем относятся вертикальный реактор⁵⁸ и реактор с псевдооживленным (кипящим) слоем.¹¹ Последний наиболее распространен. Его предполагают использовать

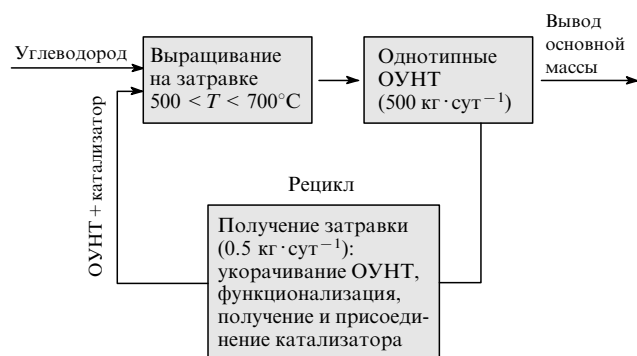


Рис. 1. Принципиальная схема массового производства ОУНТ определенного диаметра и заданной морфологии (хиральности) [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/stp_37_smallley.pdf].

для получения ОУНТ в процессе CoMoCAT (от слов Co – Мо-катализатор),^{43,59,60} а также при пиролизе C_2H_2 ,⁶¹ смеси C_2H_4 с H_2 (см.⁶²) и CH_4 .⁶³

Длинные (миллиметровые и сантиметровые) УНТ и их сростки получены в работах^{64–74}. Такие трубки могут быть затем использованы для «клонирования» УНТ (для выращивания одинаковых по геометрии и строению ОУНТ),⁷⁵ например в цикле, показанном на рис. 1. Для этого синтезируют массив ОУНТ с открытыми кончиками, осаждают на кончиках частицы катализатора и повторяют пиролиз. Схема «клонирования» может быть более сложной. Описано привязывание частиц катализатора к укороченным и функционализированным ОУНТ в растворе с последующим осаждением трубок на подложку. Процесс напоминает эпитаксиальное наращивание монокристаллов.⁷⁵

Углеродные нанотрубки одинаковой длины чаще всего образуются при выращивании массива одинаково ориентированных трубок («леса») на гладкой подложке. Использование калиброванных частиц катализаторов позволяет синтезировать УНТ определенного диаметра. Таким путем были получены ОУНТ диаметром 1.45 ± 0.50 нм (см.^{76,77}) и 1.3 ± 0.4 нм,⁷⁸ а также т-МУНТ диаметром 4–6 нм.⁷⁹ С помощью молекулярного сита MCM-41 удается регулировать диаметр ОУНТ в пределах 0.5–0.8 нм с точностью 0.05 нм.^{80–82} Изменяя концентрацию добавок тиофена при пиролизе CH_4 , можно регулировать диаметр ОУНТ в диапазоне 0.88–1.18 нм.⁸³ Путем химической обработки цеолитов изменяют диаметр полости в их кристаллической решетке, а следовательно, размер внедряемых в эту полость частиц катализатора и диаметр т-МУНТ.⁸⁴ Если для синтеза т-МУНТ используется плоская подложка с напыленным катализатором, то диаметр и плотность трубок на подложке можно регулировать путем изменения интенсивности предварительной обработки пленки катализатора в плазме NH_3 .⁸⁵ Морфологию и диаметр УНТ удается изменить, варьируя состав катализатора, например добавляя Со к катализатору Ni/Al_2O_3 .⁸⁶

Пиролиз на плоских и рельефных подложках имеет свои особенности, поскольку позволяет получать ориентированные УНТ и структуры из УНТ. Ориентированная укладка УНТ возможна при проведении пиролиза в электрическом поле (большинство работ посвящено синтезу МУНТ),^{2,87–96} при магнитном ориентировании частиц катализатора,⁹⁷ при направленном действии газового потока,^{66,69–71,98–100} при определенном расположении подложки относительно вектора силы тяжести.¹⁰¹

Рост ориентированных УНТ наблюдался² в полях с напряженностью ~ 1 В · мкм^{–1}. Несколько меньшие поля (0.4 В · мкм^{–1}) были использованы для образования между

электродами мостиков из ОУНТ длиной до 25 мкм.⁹¹ Наведенный дипольный момент для УНТ длиной ~ 1 мкм в поле 1 В · мкм^{–1} составляет $\sim 10^6$ Д.

Наиболее совершенная укладка УНТ на подложке в электрическом поле требует оптимизации формы электродов и предотвращения взаимодействия трубок за счет ван-дер-ваальсовых сил. Периодическое изменение положения электродов и направления постоянного электрического поля при выращивании УНТ позволяет менять их морфологию: формировать изогнутые и зигзагообразные трубки.^{102–104} Для продолжения роста УНТ после изменения положения электродов необходимо предварительно стравить углеродный слой, пассивирующий частицы катализатора.

Разработан метод ориентирования ОУНТ с помощью напыленных островков Al_2O_3 .^{93,105} В этом процессе трубки растут перпендикулярно границе островков за счет возникающего пространственного заряда. Нанесением на пленку катализатора тонкого локального покрытия из SiO_2 удалось вырастить УНТ, уложенные вдоль поверхности кремниевой подложки.¹⁰⁶

Ориентирование под действием газового потока позволяет сформировать сетку из пересекающихся ОУНТ (при проведении процесса в две стадии),^{66,69} а также более сложные структуры из трубок сантиметровой длины.⁷⁰ Наилучшие результаты достигнуты при быстром нагревании подложки. Здесь предположительно действует механизм «воздушного змея»: температура подложки и газов повышается с разной скоростью, что вызывает восходящие конвекционные потоки. Эти потоки и отрывают кончики растущих ОУНТ от подложки.⁷¹

Осаждение УНТ на монокристаллических подложках кремния, кварца или сапфира также может сопровождаться их ориентированием, напоминающим эпитаксиальное. Впервые рост ориентированных ОУНТ, согласованный с ориентацией поверхности монокристаллов кремния, наблюдали авторы работы¹⁰⁷ (позднее были проведены аналогичные исследования с сапфиром^{108–112}). Показано, что при осаждении УНТ с использованием в качестве катализатора кластеров ферритина, а в качестве подложки — сапфира на А- и R-гранях сапфира происходит упорядоченное, а на М- и С-гранях — неупорядоченное расположение ОУНТ. Такое поведение связано с различиями в укладке атомов Al на разных гранях. Сапфир — распространенный материал подложек в микроэлектронике, поэтому дальнейшее развитие работ в этом направлении способно привести к созданию новой технологии интегральных схем.

Ориентированное осаждение УНТ происходит и вдоль атомных ступенек вицинальных граней $\alpha-Al_2O_3$.^{108,113} Направленный рост ОУНТ наблюдался также на Y-срезе монокристаллического кварца.¹¹⁴

Меньшее распространение, чем осаждение УНТ на плоских или порошкообразных подложках, получил метод выращивания массивов ориентированных УНТ в матрицах из Al_2O_3 с цилиндрическими порами, расположенными перпендикулярно внешней поверхности. Подавляющее большинство работ, в которых использовался этот метод, посвящено получению МУНТ (см.^{115–118}). Для тех же целей применяют мезопористые силикаты.^{119,120} В то же время при использовании монокристаллов $AlPO_4$,^{121–126} молекулярных сит MCM-41,^{80–82,127–129} и упорядоченных пленок из мезопористого SiO_2 (см.¹³⁰) удается получать ОУНТ. В качестве матриц для выращивания ОУНТ используют цеолиты (см. раздел III.5) и пористый кремний. В матрицах Al_2O_3 с пересекающимися порами синтезируют разветвленные УНТ.¹³¹

Более распространен метод получения «леса» УНТ, описанный в работе². На инертную подложку наносили частицы катализатора нужного размера и определенной плотности, обеспечивая тем самым рост трубок только в одном направ-

лений. Таким путем пиролизом этанола,^{131–135} метана,¹³⁶ этилена⁶⁷ и смесей различных газов были выращены ОУНТ на различных подложках.

Использование фотолитографии, профилирования подложки или иных приемов фигурного нанесения частиц катализатора на подложку позволяет выращивать «столбики», «башни», «бруски», «трубки» и другие структуры из УНТ, расположенных перпендикулярно поверхности. Перспективно выращивание индивидуальных ОУНТ на выделенных с помощью фотолитографии или микропечати участках подложки.^{12, 23, 130, 136}

Удивительным достижением явилось получение структур типа «телеграфных проводов» — субмикрометровых столбиков из Si или SiO₂, вершины которых соединены УНТ.^{2, 12, 136–141} Для синтеза таких структур на вершины столбиков предварительно наносили частицы катализатора. Образование «проводов» объясняли расклевыванием растущих УНТ.

Локальное выращивание УНТ проведено на Si-сферах диаметром 100 (см.^{142–144}) и 150 мм [http://www.elecdesign.com/Articles/Index.Cfm?AD=1&ArticleID=2462].

Пиролитический способ получения УНТ может использоваться для создания двух- или трехмерных структур.^{145–147} Разработан прием, позволяющий получать «таблетки» из параллельно уложенных УНТ и переносить эти «таблетки» на любые подложки (рис. 2).¹⁴⁸

С помощью каталитического пиролиза в принципе можно реализовать процесс, подобный химическому осаждению с инфильтрацией. В частности, предпринимались попытки получить таким путем углерод-углеродные композиты, состоящие из углеродных волокон и УНТ.¹⁴⁹

Выход УНТ определенного типа (ОУНТ или ДУНТ) в процессах пиролитического синтеза может достигать 90–95% (см., например,¹⁵⁰). Однако наиболее значимым достижением могло бы стать описанное выше «клонирование» трубок.⁷⁵

Легирование трубок (азотом, бором и др.), как правило, применяют лишь при получении МУНТ или углеродных нановолокон,^{151, 152} хотя известны примеры легирования азотом ОУНТ,^{52, 153, 154} а также ДУНТ.¹⁵⁵

Синтез УНТ с переменным по длине или диаметру составом достигается изменением условий роста и прежде всего — состава исходных газов. Таким путем были выращены УНТ с

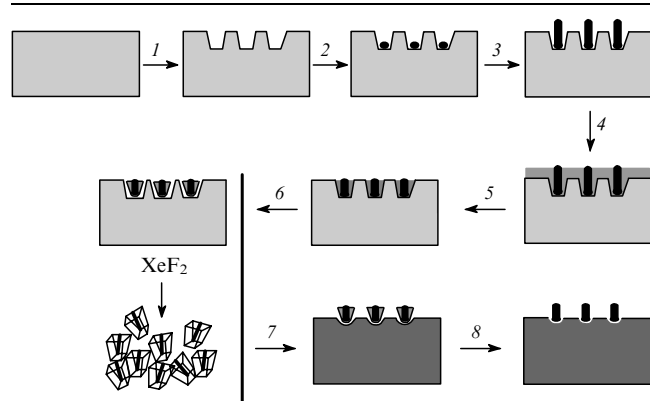


Рис. 2. Последовательность операций получения и укладки «таблеток» с УНТ.

1 — протравливание канавок, 2 — заполнение канавок катализатором, 3 — выращивание УНТ, 4 — заполнение канавок полимером, 5 — шлифовка и полировка внешнего слоя, 6 — извлечение «таблеток», 7 — перемещение «таблеток» на новую подложку, 8 — травление в плазме O₂ для удаления полимера.

одно- и многослойными концентрическими покрытиями, отличающимися по составу.

Пиролитические методы получения композитов, состоящих из керамической матрицы и наполнителей из УНТ, интенсивно разрабатываются во Франции.^{156–166} Синтез УНТ ведут на твердых растворах оксидов или шпинелях. Из твердых растворов и соединений на основе Al₂O₃ или MgO состава Mg_{1-x}M_xO (M = Co, Ni) и Mg_{1-x}M_xAl₂O₄ (M = Fe, Co, Ni; x ≪ 1) в ходе восстановления выделяются частицы Fe, Co или Ni нанометровых размеров, которые и служат катализаторами роста УНТ. При соответствующем подборе концентрации Fe, Co или Ni (величины x) из смеси CH₄–H₂ были получены смеси ОУНТ с т-МУНТ,^{167, 168} ОУНТ с ДУНТ,^{169, 170} ДУНТ,^{159, 160, 171} смеси ДУНТ и трехслойных УНТ.¹⁷² Матрицами могут служить также CaO, Cr₂O₃, La₂O₃ и другие оксиды.

Каталитическим пиролизом смеси CH₄–H₂ удалось также сформировать композитную пленку, содержащую MgO и ОУНТ.¹⁷³ Пиролизом углеводородов на пленке Zr–Fe получен композит, содержащий длинные УНТ, Fe и ZrC.¹⁷⁴ Синтезирован композит из ОУНТ и нанокристаллического Al.¹⁷⁵

По существу любой процесс пиролиза углеводородов или разложения СО на порошкообразных катализаторах может быть модифицирован для получения композитов.

2. Способы активирования процессов пиролиза

Описано несколько путей активирования процессов каталитического пиролиза: термический, плазменный, с помощью горячей нити и лазерный.

Существуют два варианта термического активирования: нагревание подложки (непосредственно или через стенки реактора) и нагревание газообразных углеводородов их частичным сжиганием. Второй вариант предусматривает введение подложки с катализатором в ту или иную зону пламени и используется крайне редко. Нагревание подложки применяют несравненно более часто. Как правило, нагревание проводят через стенки реактора, но описано и резистивное нагревание подложки (использование джоулева тепла) при сохранении стенок реактора холодными.^{176, 177} а также нагревание подложки с помощью токов высокой частоты.^{178, 179} Для уменьшения температуры процесса¹⁸⁰ и скорости газового потока¹⁸¹ используют понижение давления. Пиролиз чистого C₂H₄ при давлении 100 Па позволил, например, создать мостики из ОУНТ и т-МУНТ между электродами из нитрированного Ta.¹⁸²

При пониженном давлении проводят также процессы пиролиза с активированием газовыми разрядами различного вида: дуговым, микроволновым, коронным, тлеющим, высокочастотным (с частотой от нескольких килогерц до нескольких мегагерц и даже десятков мегагерц).⁴¹ Различают две разновидности процесса: с размещением подложки непосредственно в плазменном разряде и вне разряда, когда активированию подвергаются газы, а подложка имеет сравнительно низкую температуру. Пример использования удаленного от подложки источника плазмы описан в работе¹⁸³. Устранение прямого воздействия микроволновой плазмы на подложку способствует повышению скорости роста УНТ.¹⁸⁴

Плазменное активирование позволяет проводить синтез при сравнительно низких температурах подложки. Так, из CH₄ с небольшими добавками O₂ при использовании ВЧ-плазмы МУНТ образуются при температуре подложки 350°C,¹⁸⁵ а из смеси CH₄–H₂ при использовании индуктивно-связанной плазмы — при 200°C.¹⁸⁶ Это может быть связано с тем, что в плазме образуются заряженные частицы, которые меняют механизм химических реакций.

К преимуществам плазменного активирования перед термическим, по мнению авторов работы¹⁸⁷, относятся эффективное разложение исходных углеводородов и возможность четкого регулирования концентрации реакционноспособных частиц, к недостаткам — несколько большая разупорядоченность структуры получаемых продуктов.

Чаще всего плазменное активирование применяют для синтеза МУНТ.^{16, 41, 188–190} В то же время описаны и процессы получения ОУНТ и т-МУНТ. Наиболее распространена плазма микроволнового разряда. Так, на Fe-катализаторе из смеси $C_2H_2-NH_3$ образуются ОУНТ и ДУНТ с плотностью размещения $\sim 10^{12}-10^{13}$ см⁻² (см. работу¹⁹¹), из смеси CH_4-CO_2 — т-МУНТ диаметром 3–20 нм,¹⁹² из смеси CH_4-H_2 получаются ОУНТ или т-МУНТ [http://www.nsti.org/Nanotech2005/Showabstract.html?absno=273], а из смеси $CH_4-NH_3-H_2$ — МУНТ.¹⁹³ Диаметр получаемых МУНТ регулируют путем изменения размера частиц катализатора на подложке, что достигается, в частности, изменением толщины напыляемой пленки металла-катализатора.^{189, 194–197} Описан способ получения «леса» ОУНТ с использованием точечно-дуговой микроволновой¹⁹⁸ или «диффузионной»^{199–201} плазмы.

Интересной особенностью ОУНТ, образовавшихся при пиролизе CH_4 с использованием ВЧ-разряда, является преобладание трубок с полупроводниковым характером проводимости.^{183, 202}

В плазме, генерируемой при электронно-циклотронном резонансе, впервые удалось вырастить ОУНТ или ДУНТ непосредственно на кремниевых подложках без их предварительного окисления.²⁰³

Активирование процесса пиролиза с помощью горячей нити — раскаленной вольфрамовой проволоки, которую нагревают джоулевым теплом до $\sim 2000^\circ C$, — чисто лабораторный метод. Принцип организации процесса прост (рис. 3). Такое активирование может сопровождаться образованием плазмы, если между катодом и вольфрамовой проволокой создать определенную разность потенциалов, что позволяет выращивать ОУНТ. Трубки осаждают на низкоплавкие подложки.^{79, 204–206}

Лазерное активирование может быть трех видов. Направленный лазерный луч способен, во-первых, локально нагревать тот или иной участок подложки (таким образом получали ОУНТ^{207, 208}). Во-вторых, подобрав соответствующую частоту лазерного излучения, можно селективно активировать подвергаемые пиролизу или разложению газы. Наконец, лазерным лучом удастся нагревать диатермические газы, вводя в них вещество, способное селективно поглощать лазерное излучение.²⁰⁹

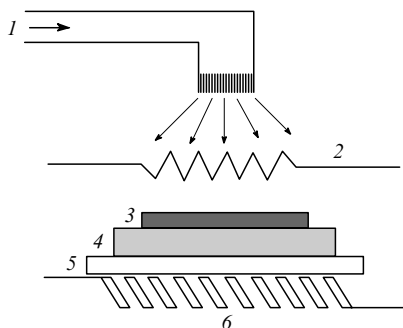


Рис. 3. Схема получения УНТ при активировании горячей нитью. 1 — подача газовой смеси, 2 — горячая вольфрамовая спираль, 3 — катализатор, 4 — катод, 5 — подложка, 6 — нагреватель подложки.

Особенностью пиролитических процессов является то, что в полость УНТ при их росте вовлекаются только частицы активного металла,²¹⁰ а инертный носитель (например, оксид, см. разд. III.5) остается вне трубок. Это обусловлено механизмом действия катализаторов при образовании нанотрубок.

3. Исходные соединения

Набор исходных веществ для получения ОУНТ и т-МУНТ значительно беднее, чем для получения МУНТ и УНВ. Среди углеводородов для этой цели наиболее предпочтителен метан.^{23, 24, 27, 28, 83, 87, 92, 101, 105, 107, 114, 136, 141, 173, 185, 211–254} Этот углеводород термически более стабилен, чем остальные, поэтому при его каталитическом пиролизе образуется меньше примесей аморфного углерода. Разбавление водородом, который является основным газообразным продуктом пиролиза, позволяет даже при относительно высоких температурах подавить процесс некаталитического пиролиза метана.^{74, 106, 142, 143, 156–172, 186, 189, 199–201, 233, 246, 255–262} При плазменном активировании процесса разбавление водородом особенно необходимо; здесь иногда используют смеси, содержащие всего 2–6 об.% CH_4 (см., например,¹⁹⁷). Положительно сказывается и разбавление инертными газами. Практикуется введение в смесь CH_4-H_2 небольших количеств C_2H_4 .^{88, 94, 109}

Кроме метана для синтеза ОУНТ, ДУНТ и т-МУНТ пиролизом применяют неперелетные углеводороды, в частности этилен,^{67, 75, 176, 180, 182, 219, 240, 262–270} ацетилен^{61, 79, 84, 89, 182, 209, 215, 271–299} и пропилен.³⁰⁰ Используют также смеси неперелетных углеводородов с метаном^{31, 64, 301–304} и бензол.^{227, 305}

По величине выхода УНТ и их чистоте циклические углеводороды, в частности циклогексан, нафталин и антрацен, не имеют преимуществ перед метаном.³⁰⁵ Это же относится и к бензолу.

При синтезе УНВ,^{41, 306} МУНТ,^{41, 188, 283, 307, 308} т-МУНТ^{195, 196} и ОУНТ¹⁹¹ в плазме хорошо проявили себя смеси $C_2H_2-NH_3$. Роль NH_3 в процессе получения МУНТ сводится к сохранению поверхности частиц катализатора в активном состоянии за счет удаления аморфного углерода,³⁰⁹ которое связывают с появлением в газах HCN ^{308, 310} или с повышением концентрации атомарного водорода.¹⁹³ Получаемые УНТ содержат до 10 ат.% азота.¹⁸⁸

Пиролиз C_2H_2 отличается от пиролиза других углеводородов тем, что процесс является сильно экзотермическим. Каталитический синтез «леса» из УНТ был проведен с использованием молекулярных пучков C_2H_2 .²⁹⁴ При этом на начальных стадиях, до достижения толщины слоя продукта 50 мкм, образуются преимущественно ОУНТ диаметром ~ 1 нм, а затем растут ОУНТ большего диаметра и ДУНТ.

В последние 3–4 года большое внимание при синтезе УНТ уделяется использованию в качестве исходного вещества этанола. Предполагается, что радикалы ОН удаляют примеси аморфного углерода, поэтому ОУНТ получаются значительно более чистыми, чем при использовании других исходных веществ. В этом направлении активно работают японские исследователи под руководством Маруямы.^{132, 134, 135, 177, 311–320} Подобные синтезы проводятся и другими группами ученых.^{66, 72, 75, 78, 178, 179, 321–327} Обычно используют низкие парциальные давления паров (0.7–1.4 кПа, или 5–10 Торр) и температуру $800^\circ C$. При пиролизе этанола на катализаторе $Fe-Co/SiO_2$ селективно образуются ДУНТ.³²⁶

Введение в газовую фазу радикалов ОН может быть осуществлено также за счет добавок O_2 (см.^{185, 187}) или паров

H_2O .⁶⁷ Можно предположить, что более высокие выход и скорость образования МУНТ при пиролизе CH_4 на оксидном катализаторе, предварительно не подвергавшемся восстановлению, по сравнению с восстановленным катализатором, также связаны с влиянием паров H_2O , которые выделяются при восстановлении оксидов в ходе пиролиза.²⁴⁴

Однослойные УНТ получены из паров метанола³²³ и смесей с $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2$ и $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ar}$.⁷¹ Скорость образования МУНТ из метанола значительно ниже, чем из этанола.³²⁸ Осуществлен синтез ОУНТ в установке с горячей нитью из метанола и 2-пропанола.³²⁹ С низким выходом удалось получить ОУНТ из камфоры³³⁰ и ее аналогов — камфорхинона, норкамфоры, норборнана, камфена, фенхона, — причем благоприятного влияния кислорода на выход и качество трубок не отмечено.³³¹

Проведен матричный синтез ОУНТ с использованием трипропиламина.^{121, 125, 332} Смесь ОУНТ и МУНТ была выделена при пиролизе ацетонитрила.³³³ Описано получение УНТ (часть которых относится к т-МУНТ) из попутных газов нефтедобычи.^{236, 334}

В последнее время активно развиваются методы синтеза УНТ термическим разложением оксида углерода.^{19, 43, 59, 60, 68, 80–82, 127–129, 263, 335–349} Равновесие реакции разложения СО таково, что выход твердого продукта при повышении температуры снижается. Поэтому здесь легче подобрать условия, при которых подавляется образование аморфного углерода. Повышение давления заметно увеличивает выход ОУНТ и делает их более однородными по диаметру.¹²⁸ Отмечено положительное влияние добавок H_2 на скорость образования УНТ,^{69, 71, 335, 342} а при использовании катализатора Co/MgO — уменьшение диаметра трубок при снижении концентрации Co .³⁴² Метод позволяет получать как обычные,^{339–341} так и длинные ОУНТ.³⁴⁴

Предполагается наладить крупномасштабное производство ОУНТ каталитическим разложением СО с помощью упомянутого выше процесса CoMoCAT (рис. 4). Реакцию проводят при 700–950°C и давлении ~0.5 МПа (5 атм). Для устойчивой работы установки необходимо, чтобы степень разложения СО в зоне реакции была небольшой, поэтому предусмотрена его рециркуляция после улавливания образовавшегося CO_2 . Показано, что чем ниже температура про-

цесса, тем меньше средний диаметр образующихся ОУНТ: при 750°C он близок к 0.8 нм, при 850°C — к 1.0 нм, а при 950°C — к 1.2 нм. Селективность катализатора по отношению к ОУНТ (доля ОУНТ в общей массе УНТ) равна 80–90%. Доля полупроводниковых УНТ в общем количестве трубок составляет 57%.

4. Катализаторы

Наибольшей каталитической активностью в процессах пиролизического получения УНТ среди индивидуальных металлов обладают Fe, Co и Ni. Большинство авторов сходится во мнении, что наиболее важное значение при проявлении каталитической активности металлов в процессах пиролиза имеют характеристики систем металл–углерод.

В работе⁴¹ дана сводка катализаторов, применяемых в процессах получения различных нитевидных углеродных наночастиц на носителях, с указанием конкретных литературных источников (более 60), однако лишь три из цитированных в ней работ посвящены синтезу ОУНТ, поэтому в настоящем обзоре приведена новая сводка катализаторов применительно к синтезу ОУНТ, ДУНТ и т-МУНТ.

При получении ОУНТ, ДУНТ и т-МУНТ наиболее часто используются биметаллические катализаторы (имеются в виду активные металлы).³⁵⁰ Они обладают повышенной активностью, селективностью, термической устойчивостью и меньшей склонностью к отравлению. Такие катализаторы позволяют в известных пределах регулировать диаметр и чистоту получаемых УНТ.

К основным металлам-катализаторам — Fe, Co или Ni — часто добавляют соединения молибдена (табл. 1 и 2). Сам молибден, его оксиды и некоторые другие соединения также проявляют каталитические свойства в реакциях пиролиза углеводородов и разложения СО, однако при синтезе УНТ эти свойства либо проявляются слабо, либо морфология получаемых твердых продуктов пиролиза ухудшается. Часто вместо УНТ образуются нетрубчатые формы осадков, УНВ или УНТ большого диаметра. В то же время использование Mo в качестве промотирующей добавки способствует уменьшению диаметра УНТ, росту суммарного выхода твердых продуктов и уменьшению количества примеси УНВ. В частности, предполагается, что добавка Mo в систему Co/MgO приводит к образованию малых кластеров Co при разложении CoMoO_4 ,²⁸⁸ на которых и происходит рост УНТ.

В табл. 1 приведены примеры применения бинарных порошкообразных катализаторов Co–Mo на различных носителях для пиролизического получения ОУНТ, ДУНТ, т-МУНТ и УНВ с помощью термического активирования. К приведенным в табл. 1 данным можно добавить результаты исследования диспропорционирования неразбавленного СО на катализаторе Co–Mo/SiO₂.³³⁶ Показано, что такой катализатор меняет свой химический состав в ходе образования УНТ. Из многочисленных публикаций следует, что бинарные порошкообразные катализаторы на основе Co–Mo позволяют синтезировать ОУНТ из различных углеродсодержащих предшественников, а при изменении условий процесса выделять также ДУНТ, т-МУНТ и УНВ. При пиролизе смесей $\text{CH}_4\text{--H}_2$ наибольший выход достигается при молярном соотношении $\text{Co} : \text{Mo} = 1 : 3$.^{34, 357}

Помимо приведенных в табл. 2 работ следует отметить применение катализатора Fe–Mo/MgO для синтеза ДУНТ из $\text{CH}_4\text{--H}_2$.³⁵⁸

Из табл. 1 и 2 можно увидеть, что наименьшая температура синтеза ОУНТ составляет 680°C (например, из CH_4 при использовании катализатора, состоящего из оксидов Fe и Mo

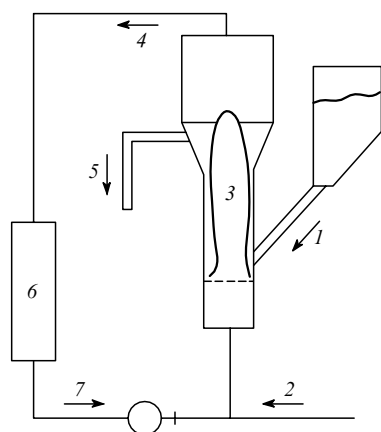


Рис. 4. Принципиальная аппаратурная схема процесса CoMoCAT. 1 — точка для катализатора, 2 — линия подачи свежего СО, 3 — псевдооживленный слой катализатора, 4 — линия вывода реакционных газов, 5 — патрубок для вывода продукта, 6 — ловушка для CO_2 , 7 — линия подачи рециркулируемого СО [http://www.ou.edu/engineering/nanotube/comocat.html].

Таблица 1. Состав и условия применения бинарных порошкообразных катализаторов Co–Mo/носитель (А) при термическом активировании процесса получения УНТ.

А	Co : Mo : А, моль (Co : Mo)	Условия процесса			Продукты	Ссылки
		исходные вещества	T, °C	p, атм		
MgO	(0–5):(5–0):95	CH ₄ (20%)–H ₂	1000	1.0	т-МУНТ, УНВ	34
MgO	5:1:94	CH ₄ (20%)–H ₂	1000	1.0	т-МУНТ, УНВ	32
MgO	2.5:2.5:95.0 ^a	C ₂ H ₂ (10%)–H ₂	800	1.0	ОУНТ	288
MgO	(1:4)	CO (100%)	700	1.0	ОУНТ	351
MgO	(1:(2–30))	CH ₄ (97%)–H ₂	1000	1.0	т-МУНТ	352
MgO	1.0:0.1:20.0	CH ₄ (9%)–Ar	800–850	1.0	ДУНТ	239
SiO ₂	0.5:1.5:98.0 ^a	CO (100%)	750	5.0	ОУНТ	60
SiO ₂	2:4:94	CO (100%)	700	1.0	ОУНТ	59, 337
SiO ₂ (см. ^b)	(1.0:3.5)	CO (100%)	850	1.0	ОУНТ	343
SiO ₂	(2:1)–(1:4)	CO (20 или 50%)–He	700, 800	(1.0)	ОУНТ	337
SiO ₂	~0.5:1.5:98.0 ^a	CO (100%)	700–950	1–10	ОУНТ	43, 345
SBA-16	(1.0:(0.3–1.0))	C ₂ H ₅ OH–Ar (см. ^c)	850	1.0	ОУНТ	66
Zeol или Al ₂ O ₃	(0–5):(5–0):95 ^a	C ₂ H ₂ (9%)–N ₂	700	1.0	т-МУНТ	353
Al ₂ O ₃	1:4:50 ^d	CH ₄ (50%)–Ar	550–850	1.0	МУНТ	244

^a Массовые проценты. ^b Испытаны также катализаторы с добавками Na. ^c Парциальное давление паров этанола 0.0155 атм. ^d Массовое соотношение.

Таблица 2. Состав и условия применения бинарных порошкообразных катализаторов Fe–Mo/носитель (А) при термическом активировании и атмосферном давлении.

А	Fe : Mo : А, моль (Fe : Mo)	Условия процесса		Продукты	Ссылки
		исходные вещества	T, °C		
MgO	10.0:2.5:87.5	CH ₄ –C ₂ H ₄ –H ₂	900	т-МУНТ	31
MgO	(1.0–2.0):(0.05–0.10):13.0	CH ₄ (20%)–H ₂ (N ₂)	1000	ОУНТ	241
MgO	(0.5–2.0):(0.05–0.2):11	C ₂ H ₂ (1–13%)–Ar	850–950	ОУНТ	296
MgO	1.0:0.1:11.0 ^a	C ₂ H ₂ (2%)–Ar	800–950	ОУНТ	287
MgO	1.0:0.1:12.0 ^a	C ₆ H ₁₄ –Ar	900	ДУНТ	354
Al ₂ O ₃	9:1:90	C ₂ H ₄ (0.06%)–Ar–H ₂ (0.03%)	850	ОУНТ + ДУНТ	263
Al ₂ O ₃	1.00:0.16:10.00	CH ₄	900	т-МУНТ ^b	355
Al ₂ O ₃	1.00:0.16:10.00	CH ₄ (50%)–H ₂	950	ОУНТ ^b	355
Al ₂ O ₃	1.00:0.17:10.00	CH ₄ (60%)–H ₂ (см. ^c)	700–900	ОУНТ	181
Al ₂ O ₃	1.00:0.25:10.00	CH ₄ (20%)–H ₂	1000	ОУНТ	356
Al ₂ O ₃	1.0:0.1:13.0	CH ₄ (17%)–Ar	950	ОУНТ + ДУНТ	232
Al ₂ O ₃	(5:1) ^a	CH ₄ (10%)–Ar	680–900	ОУНТ	220
Al ₂ O ₃	1.00:0.17:16.00	CH ₄	900	ОУНТ	213
Al ₂ O ₃	1.00:0.16:16.00	CH ₄	850–1000	ОУНТ	215
Al ₂ O ₃	(6:1)	CH ₄ (2.2–35.2%)–Ar (см. ^d)	680–850	ОУНТ	223
Al ₂ O ₃	9:1:90	CO (1.18 атм)	700–850	ОУНТ (+ ДУНТ)	263
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	1.0:0.17:(16.00 + 16.00)	CH ₄	900	ОУНТ	213

^a Массовое соотношение. ^b В зависимости от условий синтеза катализатора можно получать также МУНТ и УНВ. ^c Общее давление 0.13 атм. ^d Общее давление 0.79 атм.

на Al₂O₃ при массовом соотношении Fe : Mo = 5 : 1 (см. ²²⁰)),[‡] однако чаще такие трубки получают при температурах не ниже 800°C.

При пиролизическом получении УНТ используют также Fe–Co-, Fe–Ni- и Co–Ni-катализаторы на различных носителях (табл. 3). Помимо указанных в табл. 3 изучены катализаторы Fe–Co/MgO (получение ДУНТ пиролизом CH₄),²⁴⁵ Fe–Co/Zeol (ОУНТ, C₂H₂),²⁷⁸ Fe–Co/SiO₂ (ДУНТ, C₂H₅OH),³²⁶ Описано также применение композиции Ni–Mo.³⁶¹

[‡] Оксиды Fe в этих условиях неактивны, но могут быть активированы путем предварительного восстановления смесью He–H₂ (10%).

При создании биметаллических катализаторов на основе Fe, Co или Ni помимо Mo применяют также добавки платиновых металлов, например Ru,²¹³ Pt,^{71, 317} соединений вольфрама,^{280, 345} ванадия,³⁵³ хрома²⁸⁰ и марганца.²⁸⁰ Найдено, что катализатор Co–Mo более эффективен, чем Co–Pt,³¹⁷ а катализатор Co–Ni более эффективен, чем Co–V, Co–Cr и Co–Mn.²⁸⁰

В работе³⁵⁹ испытана серия катализаторов на основе железа с различными добавками: Fe–Cr/Al₂O₃, Fe–Ni/Al₂O₃, Fe–Ru/Al₂O₃, Fe–Cr/Cr₂O₃, Fe–Co–Ni/Cr₂O₃, Fe–Co–Ni/MgO и Fe–Co–Ni/MgAl₂O₄.

Помимо бинарных порошкообразных катализаторов на основе Fe, Co или Ni применяют и более сложные катализаторы, а также бинарные катализаторы, нанесенные на подложки (табл. 4). Описано получение УНТ из CO на Co–Mo-

Таблица 3. Состав и условия применения бинарных порошкообразных катализаторов $M-M'/A$ ($M, M' = \text{Fe, Co или Ni}$; A — носитель).

$M-M'/A$	$M:M':A$, моль ($M:M'$)	Условия процесса			Способ активирования	Продукты	Ссылки
		исходные вещества	T , °C	p , атм			
Fe—Co/Zeol (или Al_2O_3)	(0–5):(5–0):95 ^a	C_2H_2 (9%)— N_2	700	1.0	Термический	т-МУНТ, МУНТ	353
Fe—Co/ MgAl_2O_4	6.5:3.5:90.0 ^b	CH_4 (18%)— H_2	700–1070	1.0	»	т-МУНТ, УНВ	359
Fe—Co/ MgAl_2O_4	(0–0.1):(0.1–0):0.9	CH_4 (18%)— H_2	1070	1.0	»	ОУНТ, ДУНТ	170
Fe—Co/ MgAl_2O_4	80 ^c	CH_4 — H_2	1070	1.0	»	ОУНТ, т-МУНТ	167
Fe—Co/ Al_2O_3 (см. ^d)	2.5:2.5:95.0 ^a	C_2H_4 (27%)— N_2	1080	1.0	»	ОУНТ	264
Fe—Co/Zeol	2.5:2.5:95.0 ^a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ —Ar	700–800	$6.6 \cdot 10^{-3}$	»	ОУНТ	311
Fe—Co/Zeol	2.5:2.5:95.0 ^a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	850	$1.3 \cdot 10^{-4}$	Плазменный	ОУНТ	177
Fe—Co/Zeol	2.5:2.5:95.0 ^a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	800	0.013	Термический	ОУНТ	313
Fe—Co/Zeol	2.5:2.5:95.0 ^a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ —Ar	800	$6.6 \cdot 10^{-3}$	»	ОУНТ	316
Fe—Co/Zeol	2.5:2.5:95.0 ^a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ —Ar— H_2	800	$6.6 \cdot 10^{-3}$	»	ОУНТ	315
Fe—Co/Zeol	2.5:2.5:95.0 ^a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ —Ar	900–1000	1.0	»	ОУНТ	178, 179
Fe—Co/Zeol	2.5:2.5:95.0 ^a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	900	0.05–0.08	Горячая нить	ОУНТ	360
Fe—Co/ MgO	(10–0):(0–10) ^c	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH	450–950	$(6.6–13.1) \cdot 10^{-3}$	Термический	ОУНТ	323
Fe—Co/Zeol	(1:1)	C_2H_2 (0.4–1.6%)—Ar	900	1.0	»	ДУНТ	280
Fe—Ni/ MgAl_2O_4	6.5:3.5:90.0 ^b	CH_4 (18%)— H_2	700–1070	1.0	»	т-МУНТ, УНВ	359
Fe—Ni/ MgAl_2O_4	80 ^c	CH_4 (18%)— H_2	1070	1.0	»	ОУНТ, т-МУНТ	167
Co—Ni/ MgAl_2O_4	80 ^c	CH_4 (18%)— H_2	1070	1.0	»	ОУНТ, т-МУНТ	167
Co—Ni/ SiO_2 (Al_2O_3)	(1:1)	CH_4	1000	1.25	»	ОУНТ	23

^a Массовые проценты. ^b Отношение Fe:Co:Mg или Fe:Ni:Mg. ^c Приведено содержание MgAl_2O_4 в молях. ^d Хорошо проявил себя также катализатор Fe—Co—Ni/ Al_2O_3 . ^e Содержание MgO около 97 мас.%; использовали также подложки из Si и SiO_2 .

Таблица 4. Состав и условия применения многослойных катализаторов, напыленных на плоские или фигурные подложки, при термическом активировании пиролиза (первым указан верхний слой, последним — нижний).

$M-M'-M''$ или $M-M'$	Толщина слоев M, M' и M'' , нм	Условия процесса				Продукты	Ссылки
		подложка	исходные вещества	T , °C	p , атм		
Mo—Fe—Al	0.2, 1.0, 10	Si	C_2H_2 (0.3%)— Ar (83.0%)— H_2 (16.7%)	600–1100	1.0	ОУНТ, ДУНТ	282
Mo—Fe—Al	0.2, 1.0, 10	Si	C_2H_2	1000	$(0.7–2.7) \cdot 10^{-3}$	ОУНТ	289
Mo—Fe—Al	0.2, 1.0, 10	Si	C_2H_2	700–1000	$2.5 \cdot 10^{-3}$	ОУНТ	290
Mo—Fe—Al	0.2, 1.0, 10	Si	C_2H_2 — H_2 —Ar	535–900	1.0	т-МУНТ	298
Mo—Fe—Al	2, 1, 20	См. ^a	CH_4 —Ar	950	1.0	ОУНТ, т-МУНТ, МУНТ	237
Mo—Fe—Al	(0–0.2), (0–0.2), 10 ^b	Si	C_2H_2	730	1.0	т-МУНТ	362
(Fe, Ni, Co)—Al	(1–10), (10–1) ^d	Стекло	CO (6%)— H_2	550	1.0	т-МУНТ	363, 364
Ni—Al	1, (2–10)	SiO_2/Si	CH_4	800	0.13	ОУНТ	365
Co—Pt	2, 10	SiO_2/Si	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4.7%)—Ar	Не указана	$2.6 \cdot 10^{-3}$	ОУНТ	321

^a Испытано влияние на процесс 15 подложек разного состава. ^b Лучшие свойства при суммарной толщине слоя 0.5–2.0 нм проявил состав $\text{Mo}_{0.06}\text{Fe}_{0.94}$. ^c Проводилось одновременное напыление. ^d Приведены пределы варьирования толщины слоев.

пленках, напыленных на кварц,³⁴⁴ на пленках Al_2O_3 (толщина 0.7 нм)—Fe (0.5 нм)— Al_2O_3 (5.0 нм), напыленных на кремний, при плазменном активировании процесса пиролиза.^{198, 348}

Следует также упомянуть работы группы японских исследователей по пиролизу углеводородов на напыленных Fe-катализаторах.^{366–368} Ими, в частности, показано, что диаметр УНТ можно регулировать, изменяя толщину напыленной пленки катализатора.

В ряде случаев для нанесения катализаторов на подложки используют не напыление, а более простые методы — погружение подложек в растворы или суспензии, химическое осаждение из газовой фазы и др. Примеры синтезов УНТ на таких катализаторах даны в табл. 5.

В работе³⁷¹ предложен двухстадийный механизм действия биметаллических катализаторов при образовании ОУНТ. Роль второго металла, в частности Mo, может состоять в промотировании образования промежуточного соединения, из которого далее формируются УНТ. Этот промотор может быть пространственно разделен с основным металлом, на котором образуются УНТ. Например, для заметного повышения выхода УНТ в работах^{28, 29, 249, 372} был использован «кондиционирующий» катализатор, или «предкатализатор», который помещали первым на пути подвергаемых пиролизу газов. Установлено, что «предкатализатор» способствует образованию из CH_4 небольшого количества C_6H_6 .

Таблица 5. Состав и условия применения катализаторов, нанесенных на подложки методами химического осаждения из газовой фазы или из растворов и взвесей, при термическом активировании пиролиза.

М – М'	Условия процесса				Ссылки
	подложка	исходные вещества	T , °C	p , атм	
Co–Mo	Si или SiO ₂	C ₂ H ₅ OH	600–850	$1.3 \cdot 10^{-2}$, $2.6 \cdot 10^{-2}$	312, 314, 320
Co–Mo ^a	SiO ₂	C ₂ H ₅ OH	800	$0.9 \cdot 10^{-2}$	132
Co–Mo	SiO ₂	C ₂ H ₅ OH	800	$1.3 \cdot 10^{-2}$	134, 135
Co–Mo ^b	SiO ₂	C ₂ H ₅ OH	800	Не указано	317
Co–Mo	SiO ₂	C ₂ H ₅ OH	800	$1.3 \cdot 10^{-2}$	133
Co–Mo	SiO ₂	C ₂ H ₅ OH	800	$1.3 \cdot 10^{-2}$	318
Fe–Mo–Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Si	CH ₄	900, 1000	1.0	24, 212, 214, 369 ^d
Fe–Mo–Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Si	CH ₄ –H ₂	900	1.0	142
Fe–Mo ^c	Si или SiO ₂	CH ₄	900	1.0	218
Fe–Mo	SiO ₂ /Si	CO (80%)–H ₂	900	1.0	98, 99
Fe–Mo	Al ₂ O ₃ /Si	CH ₄	900	1.0	370
Fe–Mo	Al ₂ O ₃ /Si	CH ₄	900	1.0	107
Fe–Mo–Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Si	CH ₄ –H ₂	950	1.0	230
Fe–Mo	SiO ₂ /Si ^e	CO–H ₂	950	1.0	339
Fe–Mo	Si ₃ N ₄ (см. ^f)	CH ₄ (50%)–H ₂	950	1.1	257
Fe–Mo–MgO	SiO ₂	CH ₄ –H ₂	950	1.0	173
Fe–Mo–Al ₂ O ₃	Cr/Au/SiO ₂ /Si	CH ₄ –H ₂	900	1.0	65

^a Толщина слоя на подложке 1–2 нм. ^b Нанесены частицы размером 10 ± 1 нм. ^c Использовался также промотирующий катализатор, нанесенный в виде порошка. ^d В работе³⁶⁹ осаждение вели на остриях Si. ^e Испытаны также подложки из Al₂O₃ и MgO. ^f Подложку подвергали гидрофиллизации в плазме O₂.

5. Носители катализаторов и подложки

В порошкообразной композиции инертный носитель разделяет частицы активного металла, предотвращая их агрегирование. На предварительных стадиях приготовления композиции носитель за счет образования твердых растворов способствует более равномерному распределению предшественников катализатора. Поэтому выбору носителя и определению состава композиции придается большое значение. Описан комбинаторный метод определения состава катализаторов для синтеза МУНТ,^{373, 374} т-МУНТ³⁷⁴ и ОУНТ.³⁷⁵

На большом числе примеров прослежена связь диаметра образующихся УНТ с диаметром частиц катализатора; установлена близость этих диаметров.^{79, 277, 322} Например, в

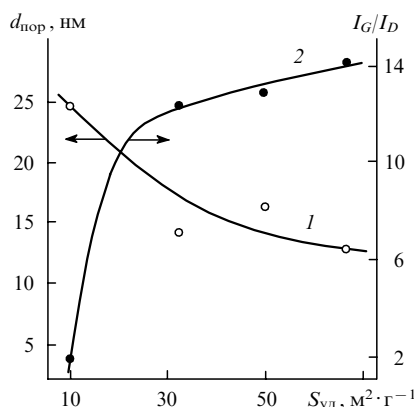


Рис. 5. Влияние удельной поверхности порошка MgO, полученного различными способами, на средний размер пор порошка (1) и отношение интенсивностей G- и D-мод (2) в спектрах КР полученных ОУНТ. Точки — экспериментальные данные.

работе³¹⁹ утверждается, что размер частиц металла должен быть ограничен 3 нм. В то же время показано, что на однородных частицах Ni диаметром 4.7 ± 1.4 нм растут ОУНТ диаметром 1.45 ± 0.50 нм,^{76, 77} на частицах Fe диаметром 1.7 ± 0.6 нм — трубки диаметром 1.3 ± 0.4 нм,^{78, 377} а на частицах Fe диаметром ~ 5 –14 нм — УНТ диаметром 1–2 нм.²⁶⁰ Полного согласования экспериментальных данных друг с другом пока не проведено. По данным работы³⁶⁷, отношение диаметров частицы катализатора и ОУНТ близко к 1.6, однако в работе³⁷⁸ при получении МУНТ (диаметр 27–57 нм) наблюдалось заметно меньшее отношение диаметров — 1.2–1.4.

Испытание различных порошкообразных носителей катализаторов показало, что MgO превосходит SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CaO и др. по устойчивости и достигаемому выходу ОУНТ.²²⁷ При определенном размере мезопор порошкообразного MgO ($d = 12$ –16 нм) величина удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков связана с чистотой ОУНТ, о чем говорит изменение соотношения интенсивности G- и D-мод в спектрах КР трубок (рис. 5). В то же время однозначной связи величины $S_{уд}$ носителя с характеристиками УНТ нет: при диаметре пор SiO₂-носителя, равном 7.2 нм, даже если $S_{уд}$ носителя сравнительно велика ($446 M^2 \cdot g^{-1}$), образования ОУНТ и т-МУНТ вообще не происходит (табл. 6).

Таблица 6. Свойства носителей катализаторов и получаемых продуктов пиролиза смеси CH₄–Ar при 850°C (воспроизводится с разрешения Королевского химического общества).

Материал	$S_{уд}$, $M^2 \cdot g^{-1}$	$d_{пор}$, нм	Пик РДМ ^a	I_G/I_D
SiO ₂	446	7.2	Нет	—
CaO	4.8	38	»	—
ZrO ₂	102	22	»	—
Al ₂ O ₃	155	15	Есть	2.3

^a РДМ — радиальная дыхательная мода, характеризующая наличие ОУНТ.

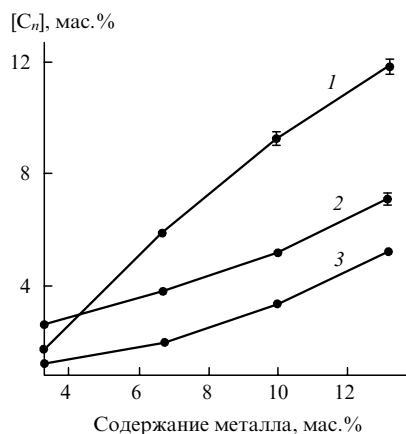


Рис. 6. Влияние содержания переходных металлов в порошкообразном катализаторе на выход углерода в осадок.¹⁵⁶
1 — Fe, 2 — Co, 3 — Ni.
(Воспроизводится с разрешения проф. Рао и Общества исследования материалов (Materials Research Society).)

Увеличение содержания активного металла в катализаторе вызывает увеличение выхода осадка (рис. 6),¹⁵⁶ но приводит к ухудшению качества УНТ, о чем говорит величина $S_{уд}$ углеродного продукта (рис. 7).¹⁵⁶

Химический состав поверхности подложки при использовании напыленных катализаторов влияет на процесс образования УНТ. Так, на гидрированных кремниевых подложках образование зародышей трубок протекает легче, чем на окисленных или обработанных гидроксидом тетраметиламмония.²⁰⁵ Не меньшее влияние оказывает буферный слой (Al_2O_3 , TiO_2 и др.) между подложкой (Si) и активным металлом (Fe), поскольку такой слой может определять химический состав катализатора.^{379, 380} Например, в одинаковых условиях железо на слое Al_2O_3 находится в форме FeO и катализирует образование ОУНТ, ДУНТ и т-МУНТ, в то время как на слоях TiN и TiO_2 оно присутствует в виде металла и вызывает рост толстых МУНТ с числом слоев более 20.^{379, 380}

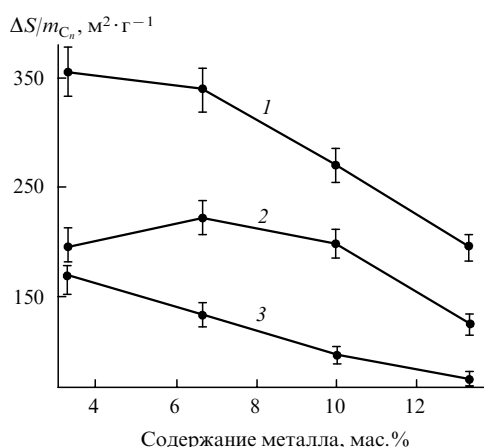


Рис. 7. Влияние содержания переходных металлов в порошкообразном катализаторе на качество получаемых УНТ (отношение удельной поверхности осадка углерода к массе осадка).¹⁵⁶
1 — Co, 2 — Ni, 3 — Fe.
(Воспроизводится с разрешения проф. Рао и Общества исследования материалов (Materials Research Society).)

Таблица 7. Характеристики УНТ, полученных на катализаторе Mo(толщина 2 нм) — Fe(1 нм) — Al(20 нм) (воспроизводится с разрешения Издательства Э Elsevier).

Подложка	I_G/I_D	Диаметры ОУНТ, нм	Диаметры МУНТ, нм
Нанесенный Al_2O_3	16.0	1.5–3.5	—
SiC	6.0	1.4–2.2	~ 9
Si(001)	4.1	1.3–3.75	5.4–20
Кварц	4.1	1.5–2.4	5.0–13.6
Сапфир	3.2	1.7–2.7	9.0–24
Si/SiO ₂	1.7	1.2–4.3	7.5–18
MgO	1.4	2.3–4.3	11.0–27.7
Пористый Si	1.4	≤ 5.0	5.6–7.4
Аэрогель (80%)	1.4	—	5.9–15.7
Аэрогель (50%)	1.2	—	7.1–19.9
Аэрогель (30%)	1.1	—	9.4–20.8
Плавленый SiO ₂	1.1	—	5.5–12.5
Протравленный Si(001)	1.0	—	6.3–10.4
Плазменный SiO ₂	1.0	—	5.6–25.9
Si/Si	0.99	—	6.1–22.4

Для получения т-МУНТ диаметром менее 10 нм на металлических электродах было рекомендовано напылять между металлом электрода и частицами катализатора кремниевую прослойку.³⁸¹

Изменение состава и толщины напыленных слоев позволяет регулировать плотность УНТ на подложке.³⁸² О сильном влиянии подложки на морфологию и качество получаемых УНТ свидетельствуют результаты систематического исследования²³⁷ (табл. 7).

Авторы работ^{237, 383} связывают различное действие подложек на рост УНТ с разной шероховатостью поверхности подложки. Шероховатость влияет на величину $S_{уд}$, плотность дефектов и, как следствие, на размеры частиц катализатора. Считается, что наиболее предпочтительны шероховатые подложки. При использовании порошкообразных катализаторов, по утверждениям авторов работы²³⁸, важную роль играет взаимодействие металла с носителем.

При каталитическом пиролизе углеводородов в условиях плазменного активирования подложка может стать источником радикалов, т. е. принимать участие в химических реакциях, а также расплываться с переносом материала подложки на поверхность УНВ.⁴¹

Для получения ОУНТ малого диаметра (0.4–0.5 нм) используют молекулярное сито $AlPO_4-5$.³⁸⁴ Размер пор в Со-замещенном молекулярном сите MCM-41 и, как следствие, диаметр ОУНТ можно регулировать, изменяя состав жидких матриц при синтезе сита.⁸¹

В работе²⁵¹ для синтеза ОУНТ была использована необычная подложка — однородные микросферы SiO_2 диаметром от 300 до 700 нм. При нанесении на эти сферы частиц Fe (использовали пропитку сфер раствором $FeCl_3$) и последующем пиролизе CH_4 при 900°C были получены ОУНТ, покрывающие сферы в виде «птичьих лап».

6. Методы получения катализаторов

При получении катализаторов для синтеза ОУНТ, ДУНТ и т-МУНТ необходимо добиться, чтобы размер частиц активной фазы не превышал 3–5 нм.^{76–79, 319, 377, 385} Методы формирования таких катализаторов несколько менее разнообразны, чем катализаторов для синтеза обычных МУНТ и УНВ. Для получения порошкообразных катализаторов применяют соосаждение гидроксидов, пропитку (импрегнирование) мелкодисперсных или мезопористых носителей растворами солей металлов с последующим разложением солей и

восстановлением металлов водородом, восстановление металлатов, метод «мокрого сжигания», золь – гель-процесс. Реже используют ионный обмен.^{272, 386}

Соосаждение применяли, в частности, при синтезе катализаторов, нанесенных на MgO ²²⁸ и Al_2O_3 .³³⁴

Растворами солей металлов пропитывали цеолиты^{84, 177, 178, 267, 271, 272, 311, 316, 353, 360} (в том числе термически устойчивый Ti-содержащий цеолит TS-1 (см.²⁸⁰)), молекулярные сита MCM-41,^{80, 127, 128, 387} MgO ,^{227, 228, 231, 256, 288, 323, 354} силикагель,^{59, 60, 63, 264, 337, 343} порошкообразный и вспененный Al_2O_3 ,^{19, 23, 24, 30, 223, 232, 263, 264, 353} $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$,³³³ порошки различного состава.²²⁷ Для получения катализаторов использовали гидролиз тетраэтилоортосиликата в присутствии наночастиц Al_2O_3 с последующей пропиткой.²¹³ Аэрогель Al_2O_3 , пропитанный солями Fe и Mo, хорошо проявил себя при получении ОУНТ из монооксида углерода.³⁴⁰ Обычно пропитку проводят в условиях УЗ-активирования. Для пропитки можно использовать также расплавы солей.⁶³ Пропитка сочетается с термическим разложением и восстановлением металлов.

Реализовано восстановление твердых растворов $\text{M}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Fe-Co}, \text{Fe-Ni}$),^{158, 159, 169, 358} $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ (см.^{159, 388, 389}) и $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$,^{159, 168, 216, 390} $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$,^{159, 162, 255, 391, 392} а также твердых растворов Co в MCM-41,^{80, 81, 127, 128, 388, 393 – 395} соединений FeLaO_3 ,³⁹⁶ NiLa_2O_4 .^{397, 398} Установлена линейная корреляция диаметра частиц Fe, образующихся при восстановлении $\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{1.7}\text{O}_3$, и удельной поверхности катализатора.³⁹¹ Восстановление твердых растворов может происходить и непосредственно при пиролизе.³⁹⁹

Метод «мокрого сжигания» состоит в получении гомогенного водного раствора нитратов металлов и органического восстановителя, быстром нагревании этого раствора (открытую емкость с раствором помещают в нагретую печь), выпаривании воды и самопроизвольном возгорании остатка.⁴⁰⁰ Так, при взаимодействии нитратов Fe и Mg с лимонной кислотой образуется высокопроизводительный катализатор синтеза т-МУНТ — Fe–Mo/MgO (в исходную смесь вводили также соли Mo).³¹ Описан синтез катализатора Co/MgO с использованием мочевины²¹⁶ и лимонной кислоты.^{342, 401} Этим методом осуществлен также синтез катализаторов Ni/MgO (см.^{402–404}), Co–Mo/MgO (с помощью лимонной кислоты),³⁵² Fe–Mo/ Al_2O_3 (с помощью полиэтиленгликоля (ПЭГ)),³⁵⁶ Fe–Mo/MgO (см.²⁴¹) и Fe–Co/MgO (с помощью мочевины).^{169, 170}

Качество и выход УНТ на катализаторах, полученных таким путем, во многом определяются характером обработки продукта сжигания. При избытке восстановителя катализатор содержит примесь сажи, которую удаляют отжигом на воздухе. В случае получения Co/MgO отжиг продукта взаимодействия смеси нитратов Co и Mg с органическим восстановителем ведет к образованию твердого раствора $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, который с трудом восстанавливается в среде H_2 или CO (особенно при малом содержании Co) и неэффективен для синтеза МУНТ из CO.³⁴² Значительно более эффективный катализатор получен при предварительном восстановлении необожженного первичного продукта в H_2 . Однако именно из $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ образуются частицы Co, необходимые для получения ОУНТ.²⁸⁸

Золь-гель-методом получены активные биметаллические катализаторы на основе алюмогеля.^{215, 233, 340, 355}

На плоские или фигурные подложки катализаторы наносят напылением (например, магнетронным), осаждением аэрозолей, «капельным» методом, центрифугированием жидких составов с последующей термической обработкой (сушкой, прокаливанием, восстановлением), пневматическим распылением растворов или суспензий,²⁵⁸ методом

микрочасти. Используют также метод погружения подложки в раствор с последующим ее вытягиванием с определенной скоростью^{133, 318} (например, $4 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$). Этот метод пригоден и для нанесения катализатора на волокна или проволоку.

«Капельный» метод очень прост,⁷⁴ однако он применим лишь для лабораторных синтезов. Центрифугирование более производительно и используется, например, для массового производства кантилеров с УНТ³⁶⁹ и для выращивания больших массивов УНТ.¹⁴² В наносимый состав иногда вводят частицы Al_2O_3 (см.¹⁴²) или раствор полисилоксана.²⁶⁰ Метод позволяет получать однородные по размеру частицы Fe_2O_3 , используемые для получения ОУНТ диаметром около 1 нм.⁴⁰⁵

Оригинальная разновидность метода центрифугирования использована в работе²²⁸. Авторы наносили гомогенизированный спиртовой раствор нитратов Mg и Fe и ПЭГ на подложку при скорости ее вращения 3500 мин^{-1} и после испарения этанола помещали подложку в печь, нагретую до 600°C .

В методе погружения в исходный раствор часто вводят блочный сополимер.¹⁷³ Обычно используют разбавленные (0.01 мас.%) спиртовые растворы нитратов металлов.^{133, 134} Так, в работе²⁶⁸ применяли раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ в 2-пропанол. Описано погружение подложки на определенное время в водный раствор FeCl_3 , куда предварительно вводили $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.³⁰³

Частицы катализатора нанометрового размера можно получить методом термического разложения солей. Такие частицы хранят в органических растворителях и наносят методом центрифугирования.²⁸⁶ Монодисперсные частицы Fe–Mo диаметром 3–14 нм образуются при термическом разложении карбониллов этих металлов в среде длинноцепочечных карбоновых кислот или аминов.³⁷⁰ Частицы Fe различного диаметра были синтезированы термическим разложением растворов $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в диоктиловом эфире в присутствии олеиновой, лауриловой или октановой кислоты.²¹⁹ Хорошим предшественником Ni-катализатора является формиат никеля, при термическом разложении которого образуются однородные наночастицы никеля.^{222, 406} Катализатор из частиц Fe получали плазменной обработкой $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3$, нанесенного на подложку центрифугированием.⁴⁰⁷ Особо следует выделить методики, основанные на термическом разложении соединений, содержащих кластеры металлов, например $[\text{H}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\text{C}[\text{H}_4\text{Mo}_{72} \cdot \text{Fe}_{30}(\text{CH}_3\text{COO})_{15}\text{O}_{254}(\text{H}_2\text{O})_{98}] \cdot 60 \text{ H}_2\text{O}$ (содержит 84 атома Mo и 30 атомов Fe), $\text{Na}_2[\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}^{\text{VI}})_5\}_{12}(\text{Mo}_6^{\text{VI}}\text{Fe}_{24}^{\text{III}})(\text{CH}_3\text{COO})_{20}\text{O}_{258}(\text{H}_2\text{O})_{84}] \cdot 150 \text{ H}_2\text{O}$ (78 Mo + 24 Fe), $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{30}] \cdot 150 \text{ H}_2\text{O}$ (72 Mo + 30 Fe) и подобные им [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/stp_35_liu.pdf].

Прием, включающий соосаждение солей двух металлов при медленном выпаривании и их термическое разложение, был использован в работе²⁵⁵.

Метод обратных мицелл^{304, 408 – 410} обычно сочетают с нанесением коллоидного раствора путем погружения, центрифугирования или пневматического распыления.

Для нанесения на подложку очень маленьких (1–2 нм) и одинаковых по размеру индивидуальных частиц катализатора можно использовать ферритин, апоферритин^{2, 114, 226, 411 – 413} и подобные ферритину белки⁴¹⁴ или дендримеры.³⁰²

Тонкие пленки металла, напыленные на плоские подложки, при отжиге в инертной среде превращаются в островки или нанометровые частицы. Напыление проводят с помощью магнетронов,^{194, 195} электронного или ионного луча,²⁸² лазерной абляции мишени.³¹⁷ Обычно толщина напыляемой пленки не превышает нескольких атомных

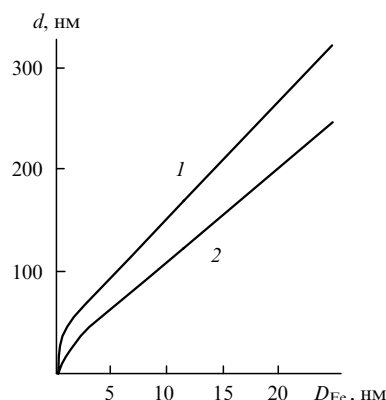


Рис. 8. Зависимости среднего диаметра образующихся при отжиге пленки островков (кривая 1) и среднего диаметра выращенных на островках нитевидных углеродных частиц (2) от первоначальной толщины напыленной пленки Fe (D_{Fe}) (по данным ⁴¹⁶).

монослоев, например, соответствует $5 \cdot 10^{15}$ атомов на 1 см^2 (см. работу ⁹²). Согласно данным ¹⁴⁰, при напылении и отжиге пленки Со-катализатора толщиной $0.5\text{--}1.0 \text{ нм}$ образуются частицы кобальта размером $3\text{--}7 \text{ нм}$, обеспечивающие рост плотного «леса» ОУНТ. Весьма показательны результаты, полученные при плазменном активировании процесса пиролиза смеси NH_3 с C_2H_2 (см. ⁴¹⁵) (рис. 8 (см. ⁴¹⁶)). В одних и тех же условиях пиролиза образуются не только различные по диаметру, но и различающиеся по морфологии продукты: ОУНТ, ДУНТ, т-МУНТ, МУНТ и, наконец, УНВ.

При получении МУНТ было обнаружено, что на одном островке катализатора может вырасти несколько (до 7–8) трубок, причем диаметр трубок значительно (в 2–3 раза) меньше диаметра островков.⁴¹⁷ При этом чем меньше диаметр островков, тем меньше число трубок на нем вырастает, поэтому для т-МУНТ найденная закономерность может не сохраняться.

Разработан прием, позволяющий при малом числе экспериментов определять оптимальную толщину слоистой пленки.³⁶² Предложены комбинаторные методы определения и оптимизации условий осаждения.^{319, 418, 419} Термодинамические условия перехода пленок (толщиной 5, 10 и 20 нм) в частицы рассмотрены в работе ¹⁸⁹. Согласно термодинамическим расчетам, в случае Ni радиус образующейся частицы превышает толщину напыленной пленки в 1.5 раза.⁴²⁰

Напыление может проводиться через маски, обеспечивая рост УНТ на определенных участках подложки и организацию их в виде тех или иных структур (см., например, работы ^{2, 136, 291}). Своеобразными масками для получения индивидуальных ОУНТ или их сростков могут служить упорядоченные массивы микросфер SiO_2 .³⁴¹ Можно использовать также сферы из полимеров диаметром от 1 до 125 мкм.^{421, 422}

Предшественниками катализаторов могут служить металлоорганические полимеры, наносимые на подложку в виде тонкой пленки. В частности, для синтеза ОУНТ использовали полиферроценилсилановый блочный сополимер.⁴²³

Особый интерес представляет получение УНТ на катализаторах, нанесенных методом микропечати (рис. 9). Для микропечати обычно используют полиметилсилоксановые штампы.^{87, 137, 372} Метод довольно прост и гибок; он позволяет получать значительное число копий на сравнительно больших (более 1 см^2) площадях с разрешающей способностью от менее 100 нм до более 1 мкм. Для нанесения катализатора применяют «чернила» — спиртовые (этанол, изопропиловый спирт) растворы нитратов металлов, например $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ с частицами Al_2O_3 или SiO_2 и добавками

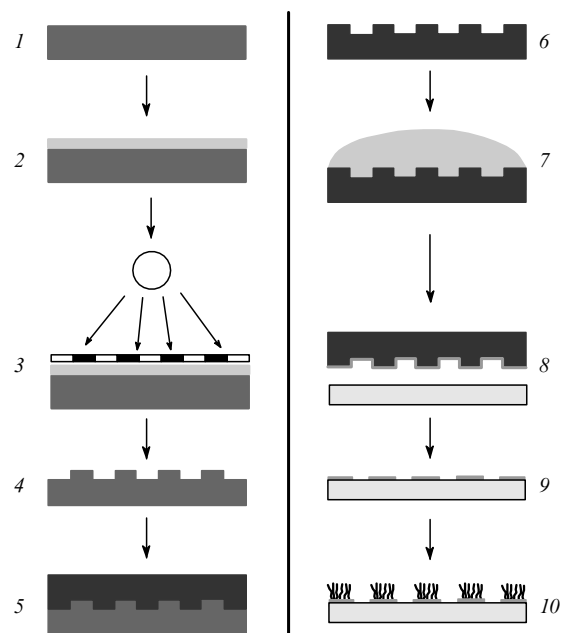


Рис. 9. Последовательность получения штампов, микропечати и выращивания УНТ.

1 — подложка, 2 — подложка с резистом, 3 — экспозиция с использованием маски, 4 — протравленная структура, 5 — заполнение эластомером, 6 — эластомерный штамп, 7 — заполнение штампа «чернилами», 8 — микропечать на новую подложку, 9 — нанесенный рисунок, 10 — выращивание УНТ.

MoO_2Cl_2 или $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$.^{87, 137, 372} (Дополнительную информацию можно найти также в работах ^{23, 99, 130, 138, 230, 257, 275, 373, 375, 424, 425}.) Изменение концентрации наносимого раствора и температуры пиролиза позволяет регулировать диаметр УНТ.²⁷⁵ Для синтеза т-МУНТ был использован также гелеобразный катализатор.⁴²⁶

В работе ³⁷⁷ описан метод нанесения наночастиц Fe одинакового размера ($1.7 \pm 0.6 \text{ нм}$) на поверхность подложки с точностью позиционирования $\pm 5 \text{ нм}$. В качестве предшественника катализатора использовали металлоорганическое соединение, смешанное с резистом. Диаметр образующихся ОУНТ составлял $1.3 \pm 0.4 \text{ нм}$.

Позиционированная укладка ОУНТ на подложке иногда может быть проведена неожиданным способом. Например, литографически нанесенные островки $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, как оказалось, способны сорбировать частицы Fe–Mo-катализатора и вызывать локальный рост трубок.²²⁵ В этом случае усиленная сорбция частиц катализатора связана с пористой структурой островков. При пиролитическом синтезе УНТ на поверхности кварца или на окисленном кремнии для локализации трубок создают активные центры путем механического повреждения (процарапывания) подложки.⁴²⁷

Изучение начальных стадий роста УНТ при активировании пиролиза горячей нитью показало важную роль стадии предварительной обработки катализатора, ведущей к образованию более мелких его частиц.⁴²⁸

В качестве подложки можно использовать МУНТ.⁴¹³

7. Механизм и кинетика

Каталитический рост УНТ происходит по одному из трех наблюдаемых макроскопических механизмов: корневой рост, вершинный рост и рост с разветвлением.

При корневом росте частица катализатора остается на подложке, при вершинном — отрывается от подложки и

удаляется от нее по мере роста УНТ и отхода вершины трубки от подложки или носителя катализатора. Рост с разветвлением может проявляться как разновидность либо вершинного, либо корневого роста и характерен для МУНТ. В первом случае частица катализатора дробится с образованием древовидной структуры,⁴²⁹ во втором — с образованием структуры типа осьминога. Разветвленные МУНТ иногда растут из одной частицы катализатора.⁴³⁰ Корневой и вершинный рост могут протекать одновременно и приводить к образованию продуктов с различной морфологией.^{29, 431} Во многих случаях в ходе процесса отмечено изменение формы и размера частиц катализатора, а также их непрерывное или импульсное перемещение.

Корневой рост обычно характерен при получении ОУНТ, причем последовательность превращения углерода или веществ, содержащих углерод, передается формулой пар-жидкость — твердое тело.⁴³²

Скорость процесса зависит от нескольких факторов (в работе²⁹⁶ названо семь таких факторов), среди которых можно выделить два важнейших. Во-первых, скорость определяется несколькими реакциями, протекающими как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе. Именно этим объясняется влияние упомянутого ранее «предкатализатора» (кондиционирующего катализатора) на скорость образования и выход ОУНТ.²⁴⁹ Не менее ярким примером влияния реакций, протекающих в газовой фазе, на суммарный процесс образования УНТ служит экспериментальный факт влияния длины образца тонкопленочного катализатора на скорость процесса:²⁷⁰ на катализаторе $\text{Mo}-\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с размером пленки 1×1 см УНТ из CH_4 не образуются, в то время как при размере 1×15 см происходит рост «леса» УНТ. Кроме того, на процесс сильно влияет скорость газового потока и положение подложки на пути газов в реакционной зоне.

Во-вторых, скорость определяется размерами частиц катализатора. Важно и то, что изменение условий проведения процесса может привести к изменению морфологии УНТ.

На поверхности образовавшихся УНТ могут протекать вторичные процессы. Например, трубки могут утолщаться из-за отложения на них аморфного углерода, полиароматических соединений или графитизированных частиц, причем повышение температуры и длительности процесса вызывает

усиленный рост этих отложений и значительное увеличение диаметра УНТ.

Именно поэтому каталитический пиролиз резко отличается от процессов химического осаждения из газовой фазы, хотя в большинстве литературных источников эти процессы смешиваются. Оптимальные условия синтеза УНТ создаются в тех случаях, когда температура достаточно высока для быстрого роста трубок, но низка для образования аморфного углерода и других нежелательных форм.

Условия проведения пиролиза на порошкообразном катализаторе, на подложке с нанесенным на нее катализатором (образование «леса») и на пористых мембранах типа Al_2O_3 также отличаются. Так, на подложке вторичные процессы могут быть подавлены путем создания «прикрытия» над частицами катализаторов.²⁷⁰

Экспериментально измеренные значения скорости линейного роста УНТ при различных условиях приведены в табл. 8. Из этих данных видно, что скорости меняются в очень широких пределах: от 0.2 до $660 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$ (в работе⁴³⁶ указан диапазон скоростей роста МУНТ $60-600 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$; а в работе²⁹⁸ — $0.4-50 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$). При этом заметных различий в кинетике образования ОУНТ и МУНТ не наблюдается. Работы^{67, 437} примечательны тем, что в них описан синтез высококачественных ОУНТ, рост которых протекал с очень высокой скоростью. Авторы объяснили этот факт действием небольших добавок паров H_2O , способствующих продлению жизни катализатора. Еще более высокие скорости роста ОУНТ диаметром $4-6 \text{ нм}$ ($480 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$) наблюдались при разложении CO при 880°C .^{68, 349} Сверхдлинные ОУНТ вырастали со скоростью $660 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$ (см. работу⁷²). Наконец, при 700°C была достигнута рекордная скорость роста МУНТ из C_2H_2 — $6000 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$ (правда, за первую секунду).²⁹²

Следует отметить, что очень высокие скорости роста МУНТ ($60-600 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$) наблюдались при довольно низких давлениях.⁴³⁶ Интерпретация полученных результатов требует уточнений.

Объяснить причины большого расхождения в линейных скоростях роста трубок по данным различных работ и связать линейные скорости роста с производительностью катализаторов (относительным количеством УНТ, получаемых до полного отравления катализатора) пока затруднительно.

Таблица 8. Скорость линейного роста УНТ.

Реагент	Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	p , атм	Способ активирования	Морфология	Диаметр, нм	Скорость роста, $\text{мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$	Ссылки
CH_4	NiO_x	700	1.0	Плазменный	МУНТ	50–80	0.2	433
$\text{CH}_4 + \text{H}_2$	$\text{Fe}-\text{Ti}$	600	0.1	»	т-МУНТ	~ 5	~ 10	197
CH_4	Fe	700	$2.6 \cdot 10^{-2}$	»	МУНТ	~ 20	5.4–16.8	184
C_2H_2	Fe	750–950	1.0	Термический	МУНТ	30–130	0.5–2.0	434
C_2H_2	Fe	750	(1.0)	»	МУНТ	10–15	20	291
C_2H_2	$\text{Fe}-\text{Mo}$	730	1.0	»	ОУНТ + МУНТ	1–20	> 17	362
C_2H_2	Ni	480	$(2.6-13.0) \cdot 10^{-5}$	»	МУНТ	Не указан	2.1–2.4	293
C_2H_2	Ni	480	$\leq 1.3 \cdot 10^{-5}$	»	ОУНТ	3.5	0.4–0.5	293
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{H}_2$	$\text{Fe}-\text{Mo}$	535–600	(1.0)	»	т-МУНТ	Не указан	12–30	298
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{H}_2$	$\text{Fe}-\text{Mo}$	700	(1.0)	»	ДУНТ + ОУНТ	Не указан	13.2	298
C_2H_2	$\text{Co}-\text{Ni}$	800–900	1.0	»	МУНТ	~ 200	0.5	273
C_2H_4	$\text{Ni}(\text{Fe}; \text{Ni}-\text{Fe})$	850–1000	$3.2 \cdot 10^{-4}$	Плазменный	МУНТ	10–50	0.25	176
C_2H_4 (см. а)	Fe	750	1.0	Термический	ОУНТ	1–3	250	67
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{Co}-\text{Mo}$	800	$1.3 \cdot 10^{-2}$	»	ОУНТ	1.0–2.0	0.3	134
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Fe	900	(1.0)	»	ОУНТ	1.3–2.2	660	72
$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$	—	600–650	0.02	Плазменный	Нановолокна ^б	50–400	0.17	435

^а 1–13 об. % C_2H_4 в смеси $\text{Ar}(\text{He})-40$ об. % H_2 в присутствии добавок 0.0175 мас. % паров H_2O . ^б Нановолокна карбонитрида бора.

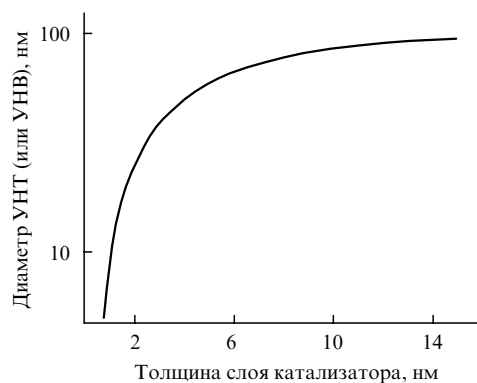


Рис. 10. Зависимость среднего внешнего диаметра УНТ и УНВ от толщины напыленной пленки Fe, Co или Ni при плазменном пиролизе.

Как видно из рис. 10, скорость роста УНТ при плазменном активировании связана с их диаметром, а последний определяется толщиной напыленной пленки металла-катализатора.¹⁹⁵ При использовании смеси $C_2H_2-NH_3$ скорость роста нановолокон зависит от конструкции установки (от расстояния от источника плазмы до подложки) и от соотношения реагентов (рис. 11).⁴¹

Температура роста ОУНТ зависит также от диаметра частиц катализатора. Так, при размере частиц Fe 10–30 нм трубки образуются при 900–950°C, в то время как при размере 5 нм — уже при 780°C.¹⁹⁵

Классические кинетические параметры процессов пиролиза органических веществ с образованием УНТ приводятся лишь в немногих статьях. Так, энергия активации (E_a) пиролиза метана на катализаторе Ni/La₂O₃ с образованием УНВ оценена величиной 71–73 кДж·моль⁻¹ (см.⁴³⁸), а на катализаторе Co–Mo/Al₂O₃ с образованием МУНТ диаметром 10–30 нм — 95–98 кДж·моль⁻¹ (см.²⁴⁴). В то же время E_a образования осадка пироуглерода на Fe-катализаторе при 500–600°C гораздо выше и составляет 150 кДж·моль⁻¹ (см. работы^{439,440}). Отмечено, что последняя величина близка к E_a реакции образования Fe₃C, составляющей 158 кДж·моль⁻¹.

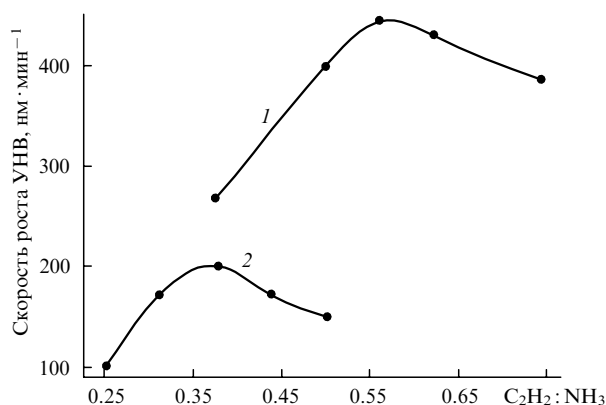


Рис. 11. Влияние состава газовой смеси и геометрии установки на скорость образования УНВ при плазменном пиролизе.

Расстояние от источника плазмы до подложки составляет 1 мм (кривая 1) и 5 мм (кривая 2). (Воспроизводится с разрешения издательства Э Elsevier по V.I.Merkulov, A.V.Melechko, M.A.Guillorn, D.H.Lowndes, M.L.Simpson. *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 492 (2002).)

Реакция образования ОУНТ при пиролизе CH_4 на различных катализаторах при температуре 900°C имеет два периода: короткий период быстрого и длительный период сравнительно медленного увеличения массы.³⁰¹ Лучшим катализатором для этой реакции оказался Fe–Mo/Al₂O₃–SiO₂, полученный методом гелирования золя SiO₂ в присутствии наночастиц Al₂O₃ с последующей пропиткой прокаленного геля солями Fe и Mo (молярное соотношение 1.00:0.17). Среди всех изученных катализаторов этот катализатор имел наибольшую удельную поверхность ($S_{уд} = 196 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и наибольший объем пор ($0.79 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$).

Обработку и трактовку результатов, полученных в работе³⁰¹, провели авторы статьи⁴⁴¹. Они описали скорость реакции с помощью экстракционно-диффузионной модели и нашли эмпирическое уравнение, удовлетворительно описывающее экспериментальные данные, но не содержащее обычных кинетических параметров.

Наш расчет с использованием экспериментальных данных, полученных в работе²⁵⁵, показал, что порядок реакции по CH_4 меняется от 1.24 до 1.77, составляя в среднем 1.45. Видимо, отличие порядка реакции от единицы связано с усилением некаталитического разложения CH_4 при росте его парциального давления. В работе⁴³⁸ также показано, что формальный порядок реакции пиролиза с образованием УНВ зависит от температуры и повышается от 1.05 при 600°C до 1.3 при 700°C. По данным⁴³⁹, порядок этой реакции равен единице.

В работе²³³ обнаружено пороговое значение парциального давления CH_4 (0.4 атм при 850°C), выше которого скорость каталитического пиролиза с образованием ОУНТ не зависит от парциального давления. Такое поведение, по мнению авторов, связано с переходом процесса в область лимитирования скорости поверхностной или объемной диффузией. Не исключено, что на скорость процесса влияют также термодинамические ограничения.

Кинетика каталитического пиролиза CH_4 и C_2H_2 рассмотрена также в работе²⁴³.

Одним из путей повышения чистоты и выхода УНТ при каталитическом пиролизе может быть импульсная подача углеводорода.^{235,368} Такой прием, однако, может привести и к снижению средней скорости процесса, поэтому метод требует оптимизации.

Несколько иные закономерности свойственны пиролизу ацетилена. Использование оригинального метода «меток» позволило определить кинетические параметры роста МУНТ при пиролизе C_2H_2 на островках Fe.²⁹⁷ Оказалось, что при кратковременном прерывании пиролиза путем отключения подачи C_2H_2 (замены на Ar) и последующем возобновлении процесса на образовавшихся трубках («лесен») остаются четкие границы, по которым с учетом продолжительности отдельных этапов роста можно судить о скорости роста. Положение «меток» и длину участков роста определяли с помощью сканирующего электронного или оптического микроскопа. В результате было установлено, что в интервале температур 873–953 К энергия активации процесса равна $159 \pm 5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (величина парциального давления при определении значения E_a в статье²⁹⁷ не указана), а при парциальном давлении C_2H_2 2–10 кПа и температуре 953 К порядок реакции по C_2H_2 равен единице. Линейная скорость роста УНТ достигала $20 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$. Величина E_a процесса роста МУНТ из C_2H_2 на Fe-катализаторе при 800–1100°C равна $125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см. работу⁴⁴²).

Полученные значения E_a позволили отказаться от ранее сделанных предположений о лимитировании процесса диффузией углерода в жидкой или псевдожидкой частице катализатора (раствор углерода в металле),⁴⁴³ поскольку E_a этого процесса должна быть значительно ниже найденной. Предположено, что вероятной лимитирующей стадией процесса

является поверхностная реакция на границе раздела фаз газ–катализатор. Вместе с тем нельзя отрицать наблюдаемое экспериментально участие в этом процессе жидкой фазы.^{444, 445}

Другой — оптический — метод измерения скорости роста «леса» из МУНТ при пиролизе C_2H_2 был использован в работах^{298, 446}. Катализатором служила многослойная пленка $Mo(0.2\text{ нм})-Fe(1\text{ нм})-Al(10\text{ нм})$ на Si, газовая смесь содержала 0.25% C_2H_2 , 16.62% H_2 и 83.13% Ar. Было установлено, что с увеличением температуры от 535 до 900°C происходит утоньшение УНТ: при 575°C образуются в основном 6–10-слойные УНТ, при 725°C — преимущественно ДУНТ, а при более высоких температурах увеличивается доля ОУНТ. Наибольшая скорость роста ($\sim 12\text{ мкм}\cdot\text{мин}^{-1}$) наблюдалась при 700–730°C; эффективная величина E_a процесса на низкотемпературном участке составляла $\sim 2\text{ эВ}$ ($\sim 190\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). В изотермических условиях пиролиз протекал с замедлением. С увеличением концентрации C_2H_2 это замедление становилось более выраженным, а полное прекращение роста УНТ наступало при меньшей конечной длине трубок (высоте «леса»).

Упрощенный механизм процесса пиролиза C_2H_2 на Fe-катализаторе включает диссоциацию C_2H_2 на поверхности Fe, растворение углерода в приповерхностном разупорядоченном «расплавленном» слое Fe и диффузию атомов C в этом слое к месту формирования УНТ (с коэффициентом диффузии, на 3 порядка превышающем при 1000 К коэффициент диффузии в твердом Fe). Рост УНТ происходит до тех пор, пока приповерхностный углерод-содержащий слой не распространится на всю поверхность частицы Fe. Получены уравнения, удовлетворительно описывающие экспериментальные результаты.

Еще один метод измерения кинетических параметров роста «леса» УНТ — лазерная дифрактография — предложен в работе⁴⁴⁷. Полученные в этой работе результаты свидетельствуют об экспоненциальном увеличении длины УНТ во времени. Скорость роста МУНТ в электрическом поле, измеренная при низком давлении (менее 10^{-2} мбар) по характеристикам полевой эмиссии,⁵⁴⁸ оказалась в интервале 60–600 $\text{мкм}\cdot\text{мин}^{-1}$. С повышением парциального давления C_2H_2 скорость роста МУНТ увеличивалась.⁴⁴⁸

Добавки H_2 снижают количество примесного аморфного углерода, способствуют уменьшению диаметра МУНТ и повышению линейной скорости роста в 1.85 раза.²⁷⁶

Скорость роста «леса» УНТ из смеси C_2H_2 и NH_3 (объемное соотношение 1:3, температура 700°C, общее давление $\sim 0.2\text{ кПа}$, или $\sim 2\text{ Торр}$) на Ni-катализаторе при плазменном активировании на начальных стадиях процесса увеличивается, достигает максимального значения ($6.5-8.5\text{ мкм}\cdot\text{мин}^{-1}$) и начинает падать по достижении длины УНТ $\sim 2\text{ мкм}$.⁴⁴⁹ Такое протекание процесса связано с корневым механизмом роста УНТ с участием поверхностной диффузии. Замедление процесса предположительно наступает тогда, когда длина трубки становится больше величины диффузионного пути.

Образование «леса» из МУНТ в процессе с плазменным активированием может происходить при температуре подложки 120°C.^{283, 450} Величина E_a при температурах 120–527°C оказалась очень низкой ($22\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) по сравнению с величиной, характерной для процесса с термическим активированием ($116.4\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).⁴⁵¹ Это предполагает лимитирование скорости процесса поверхностной диффузией углерода на частицах Ni. Подобный механизм может действовать на Fe-, Ni- и Co-катализаторах, причем при пиролизе не только C_2H_2 , но и CH_4 .⁴⁵² Следует отметить, что относительно низкое значение E_a ($37\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) найдено и для процесса образования ОУНТ при 1050–1200°C в усло-

виях лазерно-термической возгонки и связано с протеканием процесса по механизму пар–жидкость–твердое тело.⁴⁵³

Образование МУНТ удалось наблюдать *in situ* с помощью просвечивающей электронной микроскопии,^{292, 293} что позволило предложить близкую к реальной ситуации модель роста. Трубки растут на определенных гранях частицы Ni-катализатора, причем с наибольшей скоростью — на грани (100). Частицы катализатора вращаются или плавятся и подвергаются рекристаллизации, поэтому направление роста может меняться.

Кинетика пиролиза этилена менее изучена, чем метана, однако известно, что скорость этой реакции может быть очень высокой.^{67, 437} Производительность катализатора (количество УНТ, образующихся на единицу массы катализатора до его полного отравления) в процессе, описанном японскими авторами, составила $500\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$, что на два порядка превышает производительность катализатора в процессе NiPco (термическое разложение CO с предшественником катализатора из летучего карбонила Fe). В то же время содержание Fe в продукте было менее 0.013%.

Увеличение температуры пиролиза сужает область парциальных давлений C_2H_4 , при которых образуются ОУНТ (рис. 12).¹⁸⁰

Относительная скорость взаимодействия этанола с кластерами металлов зависит от природы металла и размера кластера (рис. 13).

Моделированию процесса образования УНТ посвящено значительное число работ^{454–474}, однако большинство из них касается высокотемпературных методов — возгонки графита в электрической дуге или под действием лазерного излучения. В частности, в работе⁴⁵⁴ рассмотрен процесс, в котором активную роль играют подвижные атомы Ni, находящиеся на кромке растущих УНТ. Позднее⁴⁵⁶ был обоснован совершенно иной механизм действия атомов Ni и предпринята попытка устранить противоречия между этими механизмами.

Показана связь размера кластеров Fe с диаметром и числом слоев УНТ.^{455, 463} Применительно к вершинному росту УНТ рассмотрены процессы тепло- и массопердачи.⁴⁶⁹

Теоретический анализ процесса каталитического пиролиза CH_4 , смешанного с H_2 , привел к выводу, что получение таким путем ОУНТ является трудной задачей.⁴⁷⁴ Этот вывод, как видно из приведенных ранее экспериментальных данных, требует корректировки. Тем не менее была разработана модель, учитывающая не только химические стадии

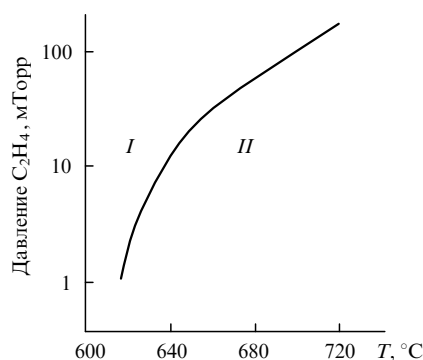


Рис. 12. Влияние условий процесса пиролиза на морфологию образующихся УНТ.¹⁸⁰

I — область, в которой не удалось получить ОУНТ; II — область образования ОУНТ. (Воспроизводится с разрешения Американского химического общества.)

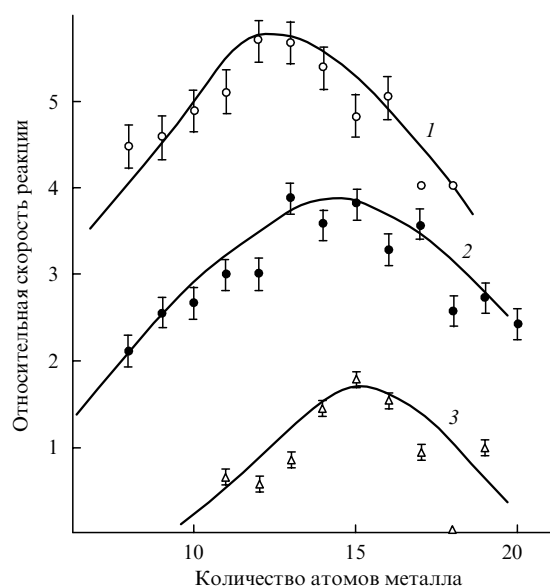


Рис. 13. Относительная скорость реакции паров этанола с кластерами Fe (кривая 1), Co (2) и Ni (3) [http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maguyama/papers/04/Inoue_JCP.pdf].

процесса, но и его гидродинамику и теплопередачу.⁴⁷⁵ Для последующих расчетов полезным может оказаться то, что авторы процитировали множество работ и оценили кинетические параметры 47 реакций, протекающих в газовой фазе, 19 реакций на порошковом Co-катализаторе и 15 реакций, протекающих на поверхности и ведущих к образованию аморфного углерода.

Термодинамическая модель образования МУНТ диаметром 5–35 нм при пиролизе C_2H_2 (реакция протекает с выделением большого количества тепла) предполагает наличие градиентов температур и концентрации углерода в частице катализатора.⁴⁷⁰ Показано, что скорость роста должна быть обратно пропорциональна диаметру (d) УНТ. Это соответствует экспериментальным данным,⁴³⁴ хотя ранее было показано,⁴⁷⁶ что для УНВ скорость обратно пропорциональна $d^{0.5}$.

Рассмотрено образование жидкого внешнего слоя на частице катализатора и его влияние на образование ОУНТ.⁴⁷⁷ Рост ОУНТ протекает до тех пор, пока частица катализатора, имеющая состав эвтектической смеси металла с углеродом, остается жидкой и прекращается при затвердевании катализатора.

Ключевой стадией при получении УНТ, по мнению авторов работы⁴⁷⁸, является образование зародышей трубок. При этом рост ОУНТ возможен только на жидких частицах катализатора.

Выбор катализатора влияет на его удельную производительность. Так, при равных условиях катализатор на носителе из алюмогеля имеет удельную производительность по ОУНТ по меньшей мере в 5 раз выше ($6 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$), чем катализатор такого же состава, но полученный пропиткой Al_2O_3 .²¹⁵ Производительность обычных катализаторов по ОУНТ составляет $\sim 40 \text{ мас.}\%$ (или $0.40 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$).²¹³ Производительность катализатора в процессе CoMoCAT — $\sim 0.25 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$. Рекордную производительность в синтезе т-МУНТ (3000 мас.%, или $30 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$) показал катализатор Fe–Mo/MgO.²⁸

В работе⁴³⁴ отмечается, что по мере увеличения температуры пиролиза происходит не только ускорение роста МУНТ в длину, но и увеличение их среднего диаметра. Парциальное

давление углеводорода влияет как на скорость пиролиза, так и на морфологию получаемых УНТ. Диаметр МУНТ меняется при изменении общего давления в системе.⁴⁷⁹ Регулировать длину и диаметр выращиваемых ОУНТ можно, изменяя длительность процесса и добавляя промотор.⁸³ Влияние температуры и парциального давления углеводорода на морфологию УНТ рассмотрено также в работе⁴⁸⁰. На примере смеси C_2H_2 – NH_3 показано, что понижение давления способствует переходу от бамбукообразных нановолокон к цилиндрическим МУНТ.⁴⁸¹

Скорость реакции каталитического разложения оксида углерода замедляется во времени,³⁴⁰ причем выход продукта пропорционален $t^{0.5}$. Скорость образования МУНТ из смеси CO– H_2 и их качество зависят от того, в какой среде проводили предварительную обработку катализатора из напыленного сплава Fe–Co–Ni:³⁶⁴ при использовании вакуума показатели были резко хуже, чем при использовании Ag или N_2 . При 580°C линейная скорость роста МУНТ после прогрева в этих газах составляла около $0.4 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$, а после вакуумного отжига — в 10 раз меньше.

Согласно расчетам³⁴⁶, при разложении CO рост ОУНТ может происходить путем адсорбции молекул на открытом кончике трубки; катализаторы способствуют образованию зародышей нанотрубок.³⁴⁶

IV. Заключение

За время подготовки настоящей рукописи к печати появилось несколько новых публикаций, которые нельзя не отметить. Опубликованы материалы 7-й Международной конференции по углеродным нанотрубкам,⁴⁸² две отечественные книги^{483, 484} и одна монография⁴⁸⁵ на английском языке.

Седьмая Международная конференция по углеродным нанотрубкам, на которой присутствовал всего один представитель России, в определенной степени подтвердила отмеченные в начале обзора тенденции. Так, анализируя доклады на стендовой сессии А, посвященной синтезу УНТ, А.Уиндл (профессор факультета материалов Кембриджского университета) отметил, что из 76 представленных на ней сообщений подавляющая часть посвящена каталитическому пиролизу. При этом наибольшее число докладов связано с использованием катализаторов на носителе и с термическим активированием процессов. Среди металлов-катализаторов главенствовало Fe, за которым шли Co и Mo, основными подложками служили SiO_2 и Al_2O_3 , а исходными веществами — C_2H_5OH , CH_4 , C_2H_4 и CO (приведены в порядке убывания цитирования). Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что подавляющее число участников конференции было из Японии, где проявляется наибольший интерес к пиролизу этанола.

Уиндл сформулировал пять нерешенных вопросов: 1) что катализируют частицы металлов (разложение углеводородов или разложение промежуточных металлических предшественников); 2) что определяет поведение наночастиц металлов (точка плавления, температура поверхностного оплавления, внутреннее давление; растворимость углерода в зависимости от радиуса частицы; фазовая диаграмма металл–углерод); 3) должна ли часть металлической частицы оставаться свободной от графенового покрытия и если нет, то в этом ли причина отравления катализатора; 4) что определяет скорость роста УНТ (диффузия в металле или по его поверхности; транспорт углерода к частице металла; изменение формы из-за текучести малых (не обязательно расплавленных) частиц; модификаторы поверхности, в частности сера) и можно ли верить найденным значениям энергии активации; 5) что определяет тип и размер УНТ (диаметр или состав частиц металла, температура, исходное вещество).

во); какова разница в механизме роста, например ДУНТ и 8-слойных УНТ?

Две отечественные книги написаны в совершенно разном ключе и взаимно дополняют друг друга: большая часть монографии⁴⁸³ посвящена квантовой химии углеродных нанотрубок — разделу, который отсутствует в учебном пособии⁴⁸⁴. В то же время классификация нанотрубок, их свойства, получение и применение более полно описаны в книге⁴⁸⁴, причем пиролизическим методам в пособии уделено значительное место.

К важнейшим нерешенным проблемам (часть которых выходит за рамки темы настоящего обзора) в учебном пособии⁴⁸⁴ отнесены следующие:

— установление и математическое описание механизмов образования УНТ различной морфологии и структуры в различных условиях;

— определение функциональной взаимосвязи кинетики образования с морфологией и структурой УНТ;

— поиск способов воздействия и управления морфологией и структурой при синтезе УНТ;

— разработка способов глубокой и селективной, а также локальной функционализации УНТ;

— установление закономерностей поведения УНТ различной морфологии и структуры в коллоидных растворах;

— определение характера воздействия УНТ и модифицированных УНТ на организмы.

Перечень важнейших нерешенных технологических задач, согласно данным⁴⁸⁴, включает такие направления, как:

— разработка технологии экономичного промышленного производства УНТ одинаковой морфологии и структуры;

— создание масштабируемой технологии разделения (сортировки) УНТ по морфологии, структуре и размерам;

— разработка способов получения устойчивых дисперсий индивидуальных УНТ в водных и органических средах;

— разработка способов введения индивидуальных УНТ в полимерные, керамические и металлические матрицы и получение композитов с УНТ;

— разработка способов получения макроматериалов из УНТ, особенно макроволокон и нанобумаги с ориентированной укладкой индивидуальных трубок;

— разработка способов массового производства функциональных устройств с УНТ — эмиттеров электронов, транзисторов, сенсоров, актюаторов и др.

Книга⁴⁸⁵ с интригующим названием, судя по аннотации и оглавлению, ориентирована на подготовленного читателя и включает как основные сведения о предмете, так и последние достижения, а также потенциальные области применения.

В заключение хочу выразить свою благодарность И.В.Аношкину за предоставление материалов 7-й Международной конференции по нанотрубкам, Нгуен Чан Хунгу за помощь в оформлении рукописи, а также всем коллегам, приславшим по моей просьбе оттиски своих статей.

Литература

1. C.N.R.Rao, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, M.Nath. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 78 (2001)
2. H.Dai. *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1035 (2002)
3. M.Terrones. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 419 (2003)
4. L.Dai, A.Patil, X.Gong, Z.Guo, L.Liu, Y.Liu, D.Zhu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1150 (2003)
5. P.Petit, A.Loiseau. *C. R. Phys.*, **4**, 967 (2003)
6. *The Wondrous World of Carbon Nanotubes*. Eindhoven Univ. Technol., Eindhoven, 2003
7. A.B.Крестинин. *Рос. хим. журн.*, **48** (5), 21 (2004)
8. M.Meyyappan. *Carbon Nanotubes: Science and Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2004
9. S.Reich, C.Thomsen, J.Maultzsch. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley, Berlin, 2004
10. E.G.Rakov. In *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Yu.Gogotsi). CRC Press, Boca Raton, FL, 2006. P. 103
11. C.E.Baddour, C.Briens. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **3**, R3 (2005)
12. H.Dai. In *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. (Topics in Applied Physics Series. Vol. 80). (Eds M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, Ph.Avoiris). Springer-Verlag, Berlin, 2001. P. 29
13. C.T.Kingston, B.Simard. *Anal. Lett.*, **36**, 3119 (2003)
14. Y.Ando, X.Zhao, T.Sugai, M.Kumar. *Mater. Today*, **7**, 22 (2004)
15. C.R.C.Viveckchand, L.M.Cele, F.L.Deepak, A.J.Raju, A.Govindaraj. *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 313 (2004)
16. M.Meyyappan, L.Delzeit, A.Cassell, D.Hash. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **12**, 205 (2003)
17. R.Aiello, J.E.Fiscus, H.-C.zur Loye, M.D.Amiridis. *Appl. Catal. A*, **192**, 227 (2000)
18. A.Meier, V.A.Kirillov, G.G.Kuvshinov, Yu.I.Mogilnykh, A.Weidenkaff, A.Steinfeld. *J. Phys. IV*, **9** (P3), 393 (1999)
19. H.J.Dai, A.G.Rinzler, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996)
20. M.J.Yacaman, M.N.Yosida, L.Rendon, J.G.Santisteban. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 202 (1993)
21. V.Ivanov, J.B.Nagy, Ph.Lambin, A.Lukas, X.B.Zhang, X.F.Zhang, D.Bernaerts, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx, J.Van Landuyt. *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 329 (1994)
22. В.Б.Фенелонов. *Пористый углерод*. Институт катализа РАН, Новосибирск, 1995
23. J.Kong, A.M.Cassell, H.J.Dai. *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 567 (1998)
24. J.Kong, H.Soh, A.M.Cassell, C.F.Quate, H.J.Dai. *Nature (London)*, **395**, 878 (1998)
25. A.Charlier, E.McRae, R.Heyd, M.F.Charlier, D.Moretti. *Carbon*, **37**, 1779 (1999)
26. A.V.Belikov, Yu.E.Loikov, A.G.Nikolaev, A.M.Popov. *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 72 (2004)
27. Y.Li, K.Wang, J.Wei, Z.Gu, Z.Wang, J.Luo, D.Wu. *Carbon*, **43**, 31 (2005)
28. Y.A.Kim, H.Muramatsu, T.Hayashi, M.Endo, M.Terrones, M.S.Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 87 (2004)
29. H.Muramatsu, T.Hayashi, Y.A.Kim, D.Shimamoto, Y.J.Kim, K.Tantrakarn, M.Endo, M.Terrones, M.S.Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 444 (2005)
30. J.Cummings, W.Mickelson, A.Zettl. *Solid State Commun.*, **126**, 359 (2003)
31. H.J.Jeong, K.K.Kim, S.Y.Jeong, M.H.Park, C.W.Yang, Y.H.Lee. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17695 (2004)
32. Э.Г.Раков, Д.А.Гришин, Ю.В.Гаврилов, Е.В.Ракова, А.Г.Насибулин, Х.Джиан, Е.И.Кауппинен. *Журн. физ. химии*, **78**, 2204 (2004)
33. D.Y.Kim, C.-M.Yang, Y.S.Park, K.K.Kim, S.Y.Jeong, J.H.Han, Y.H.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 135 (2005)
34. Д.А.Гришин, Ю.В.Гаврилов, Ф.Г.Насибулин, Х.Джиан, Е.И.Кауппинен, С.С.Букалов, Л.А.Михалицын, Э.Г.Раков. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (12), 52 (2005)
35. Э.Г.Раков. *Рос. хим. журн.*, **48** (5), 12 (2004)
36. K.B.K.Teo, C.Singh, M.Chhowalla, W.I.Milne. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 1. Am. Sci. Publ., Valencia, CA, 2004. P. 665
37. A.Moisala, A.G.Nasibulin, E.I.Kauppinen. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S3011 (2003)
38. J.W.Seo, E.Couteau, P.Umek, K.Hernadi, P.Marcoux, B.Lukić, Cs.Mikó, M.Milas, R.Gaál, L.Forró. *New J. Phys.*, **5**, 120 (2003)
39. M.Meyyappan. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 1. Am. Sci. Publ., Valencia, CA, 2004. P. 581
40. П.В.Фурсиков, Б.П.Тарасов. *Междун. журн. альтерн. энергии и экологии*, (10), 24 (2004)

41. A.V.Melechko, V.I.Merkulov, T.E.McKnight, M.A.Guillorn, K.L.Klein, D.N.Lowndes, M.L.Simpson. *J. Appl. Phys.*, **97**, 041301 (2005)
42. Ç.Öncel, Y.Yürüm. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **14**, 17 (2006)
43. D.E.Resasco, W.E.Alvarez, F.Pompeo, L.Balzano, J.E.Herrera, B.Kitiyanan, A.Borgna. *J. Nanopart. Res.*, **4**, 131 (2002)
44. Y.Gogotsi, J.A.Libera. *J. Mater. Res.*, **15**, 2591 (2000)
45. J.Libera, Y.Gogotsi. *Carbon*, **39**, 1307 (2001)
46. D.C.Lee, F.V.Mikulec, B.A.Korgel. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4951 (2004)
47. D.C.Lee, B.A.Korgel. *Mol. Simul.*, **31**, 637 (2005)
48. Y.F.Zhang, M.N.Gamo, C.Y.Xiao, T.Ando. *Physica B*, **323**, 293 (2002)
49. L.Ji, J.Lin, H.C.Zeng. *Chem. Mater.*, **12**, 3466 (2000)
50. S.-H.Jeong, J.-H.Ko, J.-P.Park, W.Park. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15982 (2004)
51. C.Srinivasan. *Curr. Sci.*, **80**, 12 (2005)
52. G.Keskar, R.Rao, J.Luo, J.Hudson, J.Chen, A.M.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 269 (2005)
53. T.Uchino, K.N.Bourdakos, P.Ashburn, C.H.de Groot, M.E.Kiziroglou, D.C.Smith. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 83
54. K.B.K.Teo, R.G.Lacerda, M.H.Yang, A.S.Teh, L.A.W.Robinson, S.H.Dalal, N.L.Rupasinghe, M.Chhowalla, S.B.Lee, D.A.Jefferson, D.G.Hasko, G.A.J.Amaratunga, W.L.Milne, P.Legagneux, L.Gangloff, E.Minoux, J.P.Schnell, D.Pribat. *IEE Proc. — Circuits Devices Syst.*, **151**, 443 (2004)
55. B.C.Liu, M.Z.Qu, Z.L.Yu. *Chin. Chem. Lett.*, **12**, 1135 (2001)
56. Э.Г.Раков, С.Н.Блинов, И.Г.Иванов, Е.В.Ракова, Н.Г.Дигуров. *Журн. прикл. химии*, **77**, 193 (2004)
57. E.Couteau, K.Hernadi, J.W.Seo, L.Thiên-Nga, C.Mikó, R.Gaál, L.Forró. *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 9 (2003)
58. A.R.Harutyunyan. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 42
59. B.Kitiyanan, W.E.Alvarez, J.H.Harwell, D.E.Resasco. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 497 (2000)
60. S.M.Bachilo, L.Balzano, J.E.Herrera, F.Pompeo, D.E.Resasco, R.B.Weisman. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11186 (2003)
61. Ph.Mauron, Ch.Emmenegger, P.Sudan, P.Wenger, S.Rentsch, A.Züttel. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 780 (2003)
62. D.Venegoni, P.Serp, R.Feurer, Y.Kihn, C.Vahlas, P.Kalck. *Carbon*, **40**, 1799 (2002)
63. Y.-L.Li, I.A.Kinloch, M.S.P.Shafer, J.Geng, B.Johnson, A.H.Windle. *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 98 (2004)
64. W.Kim, H.C.Choi, M.Shim, Y.Li, D.Wang, H.Dai. *Nano Lett.*, **2**, 703 (2002)
65. Z.Yu, S.Li, P.J.Burke. *Chem. Mater.*, **16**, 3414 (2004)
66. L.Huang, X.Cui, B.White, S.P.O'Brien. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16451 (2004)
67. K.Hata, D.N.Futoba, K.Mizuno, T.Namai, M.Yumura, S.Iijima. *Science*, **306**, 1362 (2004)
68. P.Queipo, A.G.Nasibulin, U.Tapper, D.Gonzalez, K.Grigoras, H.Jiang, E.I.Kauppinen. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 47
69. S.Huang, X.Cai, J.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5636 (2004)
70. S.Huang, B.Maynor, X.Cai, J.Liu. *Adv. Mater.*, **15**, 1651 (2003)
71. S.Huang, M.Woodson, R.Smalley, J.Liu. *Nano Lett.*, **4**, 1025 (2004)
72. L.X.Zheng, M.J.O'Connell, S.K.Doorn, X.Z.Liao, Y.H.Zhao, E.A.Akhadov, M.A.Hoffbauer, B.J.Roop, Q.X.Jia, R.C.Dye, D.E.Peterson, S.M.Huang, J.Liu, Y.T.Zhu. *Nat. Mater.*, **3**, 673 (2004)
73. S.K.Doorn, L.Zheng, M.J.O'Connell, Y.Zhu, S.Huang, J.Liu. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3751 (2005)
74. B.H.Hong, J.Y.Lee, T.Beez, Y.Zhu, P.Kim, K.S.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15336 (2005)
75. Y.Wang, M.J.Kim, H.Shan, C.Kittrell, H.Fan, L.M.Ericson, W.-F.Hwang, S.Arepalli, R.H.Hauge, R.E.Smalley. *Nano Lett.*, **5**, 997 (2005)
76. M.Paillet, V.Jourdain, P.Poncharal, J.-I.Sauvajol, A.Zahab. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17112 (2004)
77. M.Paillet, V.Jourdain, P.Poncharal, J.-I.Sauvajol, A.Zahab, J.C.Meyer, S.Roth, N.Cordente, C.Amiens, B.Chaudret. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1426 (2005)
78. *NEC J. Adv. Technol.*, **1**, 370 (2004)
79. S.Sato, A.Kawabata, M.Nihei, Y.Awano. *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 361 (2003)
80. D.Ciuparu, Y.Chen, S.Lim, G.L.Haller, L.Pfefferle. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 503 (2004)
81. D.Ciuparu, Y.Chen, S.Lim, Y.Yang, G.L.Haller, L.Pfefferle. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15565 (2004)
82. D.Ciuparu, P.Haider, M.Fernández-García, Y.Chen, S.Lim, G.L.Haller, L.Pfefferle. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16332 (2005)
83. X.Li, J.Zhang, H.Lia, Z.Liu. In *The 8th International Conference on Electronic Materials, IUMRS-ICEM, 2002*. Xi'an, China, 2002. P. 48
84. A.Zhang, C.Li, S.Bao, Q.Xu. *Microporous Mesoporous Mater.*, **29**, 383 (1999)
85. S.Wang, P.Wang, O.Zhou. *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 361 (2006)
86. Y.Yang, H.Xu, W.Li. *Nanotechnology*, **16**, 129 (2005)
87. Y.Zhang, A.Chang, J.Cao, Q.Wang, W.Kim, Y.Li, N.Morris, E.Yenilmez, J.Kong, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3155 (2001)
88. A.Ural, Y.Li, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3464 (2002)
89. T.Ono, H.Miyashita, M.Esashi. *Nanotechnology*, **13**, 62 (2002)
90. T.Ono, E.Oesterschulze, G.Georgiev, A.Georgieva, R.Kassing. *Nanotechnology*, **14**, 37 (2003)
91. L.Delzeit, R.Stevens, C.Nguyen, M.Meyappan. *Int. J. Nanosci.*, **1**, 197 (2002)
92. H.B.Peng, T.G.Ristorph, G.M.Schurmann, G.M.King, J.Yoon, V.Narayanamurti, J.A.Golovchenko. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4238 (2003)
93. Y.Hanein, D.H.Cobden, I.Radu. *Nanotechnology*, **15**, 473 (2004)
94. A.Noje, A.Ural, R.F.Pease, H.Dai. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B**, **22**, 3421 (2004)
95. M.Maeda, C.-K.Hyon, T.Kamimura, A.Kojima, K.Sakamoto, K.Matsumoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1585 (2005)
96. E.Joselevich, C.M.Lieber. *Nano Lett.*, **2**, 1137 (2002)
97. K.-H.Lee, J.-M.Cho, W.Sigmund. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 448 (2003)
98. S.Huang, X.Cai, C.Du, J.Liu. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13251 (2003)
99. S.Huang, Q.Fu, L.An, J.Liu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1077 (2004)
100. H.Xin, A.T.Wooley. *Nano Lett.*, **4**, 1481 (2004)
101. S.Zhu, C.-H.Su, J.C.Cochrane, S.Lehoczky, A.Burger. *J. Cryst. Growth*, **234**, 584 (2002)
102. J.F.AuBuchon, L.-H.Chen, A.I.Gapin, D.-W.Kim, C.Daraio, S.Jin. *Nano Lett.*, **4**, 1781 (2004)
103. L.-H.Chen, J.F.AuBuchon, A.Gapin, C.Daraio, P.Bandar, S.Jin, D.W.Kim, I.K.Yoo, C.M.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5373 (2000)
104. J.F.AuBuchon, L.-H.Chen, S.Jin. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6044 (2005)
105. I.Radu, Y.Hanein, D.H.Cobden. *Nanotechnology*, **15**, 473 (2001)
106. W.Y.Lee, C.H.Weng, Z.Y.Juang, J.F.Lai, K.C.Leou, C.H.Tsai. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1852 (2005)
107. M.Su, Y.Li, B.Maynor, A.Buldum, J.P.Lu, J.Liu. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6505 (2000)
108. A.Ismach, L.Segev, E.Wachtel, E.Joselevich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 6140 (2004)
109. S.Han, X.Liu, C.Zhu. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5294 (2002)
110. H.Ago, K.Nakamura, K.-i.Ikeda, N.Uehara, N.Ishigami, M.Tsui. *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 433 (2005)
111. X.Liu, S.Han, C.Zhou. *Nano Lett.*, **6**, 34 (2006)
112. M.Yudasaka, Y.Kasuya, F.Jing, M.Zhang, S.Iijima. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 428 (2004)
113. E.Joselevich, A.Ismach, L.Segev, E.Wachtel. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 150

114. C.Kocabas, S.-H.Hur, A.Gaur, M.A.Meitl, M.Shim, J.A.Rogers. *Small*, **1**, 1 (2005)
115. P.Ciambelly, D.Sannino, M.Sarno, A.Fonseca, J.B.Nagy. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 779 (2004)
116. O.-J.Lee, S.-K.Hwang, S.-H.Jeong, P.S.Lee, K.-H.Lee. *Synth. Met.*, **148**, 263 (2005)
117. R.Krishnan, H.Q.Nguyen, C.V.Thompson, W.K.Choi, Y.L.Foo. *Nanotechnology*, **16**, 841 (2005)
118. N.Kouklin. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203105 (2005)
119. W.Z.Li, S.S.Xie, L.X.Qian, B.H.Chang, B.S.Zou, W.Y.Zhou, R.A.Zhao, G.Wang. *Science*, **274**, 1701 (1996)
120. M.Urbán, Z.Kónya, D.Méhny, J.Zhu, I.Kirichi. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **3**, 111 (2003)
121. Z.K.Tang, H.D.Sun, J.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2287 (1998)
122. Z.K.Tang, H.D.Sun, J.Wang, J.Chen, G.Li. *J. Korean Phys. Soc.*, **34** (Suppl.), S7 (1999)
123. Z.K.Tang, H.D.Sun, J.Wang. *Physica (Amsterdam)*, **279**, 200 (2000)
124. H.D.Sun, Z.K.Tang, J.N.Wang. *J. Magn. Magn. Mater.*, **198–199**, 255 (1999)
125. H.D.Sun, Z.K.Tang, J.Chen, G.Li. *Appl. Phys. A*, **69**, 381 (1999)
126. F.Zheng, L.Liang, Y.Gao, J.H.Sakamoto, C.L.Aardahl. *Nano Lett.*, **2**, 729 (2002)
127. Y.Chen, D.Ciuparu, S.Lim, Y.Yang, G.L.Haller, L.Pfefferle. *J. Catal.*, **225**, 453 (2004)
128. Y.Chen, D.Ciuparu, S.Lim, Y.Yang, G.L.Haller, L.Pfefferle. *J. Catal.*, **226**, 351 (2004)
129. S.Lim, D.Ciuparu, Y.Chen, L.Pfefferle, G.L.Haller. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20095 (2004)
130. L.Huang, S.J.Wind, S.P.O'Brien. *Nano Lett.*, **3**, 299 (2003)
131. G.W.Meng, Y.J.Jung, A.Cao, R.Vajtai, P.M.Ajayan. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **102**, 7074 (2005)
132. Y.Murakami, S.Chiaschi, Y.Miyauchi, M.Hu, M.Ogura, T.Okubo, S.Maruyama. *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 298 (2004)
133. M.Hu, Y.Murakami, M.Ogura, S.Maruyama, T.Okubo. *J. Catal.*, **225**, 230 (2004)
134. E.Einarsson, T.Edamura, Y.Murakami, Y.Igarashi, S.Maruyama. *Therm. Sci. Eng.*, **12**, 77 (2004)
135. S.Maruyama, E.Einarsson, Y.Murakami, T.Edamura. *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 320 (2005)
136. H.Dai. *Surf. Sci.*, **500**, 218 (2002)
137. A.Cassell, N.Franklin, T.Tombler, E.Chan, J.Han, H.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7975 (1999)
138. H.Dai, J.Kong, C.Zhou, N.Franklin, T.Tombler, A.Cassell, S.Fan, M.Chapline. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11246 (1999)
139. Y.Homma, Y.Kobayashi, T.Ogino. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2261 (2002)
140. Y.J.Jung, Y.Homma, T.Ogino, Y.Kobayashi, D.Takagi, B.Wei, R.Vajtai, P.M.Ajayan. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6859 (2003)
141. Y.Homma, Y.Kobayashi, T.Ogino. *NTT Tech. Rev.*, **2** (2), 28 (2004)
142. N.R.Franklin, Y.Li, R.J.Chen, A.Javey, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4571 (2001)
143. N.R.Franklin, Q.Wang, T.W.Tombler, A.Javey, M.Shim, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 913 (2002)
144. J.-C.P.Gabriel. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **776**, Q12.7.1 (2003)
145. Z.Chen, J.Merikhi, I.Koehler, P.K.Bachmann. *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 104 (2006)
146. B.Q.Wei, R.Vajtai, Y.Jung, J.Ward, R.Zhang, G.Ramanath, P.M.Ajayan. *Nature (London)*, **416**, 495 (2002)
147. R.Vajtai, B.Q.Wei, P.M.Ajayan. *Philos. Trans.: Math., Phys. Eng. Sci.*, **362**, 2143 (2004)
148. T.A.El-Aguizy, J.-h.Jeong, Y.-B.Jeon, W.Z.Li, Z.F.Ren, S.-G.Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5995 (2004)
149. E.T.Thostenson, W.Z.Li, D.Z.Wang, Z.F.Ren, T.W.Chou. *J. Appl. Phys.*, **91**, 6034 (2002)
150. M.Ritschel, K.Bartsch, A.Leonhardt, A.Graff, C.Täschner, T.Mühl, J.Fink. *Highlights*, **23** (2000)
151. Y.T.Lee, N.S.Kim, S.Y.Bae, J.Park, S.-C.Yu, H.Ryu, H.J.Lee. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12958 (2003)
152. R.Ma, D.Golberg, Y.Bando, T.Sasaki. *Philos. Trans.: Math., Phys. Eng. Sci.*, **362**, 2161 (2004)
153. A.H.Nevidomskyy, G.Csányi, M.C.Payne. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 105502 (2003)
154. C.P.Ewels, M.Glerup. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, 1345 (2005)
155. S.Y.Kim, J.Lee, C.W.Na, J.Park, K.Seo, B.Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 300 (2005)
156. A.Govindaraj, E.Flahaout, Ch.Laurent, A.Peigney, A.Rousset, C.N.R.Rao. *J. Mater. Res.*, **14**, 2567 (1999)
157. Ch.Laurent, A.Peigney, E.Flahaout, A.Rousset. *Mater. Res. Bull.*, **35**, 661 (2000)
158. Ch.Laurent, A.Peigney, E.Flahaout, R.Bacsa, A.Rousset. In *Science and Application of Nanotubes*. (Eds D.Tománek, R.Enbody). Kluwer Academic; Plenum, New York, 2000. P. 151
159. A.Peigney, Ch.Laurent, E.Flahaout, A.Rousset. *Ceram. Int.*, **26**, 677 (2000)
160. E.Flahaout, A.Peigney, Ch.Laurent, Ch.Marlière, F.Chastel, A.Rousset. *Acta Mater.*, **48**, 3803 (2000)
161. P.Coquay, E.De Grave, R.E.Vanderberghe, C.Dauwe, E.Flahaout, Ch.Laurent, A.Peigney, A.Rousset. *Acta Mater.*, **48**, 3015 (2000)
162. A.Peigney, P.Coquay, E.Flahaout, R.E.Vanderberghe, E.De Grave, Ch.Laurent. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9699 (2001)
163. A.Peigney, E.Flahaout, Ch.Laurent, F.Chastel, A.Rousset. *Chem. Phys. Lett.*, **352**, 20 (2002)
164. E.Flahaout, R.Bacsa, A.Peigney, Ch.Laurent. *Chem. Commun.*, 1442 (2003)
165. E.Flahaout, A.Peigney, Ch.Laurent. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **3**, 151 (2003)
166. A.Cordier, E.Flahaout, C.Viazzi, Ch.Laurent, A.Peigney. *J. Mater. Chem.*, **15**, 4041 (2005)
167. E.Flahaout, A.Govindaraj, A.Peigney, Ch.Laurent, A.Rousset, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 236 (1999)
168. E.Flahaout, A.Peigney, Ch.Laurent, A.Rousset. *J. Mater. Chem.*, **10**, 249 (2000)
169. P.Coquay, A.Peigney, E.De Grave, E.Flahaout, R.E.Vanderberghe, Ch.Laurent. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17813 (2005)
170. P.Coquay, E.Flahaout, E.De Grave, A.Peigney, R.E.Vanderberghe, Ch.Laurent. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17825 (2005)
171. R.R.Bacsa, E.Flahaout, Ch.Laurent, A.Peigney, S.Aloni, P.Puech, W.S.Bacsa. *New J. Phys.*, **5**, 131 (2003)
172. E.Flahaout, Ch.Laurent, A.Peigney. *Carbon*, **43**, 375 (2003)
173. C.S.Du, N.Pan. *Nanotechnology*, **15**, 227 (2004)
174. L.Huang, S.P.Lau, Y.B.Zhang, B.K.Tay, Y.Q.Fu. *Nanotechnology*, **15**, 663 (2004)
175. Y.Tang, H.Cong, R.Zhong, H.-M.Cheng. *Carbon*, **42**, 3260 (2004)
176. O.Englander, D.Christensen, L.Li. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4797 (2003)
177. S.Chiaschi, Y.Murakami, Y.Miyauchi, S.Maruyama. *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 89 (2004)
178. A.Okamoto, H.Shinohara. *Carbon*, **43**, 431 (2005)
179. A.Okamoto, H.Shinohara. *R&D Rev. Toyota CRDL*, **40** (1), 22 (2005)
180. H.Liao, J.H.Hafner. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6941 (2004)
181. R.Zhang, R.K.Tsui, J.Tresek, A.M.Rawlett, I.Amlani, T.Hopson. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3137 (2003)
182. T.Ikuno, M.Katayama, N.Yamauchi, W.Wongwiriyan, S.Honda, K.Oura, R.Hobara, S.Hasegawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 860 (2004)
183. Y.Li, D.Mann, M.Rolandi, W.Kim, A.Ural, S.Hung, A.Javey, J.Cao, D.Wang, E.Yenilmez, Q.Wang, J.F.Gibson, Y.Nishi, H.Dai. *Nano Lett.*, **4**, 317 (2004)
184. H.Kinoshita, I.Kume, H.Sakai, M.Tagawa, N.Ohmae. *Carbon*, **42**, 2753 (2004)
185. T.Ikuno, S.-i.Honda, K.Kamada, K.Oura, M.Katayama. *J. Appl. Phys.*, **97**, 104329 (2005)
186. K.-Y.Lee, M.Katayama, S.-i.Honda, T.Kuzuoka, T.Miyake, Y.Terao, J.-G.Lee, H.Mori, T.Hirao, K.Oura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L804 (2003)
187. G.Zhang, D.Mann, L.Zhang, A.Javey, Y.Li, E.Yenilmez, Q.Wang, J.P.McVittie, Y.Nishi, J.Gibbons, H.Dai. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 16141 (2005)

188. K.B.K.Teo, M.Chhowalla, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, G.Pirio, P.Legagneux, F.Wyczisk, J.Oliver, D.Pribat. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **20**, 116 (2002)
189. Y.B.Zhu, W.L.Wang, K.J.Liao, Y.Ma. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1862 (2003)
190. K.Bartsch, A.Leonhardt. *Carbon*, **42**, 1731 (2004)
191. Y.Y.Wang, S.Gupta, R.J.Nemanich. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2601 (2004)
192. M.Chen, C.-M.Chen, H.-S.Koo, C.-F.Chen. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1829 (2003)
193. Y.S.Woo, D.Y.Jeon, I.T.Han, N.S.Lee, J.E.Jung, J.M.Kim. *Diamond Relat. Mater.*, **11**, 59 (2002)
194. M.Chhowalla, K.B.K.Teo, C.Ducati, N.L.Rupasinghe, G.A.J.Amaratunga, A.C.Ferrari, D.Roy, J.Robertson, W.I.Milne. *J. Appl. Phys.*, **90**, 5308 (2001)
195. S.Hofmann, M.Cantoro, B.Kleinsorge, C.Casiraghi, A.Parvez, J.Robertson, C.Ducati. *J. Appl. Phys.*, **98**, 034308 (2005)
196. S.Hofmann, G.Csanyi, A.C.Ferrari, C.Ducati, M.Cantoro, B.Kleinsorge, M.C.Payne, J.Robertson. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 91
197. S.Kishimoto, Y.Kojima, Y.Ohno, T.Sugai, H.Shinohara, T.Mizutani. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1554 (2005)
198. G.Zhong, T.Iwasaki, K.Honda, Y.Furukawa, I.Ohdomari, H.Kawarada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1558 (2005)
199. T.Kato, G.-H.Jeong, T.Hirata, R.Hatakeyama, K.Tohtji, K.Motomiya. *Chem. Phys. Lett.*, **381**, 422 (2003)
200. T.Kato, G.-H.Jeong, T.Hirata, R.Hatakeyama, K.Tohtji. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L 1278 (2004)
201. T.Kato, T.Hirata, R.Hatakeyama, K.Tohtji. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 57
202. Y.Li, S.Peng, D.Mann, J.Cao, R.Tu, K.J.Cho, H.Dai. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6968 (2005)
203. A.Gohier, S.Point, A.Djouadi, A.Granier, T.Minea. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 116
204. A.H.Mahan, J.L.Alleman, M.J.Heben, P.A.Parilla, K.M.Jones, A.C.Dillon. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4061 (2002)
205. L.T.T.Tuyen, P.N.Minh, E.Roduner, P.T.D.Chi, T.Ono, H.Miyashita, P.H.Khoi, M.Esashi. *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 333 (2005)
206. S.Orlanducci, A.Fiori, E.Tamburri, V.Sessa, M.L.Terranova, M.Rossi. *Cryst. Res. Technol.*, **40**, 928 (2005)
207. Y.Fujiwara, K.Maehashi, Y.Ohno, K.Inoue, K.Matsumoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1581 (2005)
208. Y.Fujiwara, K.Maehashi, Y.Ohno, K.Inoue, K.Matsumoto. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 60
209. R.Alexandrescu, A.Crunteanu, R.-E.Morjan, I.Morjan, F.Rohmund, L.K.L.Falk, G.Ledoux, F.Huisken. *Infrared Phys. Technol.*, **44**, 43 (2003)
210. B.Chen, P.Wu. *Carbon*, **43**, 3172 (2005)
211. H.Hongo, M.Yudasaka, T.Ichihashi, F.Niney, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 349 (2002)
212. J.Kong, C.Zhou, A.Morpurgo, H.T.Soh, C.F.Quate, C.Marcus, H.Dai. *Appl. Phys. A*, **69**, 305 (1999)
213. A.M.Cassell, J.A.Raymakers, J.Kong, H.Dai. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6484 (1999)
214. H.T.Soh, C.F.Quate, A.F.Morpurgo, C.F.Marcus, J.Kong, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 627 (1999)
215. M.Su, Bo Zheng, J.Lie. *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 321 (2000)
216. R.R.Bacsa, Ch.Laurent, A.Peigney, W.S.Bacsa, Th.Vaugien, A.Rousset. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 566 (2000)
217. J.-F.Colomer, J.-M.Benoit, C.Stephane, S.Lefrant, G.Van Tendeloo, J.B.Nagy. *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 11 (2001)
218. L.An, J.M.Owens, L.E.McNeil, J.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13688 (2002)
219. C.L.Cheung, A.Kurtz, H.Park, C.M.Lieber. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2429 (2002)
220. A.Harutyunyan, B.Pradhan, U.Kim, G.Chen, P.C.Eklund. *Nano Lett.*, **2**, 525 (2002)
221. W.C.Ren, F.Li, J.Chen, S.Bai, H.-M.Cheng. *Chem. Phys. Lett.*, **359**, 196 (2002)
222. J.Geng, C.Singh, D.S.Shepard, M.S.P.Shafer, B.F.G.Johnson, A.H.Windle. *Chem. Commun.*, 2666 (2002)
223. G.L.Hornyak, L.Grigorian, A.C.Dillon, P.A.Parilla, K.M.Jones, M.J.Heben. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2821 (2002)
224. L.Delzeit, C.Nguyen, R.Stevens, M.Meyappan. *Nanotechnology*, **13**, 280 (2002)
225. S.Matsumoto, L.Pan, H.Tokumoto, Y.Nakayama. *Physica B, Condens. Matter*, **323**, 275 (2002)
226. Y.Zhang, Y.Li, D.Wang, H.Dai. *Appl. Phys. A*, **74**, 325 (2002)
227. Q.Li, H.Yan, Y.Cheng, J.Zhang, Z.Liu. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1179 (2002)
228. H.Yan, Q.Li, Z.Liu. *Carbon*, **40**, 2693 (2002)
229. Y.J.Yoon, J.C.Bae, H.K.Baik, S.J.Cho, S.-J.Lee, K.M.Song, N.S.Myung. *Physica B, Condens. Matter*, **323**, 318 (2002)
230. C.Jiang, J.Zhao, H.A.Therese, M.Friedrich, A.Mews. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8742 (2003)
231. W.Z.Li, J.G.Wen, M.Sennett, Z.F.Ren. *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 299 (2003)
232. B.C.Liu, S.C.Lyu, Y.J.Lee, S.K.Choi, S.J.Eum, C.W.Yang, C.Y.Park, C.J.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **373**, 475 (2003)
233. W.Liu, W.Cai, L.Tao, X.Li, Z.Yao. *J. Mater. Sci.*, **38**, 3051 (2003)
234. F.Li, S.G.Chou, W.Ren, J.A.Gardecki, A.K.Swan, M.S.Ünlü, B.B.Goldberg, H.-M.Cheng, M.S.Dresselhaus. *J. Mater. Res.*, **18**, 1251 (2003)
235. Q.Li, H.Yan, J.Zhang, Z.Liu. *Carbon*, **41**, 2876 (2003)
236. W.Qian, T.Liu, F.Wei, Z.Wang, H.Yu. *Carbon*, **41**, 846 (2003)
237. J.W.Ward, B.Q.Wei, P.M.Ajayan. *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 717 (2003)
238. H.Ago, K.Nakamura, N.Uehara, M.Tsui. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18908 (2004)
239. H.C.Choi, S.Y.Kim, W.S.Jang, S.Y.Bae, J.Park, K.L.Kim, K.Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 255 (2004)
240. J.-F.Colomer, L.Henrard, P.Launios, G.Van Tendeloo, A.A.Lukas, Ph.Lambin. *Chem. Commun.*, 2592 (2004)
241. Y.Li, X.Zhang, L.Shen, J.Luo, X.Tao, F.Liu, G.Xu, Y.Wang, H.J.Geise, G.Van Tendeloo. *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 276 (2004)
242. L.W.Liu, J.H.Fang, L.Lu, Y.J.Ma, Z.Zhang, H.F.Fang, A.Z.Jin, C.Z.Gu. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18460 (2004)
243. J.B.Nagy, G.Bister, A.Fonseca, D.Méhn, I.Kirichi, Z.E.Horváth, L.P.Biró. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 326 (2004)
244. W.Qian, T.Liu, F.Wei, Z.Wang, Y.Li. *Appl. Catal. A*, **258**, 121 (2004)
245. B.C.Liu, B.Yu, M.X.Zhang. *Chem. Phys. Lett.*, **407**, 232 (2005)
246. Z.Zhong, F.Chen, X.Xiong, H.Soon, J.Lin, K.L.Tan. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 183 (2004)
247. H.Ago, S.Imamura, T.Okazaki, T.Saito, M.Yumura, M.Tsui. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10035 (2005)
248. H.Muramatsu, T.Hayashi, Y.A.Kim, M.Endo, M.Terrones, M.S.Dresselhaus. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, 404 (2005)
249. M.Endo, H.Muramatsu, T.Hayashi, Y.A.Kim, M.Terrones, M.S.Dresselhaus. *Nature (London)*, **433**, 476 (2005)
250. D.Takagi, Y.Homma, S.Suzuki, Y.Kobayashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1564 (2005)
251. W.Zhou, Y.Zhang, X.Li, S.Yuan, Z.Jin, J.Xu, Y.Li. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6963 (2005)
252. E.F.Mosavi, M.M.Akbarnejad, G.Abolhamid, A.M.Rashidi. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 71
253. Q.Zhang, H.Yu, G.Luo, W.Qian, F.Wei. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 74
254. Z.E.Horváth, L.P.Biró, G.Van Tendeloo, C.Tondeur, G.Bister, N.Pierard, A.Fonseca, J.B.Nagy. *Solid State Phenom.*, **94**, 271 (2003)
255. A.Peigney, Ch.Laurent, A.Rousset. *J. Mater. Chem.*, **9**, 1167 (1999)

256. J.-F.Colomer, C.Stephan, S.Lefrant, G.Van Tendeloo, I.Willems, Z.Kónya, A.Fonseca, Ch.Laurent, J.B.Nagy. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 83 (2000)
257. G.Gu, G.Philipp, X.Wu, M.Burghard, A.M.Bittner, S.Roth. *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 295 (2001)
258. H.Allouche, M.Monthieux, R.L.Jacobsen. *Carbon*, **41**, 2897 (2003)
259. J.-F.Colomer, L.Henrard, G.Van Tendeloo, A.Lukas, P.Lambin. *J. Mater. Chem.*, **14**, 603 (2004)
260. M.J.Pender, L.A.Sowards, B.Maruyama, R.A.Vaia, M.O.Stone. *Chem. Mater.*, **16**, 2544 (2004)
261. C.H.Hsu, C.-F.Chen, C.-C.Chen, S.-Y.Chan. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 739 (2005)
262. D.L.Ma, C.H.Tsai. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 110
263. J.Hafner, M.Bronikowski, B.Azamian, P.Nikolaev, A.Rinzler, D.Colbert, K.Smith, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 195 (1998)
264. J.-F.Colomer, G.Bister, I.Willems, Z.Kónya, A.Fonseca, G.Van Tendeloo, J.B.Nagy. *Chem. Commun.*, 1343 (1999)
265. C.L.Cheung, J.H.Hafner, T.W.Odom, K.Kim, C.M.Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3136 (2000)
266. C.L.Cheung, J.H.Hafner, C.M.Lieber. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97**, 3809 (2000)
267. C.Park, M.A.Keane. *Langmuir*, **17**, 8386 (2001)
268. J.H.Hafner, C.-L.Cheung, T.H.Oosterkamp, C.M.Lieber. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 743 (2001)
269. A.J.Hart, A.H.Slocum. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 64
270. A.J.Hart, A.H.Slocum. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 65
271. V.Ivanov, A.Fonseca, J.B.Nagy, A.Lukas, P.Lambin, D.Bernaerts, X.B.Zhang. *Carbon*, **33**, 1727 (1995)
272. A.Fonseca, K.Hernadi, P.Piedigrosso, J.-F.Colomer, K.Mukhopadhyay, R.Dooe, S.Lazarescu, L.P.Biro, Ph.Lambin, P.A.Thiry, D.Bernaerts, J.B.Nagy. *Appl. Phys. A*, **67**, 11 (1998)
273. C.J.Lee, D.W.Kim, T.J.Lee, Y.C.Choi, Y.S.Park, Y.H.Lee, W.B.Choi, N.S.Lee, G.-S.Park, J.M.Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 461 (1999)
274. Y.H.Mo, A.K.M.F.Kibria, K.S.Nahm. *Synth. Met.*, **122**, 443 (2001)
275. C.Klinke, J.-M.Bonard, K.Kern. *Surf. Sci.*, **492**, 195 (2001)
276. L.Dong, J.Jiao, S.Foxley, D.W.Tuggle, C.L.Mosher, G.H.Grathoff. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**, 155 (2002)
277. O.A.Nerushev, R.-E.Morjan, D.I.Ostrovskii, M.Sveningsson, M.Jönsson, F.Rohmund, E.E.B.Campbell. *Physica B, Condens. Matter*, **323**, 51 (2002)
278. A.Okamoto, T.Kawakubo, T.Hiraoka, T.Okazaki, T.Sugai, H.Shinohara. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **387**, 317 (2002)
279. I.Willems, Z.Kónya, A.Fonseca, J.B.Nagy. *Appl. Catal. A*, **229**, 229 (2002)
280. T.Hiraoka, T.Kawakubo, J.Kimura, R.Taniguchi, A.Okamoto, T.Okazaki, T.Sugai, Y.Ozeki, M.Yoshikawa, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 679 (2003)
281. Y.Huh, J.Y.Lee, J.Cheon, Y.K.Hong, J.Y.Koo, T.Y.Koo, T.J.Lee, C.J.Lee. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2297 (2003)
282. H.Cui, G.Eres, J.Y.Howe, A.Puretzky, M.Varela, D.B.Geohegan, D.H.Lowndes. *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 222 (2003)
283. S.Hofmann, C.Ducati, B.Kleinsorge, J.Robertson. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4661 (2003)
284. H.J.Jeong, K.H.An, S.C.Lim, M.-S.Park, J.-S.Chang, S.-E.Park, S.J.Eum, C.W.Yang, C.-Y.Park, Y.H.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 263 (2003)
285. P.N.López, I.R.Ramos, A.G.Ruiz. *Carbon*, **41**, 2509 (2003)
286. S.N.Zaretsky, Y.-K.Hong, D.H.Ha, J.-H.Yoon, J.Cheon, J.-Y.Koo. *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 300 (2003)
287. B.C.Liu, S.C.Lyu, S.I.Jung, H.K.Kang, C.-W.Yang, J.W.Park, C.Y.Park, C.J.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 104 (2004)
288. Md.Shajahan, Y.H.Mo, A.K.M.Fazle Kibria, M.J.Kim, K.S.Nahm. *Carbon*, **42**, 2245 (2004)
289. R.G.Lacerda, A.S.Teh, M.H.Yang, K.B.K.Teo, N.L.Rupasinghe, S.H.Dalal, K.K.K.Kozioł, D.Roy, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, M.Chhowalla, D.G.Hasco, F.Wyczisk, P.Legagneux. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 269 (2004)
290. R.G.Lacerda, K.B.K.Teo, A.S.Teh, M.H.Yang, S.H.Dalal, D.A.Jefferson, J.H.Durrell, N.L.Rupasinghe, D.Roy, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, F.Wyczisk, P.Legagneux, M.Chhowalla. *J. Appl. Phys.*, **96**, 4456 (2004)
291. G.S.Duesberg, A.P.Graham, F.Kreupl, M.Liebau, R.Seidel, E.Unger, W.Hoenlein. *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 354 (2004)
292. O.Suekane, T.Nagasaka, K.Kiyotaki, T.Nosaka, Y.Nakayama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L1214 (2004)
293. R.Sharma, P.Rez, M.M.J.Treacy, S.J.Stuart. *J. Electron Microsc.*, **54**, 231 (2005)
294. G.Eres, A.A.Puretzky, D.B.Geohegan, C.M.Rouleau, H.Cui. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 135
295. I.I.Khodos, Yu.A.Kasumov, V.N.Matveev, V.T.Volkov, A.Yu.Kasumov. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 53
296. Á.Kukovecz, D.Méhn, E.Nemes-Nagy, R.Szabó, I.Kiricsi. *Carbon*, **43**, 2842 (2005)
297. K.Liu, K.Jiang, C.Feng, Z.Chen, S.Fan. *Carbon*, **43**, 2850 (2005)
298. A.A.Puretzky, D.B.Geohegan, S.Jesse, I.N.Ivanov, G.Eres. *Appl. Phys. A*, **81**, 223 (2005)
299. D.Kondo, S.Sato, Y.Awano. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 77
300. R.Sharma, Z.Iqbal. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 990 (2004)
301. A.Javey, Q.Wang, A.Ural, Y.Li, H.Dai. *Nano Lett.*, **2**, 929 (2002)
302. H.C.Choi, W.Kim, D.Wang, H.Dai. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12361 (2002)
303. H.C.Choi, S.Kundaria, D.Wang, A.Ajavey, Q.Wang, M.Roland, H.Dai. *Nano Lett.*, **3**, 157 (2003)
304. Q.Fu, S.Huang, J.Liu. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6124 (2004)
305. Q.Li, H.Yan, J.Zhang, Z.Liu. *Carbon*, **42**, 829 (2004)
306. Y.Yao, L.K.L.Falk, R.E.Morjan, O.A.Nerushev, E.E.B.Campbell. *J. Microsc.*, **219**, 69 (2005)
307. C.Bower, W.Zhu, S.Jin, O.Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 830 (2000)
308. D.B.Hash, M.S.Bell, K.B.K.Teo, B.A.Crudén, W.I.Milne, M.Meyyappan. *Nanotechnology*, **16**, 925 (2005)
309. Z.Y.Juang, J.F.Lai, C.H.Weng, J.H.Lee, H.J.Lai, T.S.Lai, C.H.Tsai. *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 2140 (2004)
310. M.S.Bell, R.G.Lacerda, K.B.K.Teo, N.L.Rupasinghe, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, M.Chhowalla. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1137 (2004)
311. S.Maruyama, R.Kojima, Y.Miyauchi, S.Chiashi, M.Kohno. *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002)
312. Y.Murakami, Y.Miyauchi, S.Chiashi, S.Maruyama. *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 49 (2003)
313. Y.Murakami, Y.Miyauchi, S.Chiashi, S.Maruyama. *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 53 (2003)
314. Y.Murakami, S.Chiashi, Y.Miyauchi, S.Maruyama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1221 (2004)
315. S.Maruyama, Y.Murakami, Y.Shibuta, Y.Miyauchi, S.Chiashi. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 360 (2004)
316. H.Igarashi, H.Murakami, Y.Murakami, S.Maruyama, N.Nakashima. *Chem. Phys. Lett.*, **392**, 529 (2004)
317. M.Kohno, T.Orii, M.Hirasawa, T.Seto, Y.Murakami, S.Chiashi, Y.Miyauchi, S.Maruyama. *Appl. Phys. A*, **79**, 787 (2004)
318. S.Yamashita, Y.Inoue, S.Maruyama, Y.Murakami, H.Yaguchi, M.Jablonski, S.Y.Set. *Opt. Lett.*, **29**, 1581 (2004)
319. S.Noda, Y.Tsuji, Y.Murakami, S.Maruyama. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 173106 (2005)
320. Y.Ohno, Y.Kurokawa, S.Kishimoto, T.Mizutani, T.Shimada, M.Ishida, T.Okazaki, H.Shinohara, Y.Murakami, S.Maruyama, A.Sakai, K.Hiraga. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 023109 (2005)

321. Y.Ohno, S.Iwatsu, T.Hiraoka, T.Okazaki, S.Kishimoto, K.Maezawa, H.Shinohara, T.Mizutani. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 4116 (2003)
322. S.Inoue, Y.Kikuchi. *Chem. Phys. Lett.*, **410**, 209 (2005)
323. H.E.Unalan, M.Chhowalla. *Nanotechnology*, **16**, 2153 (2005)
324. H.E.Unalan, M.Chhowalla. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **858**, HH1.5.1 (2005)
325. S.Filatov, G.Kuchinski. In *The 7th Biennial International Workshop on Fulleren Atomic Clusters IWFA'2005. (Abstracts of Reports)*. St. Petersburg, 2005. P. 219
326. P.Ramesh, T.Okazaki, R.Taniguchi, T.Sugai, K.Sato, Y.Ozeki, H.Shinohara. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1141 (2005)
327. H.Yang, P.Mercier, S.C.Wang, D.L.Akins. *Chem. Phys. Lett.*, **416**, 18 (2005)
328. K.B.Kouravelou, S.V.Sotirchos. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **10**, 243 (2005)
329. T.Okazaki, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 606 (2003)
330. M.Kumar, Y.Ando. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1845 (2003)
331. R.J.Andrews, C.F.Smith, A.J.Alexander. *Carbon*, **44**, 341 (2006)
332. L.-C.Qin, X.Zhao, K.Hirahara, Y.Miyamoto, Y.Ando, S.Iijima. *Nature (London)*, **408**, 50 (2000)
333. H.Yan, Q.Li, J.Zhang, Z.Liu. In *The 8th International Conference on Electronic Materials, IUMRS-ICEM, 2002*. Xi'an, China, 2002. P. 1
334. W.Qian, H.Yu, F.Wei, Q.F.Zhang, Z.Wang. *Carbon*, **40**, 2968 (2002)
335. P.Pinheiro, M.C.Schouler, P.Gadelle, M.Mermoux, E.Dooryhée. *Carbon*, **38**, 1469 (2000)
336. J.E.Herrera, L.Balzano, A.Borgna, W.E.Alvarez, D.E.Resasco. *J. Catal.*, **204**, 129 (2001)
337. W.E.Alvarez, B.Kitiyanan, A.Borgna, D.E.Resasco. *Carbon*, **39**, 547 (2001)
338. J.H.Han, S.H.Choi, T.Y.Lee, J.B.Yoo, C.Y.Park, T.W.Jeong, H.J.Kim, Y.J.Park, I.T.Han, J.N.Heo, C.S.Lee, J.H.Lee, S.G.Yu, W.K.Yi, J.M.Kim. *Physica B, Condens. Matter*, **323**, 182 (2002)
339. B.Zheng, C.Lu, G.Gu, A.Makarovsky, G.Finkelstein, J.Liu. *Nano Lett.*, **2**, 895 (2002)
340. B.Zheng, Y.Li, J.Liu. *Appl. Phys. A*, **74**, 345 (2002)
341. A.Lan, Z.Iqbal, M.Libera, H.Grebel. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 433 (2002)
342. J.P.Pinheiro, M.C.Schouler, P.Gadelle. *Carbon*, **41**, 2949 (2003)
343. J.E.Herrera, D.E.Resasco. *J. Catal.*, **221**, 354 (2004)
344. Y.T.Zhu, G.W.Egeland, Y.Li, Q.X.Jia, J.Gallegos, A.Serquis, X.Z.Liao, D.E.Peterson, R.C.Dye, B.J.Roop, M.A.Hoffbauer. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 189 (2004)
345. D.E.Resasco, J.E.Herrera, L.Balzano. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 398 (2004)
346. K.Seo, C.Kim, B.Kim, Y.H.Lee, K.Song. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4308 (2004)
347. Y.Chen, D.Ciuparu, Y.Yang, S.Lim, C.Wang, G.L.Haller, L.D.Pfefferle. *Nanotechnology*, **16**, S476 (2005)
348. G.F.Zhong, T.Iwasaki, K.Honda, Y.Furukawa, I.Ohdomari, H.Kawarada. *Chem. Vap. Deposition*, **11**, 127 (2005)
349. P.Queipo, A.G.Nasibulin, P.V.Pikhitsa, H.Jiang, E.I.Kauppinen. In *The 6th International Conference on Science Application of Nanotubes. (Abstracts of Reports)*. Gothenburg, Sweden, 2005. P. 48
350. T.Guo. In *Nanotechnology in Catalysis. Vol. 1.* (Eds B.Zhou, S.Hermans, G.A.Somorjai). Springer-Verlag, Berlin, 2004. P. 137; <http://nanofast.ucdavis.edu/Publications/Ch7.pdf>
351. K.H.Park, M.Chhowalla, Z.Iqbal, F.Sesti. *J. Biol. Chem.*, **278**, 50212 (2003)
352. M.Pérez-Mendoza, C.Vallés, W.K.Maser, M.T.Martínez, A.M.Benito. *Nanotechnology*, **16**, S224 (2005)
353. I.Willems, Z.Kónya, J.-F.Colomer, G.Van Tendeloo, N.Nagaraju, A.Fonseca, J.B.Nagy. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 71 (2000)
354. S.C.Lyu, B.C.Liu, S.H.Lee, C.Y.Park, H.K.Kang, C.-W.Yang, C.J.Lee. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2192 (2004)
355. D.Méhn, A.Fonseca, G.Bister, J.B.Nagy. *Chem. Phys. Lett.*, **393**, 378 (2004)
356. L.Shen, X.Zhang, Y.Li, X.Yang, J.Luo, G.Xu. *Nanotechnology*, **15**, 337 (2004)
357. S.Tang, Z.Zhong, Z.Xiong, L.Sun, L.Liu, J.Lin, Z.X.Shen, K.L.Tan. *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 19 (2001)
358. G.Y.Xiong, Y.Suda, D.Z.Wang, J.Y.Huang, Z.F.Ren. *Nanotechnology*, **16**, 532 (2005)
359. P.Coquay, Ch.Laurent, A.Peigney, O.Quénard, E.De Grave, R.E.Vanderberghe. *Hyperfine Interact.*, **130**, 275 (2000)
360. T.Sugai, T.Okazaki, H.Yoshida, H.Shinohara. *New J. Phys.*, **6**, 21 (2004)
361. Y.Li, X.B.Zhang, X.Y.Tao, J.M.Xu, W.Z.Huang, J.H.Luo, Z.Q.Luo, T.Li, F.Liu, Y.Bao, H.J.Geise. *Carbon*, **43**, 295 (2005)
362. H.M.Christen, A.A.Puretzky, H.Cui, K.Belay, P.H.Fleming, D.B.Geohegan, D.H.Lowndes. *Nano Lett.*, **4**, 1939 (2004)
363. I.T.Han, B.K.Kim, H.J.Kim, M.Yang, Y.W.Jin, S.J.Jung, N.Lee, S.K.Kim, J.M.Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 139 (2004)
364. I.T.Han, H.J.Kim, Y.J.Park, Y.W.Jin, J.E.Jung, J.M.Kim, B.K.Kim, N.Lee, S.K.Kim. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 3631 (2004)
365. R.Y.Zhang, I.Amlani, J.Baker, J.Tresek, R.K.Tsui. *Nano Lett.*, **3**, 731 (2003)
366. S.Honda, Y.-G.Baek, K.-Y.Lee, T.Ikuno, T.Kuzuoka, J.-T.Ryu, S.Ohkura, M.Katayama, K.Aoki, T.Hirao, K.Oura. *Thin Solid Films*, **464–465**, 290 (2004)
367. W.Wongwiriapan, M.Katayama, T.Ikuno, N.Yamauchi, T.Mizuta, T.Murakami, S.-i.Honda, K.Oura, K.Kisoda, H.Harima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 457 (2005)
368. K.-Y.Lee, S.-i.Honda, M.Katayama, T.Miyake, K.Himura, K.Oura, J.-G.Lee, H.Mori, T.Hiro. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **23**, 1450 (2005)
369. E.Yenilmez, Q.Wang, R.J.Chen, D.Wang, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2225 (2002)
370. Y.Li, J.Liu, Y.Wang, Z.L.Wang. *Chem. Mater.*, **13**, 1008 (2001)
371. W.-Q.Deng, X.Xu, W.A.Goddard III. *Nano Lett.*, **4**, 2331 (2004)
372. N.Franklin, H.Dai. *Adv. Mater.*, **12**, 890 (2000)
373. A.M.Cassell, S.Verma, L.Delzeit, M.Meyappan, J.Han. *Langmuir*, **17**, 260 (2001)
374. I.A.Kinloch, M.S.P.Shaffer, Y.M.Lam, A.H.Windle. *Carbon*, **42**, 101 (2004)
375. B.Chen, G.Parker II, J.Han, M.Meyappan, A.M.Cassell. *Chem. Mater.*, **14**, 1891 (2002)
376. A.G.Nasibulin, P.V.Pikhitsa, H.Jiang, E.I.Kauppinen. *Carbon*, **43**, 2251 (2005)
377. M.Ishida, H.Hongo, F.Nihey, Y.Ochiai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L1356 (2004)
378. H.-N.Lin, Y.-H.Chang, J.-H.Yen, J.-H.Hsu, I.-C.Leu, M.-H.Hon. *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 422 (2004)
379. T.de los Arcos, M.G.Garnier, P.Oelhafen, D.Mathys, J.W.Seo, C.Domingo, J.V.García-Ramos, S.Sánchez-Cortés. *Carbon*, **42**, 187 (2004)
380. T.de los Arcos, M.G.Garnier, J.W.Seo, P.Oelhafen, V.Thommen, D.Mathys. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7728 (2004)
381. M.S.Kabir, R.E.Morjan, O.A.Nerushev, P.Lundgren, S.Bengtsson, P.Enokson, E.E.B.Campbell. *Nanotechnology*, **16**, 458 (2005)
382. L.Delzeit, B.Chen, A.Cassell, R.Stevens, C.Nguyen, M.Meyappan. *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 368 (2001)
383. I.K.Song, W.J.Yu, Y.S.Cho, G.S.Choi, D.Kim. *Nanotechnology*, **15**, 590 (2004)
384. P.Launois, R.Morel, D.Le Bolloc'h, P.A.Albouy, Z.K.Tang, G.Li, J.Chen. *Solid State Commun.*, **116**, 99 (2000)
385. Y.Li, W.Kim, Y.Zhang, M.Roland, D.Wang, H.Dai. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11424 (2001)
386. L.F.Sun, S.S.Xie, J.M.Mao, Z.W.Pan, B.H.Chang, W.Y.Zhou, G.Wang, L.X.Qian. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 828 (2000)
387. Y.Chen, D.Ciuparu, S.Lim, G.L.Haller, L.D.Pfefferle. *Carbon*, **44**, 67 (2006)
388. P.Coquay, E.De Grave, A.Peigney, R.E.Vanderberghe, Ch.Laurent. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 13186 (2002)
389. P.Coquay, A.Peigney, E.De Grave, R.E.Vanderberghe, Ch.Laurent. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 13199 (2002)
390. J.-F.Colomer, L.Henrard, E.Flahaut, G.Van Tendeloo, A.A.Lukas, Ph.Lambin. *Nano Lett.*, **3**, 685 (2003)
391. X.Devaux, Ch.Laurent, A.Rousset. In *Nanostructured Materials. Vol. 2*. Pergamon Press, New York, 1993. P. 339

392. A.Peigney, Ch.Laurent, F.Dobigeon, A.Rousset. *J. Mater. Res.*, **12**, 613 (1997)
393. S.Lim, D.Ciuparu, C.Pak, F.Dobek, Y.Chen, D.Harding, L.Pfefferle, G.Haller. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11048 (2003)
394. S.Lim, D.Ciuparu, Y.Chen, Y.Yang, L.Pfefferle, G.L.Haller. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2285 (2005)
395. S.Lim, Y.Yang, D.Ciuparu, C.Wang, Y.Chen, L.Pfefferle, G.L.Haller. *Top. Catal.*, **34**, 31 (2005)
396. B.C.Liu, S.H.Tang, Z.L.Liu, B.L.Zhang, T.Chen, S.Y.Zhang. *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 297 (2002)
397. Q.Liang, Q.Li, B.L.Zhang, Z.L.Yu. *Chin. Chem. Lett.*, **11**, 559 (2000)
398. Q.Liang, L.Z.Gao, Q.Li, S.H.Tang, B.C.Liu, Z.L.Yu. *Carbon*, **39**, 897 (2001)
399. S.Delpeux, K.Szostak, E.Frackowiak, S.Bonnamy, F.Béguin. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**, 481 (2002)
400. K.C.Patil, S.T.Aruna, T.Mimani. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6**, 507 (2002)
401. Y.Soneda, K.Szostak, S.Delpeux, S.Bonnamy, F.Béguin. *AIP Conf. Proc.*, **591** (1), 199 (2001)
402. P.Chen, H.B.Zhang, G.D.Lin, Q.Hong, K.R.Tsai. *Carbon*, **35**, 1495 (1997)
403. P.Chen, X.Wu, J.Lin, K.L.Tan. *Carbon*, **38**, 139 (2000)
404. L.Chen, X.Sun, Y.Liu, Y.Li. *Appl. Catal. A*, **265**, 123 (2004)
405. Y.Kobayashi, H.Nakashima, D.Tanigaki, Y.Homma. *Thin Solid Films*, **464–465**, 289 (2004)
406. J.Geng, H.Li, V.B.Golovko, D.S.Shephard, D.A.Jefferson, B.F.G.Johnson, S.Hofmann, B.Kleinsorge, J.Robertson, C.Ducati. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18446 (2004)
407. H.-F.Cheng, Y.Chou, K.-S.Liu, C.-H.Tsai, I.-N.Lin. *Physica B, Condens. Matter*, **323**, 308 (2002)
408. H.Ago, T.Komatsu, S.Ohshima, Y.Kuriki, M.Yumura. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 79 (2000)
409. H.Ago, K.Murata, M.Yumura, J.Yotani, S.Uemura. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 811 (2003)
410. H.Ago, J.Qi, K.Tsukagoshi, K.Murata, S.Ohshima, Y.Aoyagi, M.Yumura. *J. Electroanal. Chem.*, **559**, 25 (2003)
411. Y.Zhou, A.Gaur, S.-H.Hur, C.Kochabas, M.A.Mritl, M.Shim, J.A.Rogers. *Nano Lett.*, **4**, 2031 (2004)
412. C.Klinke, E.Delvigne, J.V.Barth, K.Kern. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21677 (2005)
413. M.Yoshimura, K.Tanaka, K.Ueda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1562 (2005)
414. R.M.Kramer, L.A.Sowards, M.J.Pender, M.O.Stone, R.R.Naik. *Langmuir*, **21**, 8466 (2005)
415. Y.Y.Wang, G.Y.Tang, F.A.M.Koeck, B.Brown, J.M.Garguilo, R.J.Nemanich. *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 1287 (2004)
416. Y.Y.Wang, S.Gupta, R.J.Nemanich, Z.J.Liu, L.C.Qin. *J. Appl. Phys.*, **98**, 014312 (2005)
417. K.B.K.Teo, S.-B.Lee, M.Chhowalla, V.Semet, Vu Thien Binh, O.Groening, M.Castignolles, A.Loiseau, G.Pirio, P.Legagneux, D.Pribat, D.G.Hasko, H.Ahmed, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne. *Nanotechnology*, **14**, 204 (2003)
418. H.M.Christen, I.Ohkubo, C.M.Rouleau, G.E.Jellison, A.A.Puretzky, D.B.Geohegan, D.H.Lowndes. *Meas. Sci. Technol.*, **16**, 21 (2005)
419. C.J.Taylor, R.E.Cavicchi, C.B.Montgomery, S.Turner. *Nanotechnology*, **15**, 62 (2004)
420. Q.Jiang, Y.W.Wang, J.C.Li. *Appl. Surf. Sci.*, **152**, 156 (1999)
421. K.Kempa, B.Kimball, J.Rybczynski, Z.P.Huang, P.F.Wu, D.Steeves, M.Sennett, M.Giersig, D.V.G.L.N.Rao, D.L.Carnahan, D.Z.Wang, J.Y.Lao, W.Z.Li, Z.F.Ren. *Nano Lett.*, **3**, 13 (2003)
422. Z.P.Huang, D.L.Carnahan, J.Rybczynski, M.Giersig, M.Sennett, D.Z.Wang, J.G.Wen, K.Kempa, Z.F.Ren. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 460 (2003)
423. S.Lastella, Y.J.Jung, H.Yang, R.Vajtai, P.M.Ajayan, C.Y.Ryu, D.A.Rider, I.Manners. *J. Mater. Chem.*, **14**, 1791 (2004)
424. H.Kind, J.-M.Bonard. *Adv. Mater.*, **11**, 1285 (1999)
425. H.Yokomichi, F.Sakai, M.Ichihara, N.Kishimoto. *Physica B, Condens. Matter*, **323**, 311 (2002)
426. H.Kind, J.-M.Bonard, L.Forró, K.Kern, K.Hernadi, L.-O.Nilsson, L.Schlapbach. *Langmuir*, **16**, 6877 (2000)
427. Y.Chen, J.Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 033103 (2005)
428. T.Hayashi, Y.A.Kim, T.Matoba, M.Esaka, K.Nishimura, M.Endo, M.S.Dresselhaus. *Nano Lett.*, **3**, 887 (2003)
429. S.-H.Tsai, C.-T.Shui, S.-H.Lai, H.-C.Shih. *Carbon*, **40**, 1597 (2002)
430. J.-M.Ting, R.-M.Liu. *Carbon*, **41**, 601 (2003)
431. H.Yu, Q.Zhang, F.Wei, W.Qian, G.Luo. *Carbon*, **41**, 2855 (2003)
432. J.Gavillet, A.Loiseau, C.Journet, F.Williams, F.Ducastelle, J.-C.Charlier. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 275504 (2001)
433. J.-H.Huang, H.-N.Lin, C.-C.Chuang, H.-W.Lai, J.-H.Hsu. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 744 (2005)
434. C.J.Lee, J.Park, Y.Huh, J.Y.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 33 (2001)
435. X.D.Bai, J.D.Guo, J.Yu, E.G.Wang, J.Yuan, W.Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2624 (2000)
436. J.-M.Bonard, M.Croci, F.Conus, T.Stöckli, A.Chatelain. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2836 (2002)
437. D.N.Futaba, K.Hata, T.Yamada, K.Mizuno, M.Yumura, S.Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 056104 (2005)
438. E.G.Rakov, I.G.Ivanov, S.N.Blinov, N.V.Kazakov, V.V.Skudin, N.G.Digurov, A.K.Bogdanovich. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **12**, 29 (2004)
439. U.Narkiewicz, W.Arabczyk, W.Konicki, I.Kucharewicz. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **8**, 53 (2004)
440. U.Narkiewicz, W.Arabczyk, W.Konicki. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **13**, Suppl. 1, 99 (2005)
441. V.Vinciguerra, F.Buonocore, G.Panzer, L.Occhipinti. *Nanotechnology*, **14**, 655 (2003)
442. Y.T.Lee, J.Park, Y.S.Choi, H.Ryu, H.J.Lee. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7614 (2002)
443. E.F.Kukovitsky, S.G.L'vov, N.A.Sainov. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 65 (2000)
444. S.Helveg, C.Lopez-Cartes, J.Sehested, P.L.Hansen, B.S.Clausen, J.R.Rostrup-Nielsen, F.Abild-Pedersen, J.K.Norskov. *Nature (London)*, **427**, 426 (2004)
445. T.Ichihashi, J.Fujita, M.Ishida, Y.Ochiai. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 215702 (2004)
446. D.B.Geohegan, A.A.Puretzky, I.N.Ivanov, S.Jesse, G.Eres, J.Y.Howe. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1851 (2003)
447. L.M.Dell'Acqua-Bellavitis, J.D.Ballard, P.M.Ajayan, R.W.Siegel. *Nano Lett.*, **4**, 1613 (2004)
448. J.-M.Bonard, M.Croci, C.Klinke, F.Conus, I.Afraoui, T.Stöckli, A.Chatelain. *Phys. Rev. B*, **67**, 085412 (2003)
449. D.-H.Kim, H.-S.Jang, C.-D.Kim, D.-S.Cho, H.-S.Yang, H.-D.Kang, B.-K.Min, H.-R.Lee. *Nano Lett.*, **3**, 863 (2003)
450. S.Hofmann, B.Kleinsorge, C.Ducati, J.Robertson. *New J. Phys.*, **5**, 153 (2003)
451. C.Ducati, I.Alexandrou, M.Chhowalla, G.A.J.Amaratunga, J.Robertson. *J. Appl. Phys.*, **92**, 3299 (2002)
452. S.Hofmann, G.Csányi, A.C.Ferrari, M.C.Paine, J.Robertson. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 036101 (2005)
453. A.Gorbunov, O.Jost, W.Pompe, A.Graff. *Carbon*, **40**, 113 (2002)
454. Y.H.Lee, S.G.Kim, D.Tománek. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2393 (1997)
455. S.B.Sinnott, R.Andrews, D.Qian, A.M.Rao, Z.Mao, E.C.Dickey, F.Derbyshire. *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 25 (1999)
456. A.N.Andriotis, M.Menon, G.Froudakis. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3193 (2000)
457. S.Maruyama, Y.Shibuta. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **387**, 87 (2002)
458. H.Kanzow, P.Bernier, A.Ding. *Appl. Phys. A*, **74**, 411 (2002)
459. O.A.Louchev, Y.Sato, H.Kanda. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2752 (2002)
460. O.A.Louchev, Y.Sato, H.Kanda. *Phys. Rev. E*, **66**, 011601 (2002)
461. O.A.Louchev, T.Laude, Y.Sato, H.Kanda. *J. Chem. Phys.*, **118**, 7622 (2003)
462. Y.Shibuta, S.Maruyama. *Heat Transfer — Asian Res.*, **32**, 690 (2003)
463. F.Ding, A.Rosén, K.Bolton. *J. Chem. Phys.*, **121**, 2775 (2004)
464. F.Ding, K.Bolton, A.Rosén. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **22**, 1471 (2004)
465. F.Ding, A.Rosén, K.Bolton. *Phys. Rev. B*, **70**, 075416 (2004)
466. F.Ding, A.Rosén, K.Bolton. *Chem. Phys. Lett.*, **393**, 309 (2004)
467. F.Ding, A.Rosé, K.Bolton. *Carbon*, **43**, 2215 (2005)

468. O.A.Louchev, H.Kanda, A.Rosén, K.Bolton. *J. Chem. Phys.*, **121**, 446 (2004)
469. S.Pannala, R.F.Wood. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 463 (2004)
470. C.Klinke, J.-M.Bonard, K.Kern. *Phys. Rev. B*, **71**, 035403 (2005)
471. J.-Y.Raty, F.Gygi, G.Galli. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 096103 (2005)
472. F.Ding, K.Bolton, A.Rosén. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17369 (2004)
473. J.Zhao, A.Martinez-Limia, P.B.Balbuena. *Nanotechnology*, **16**, S575 (2005)
474. M.Grujicic, G.Gao, B.Gersten. *Mater. Sci. Eng. B*, **94**, 247 (2002)
475. M.Grujicic, G.Gao, B.Gersten. *Appl. Surf. Sci.*, **191**, 223 (2002)
476. R.T.K.Baker, M.A.Barber, P.S.Harris, F.S.Feter, R.J.Waite. *J. Catal.*, **26**, 51 (1972)
477. F.Larouche, O.Smiljanic, X.Sun, B.L.Stansfield. *Carbon*, **43**, 986 (2005)
478. V.L.Kuznetsov, A.N.Usoltseva, A.L.Chuvilin, E.D.Obratsova, J.-M.Bonard. *Phys. Rev. B*, **64**, 235401 (2001)
479. C.H.Lin, S.H.Lee, C.M.Hsu, C.T.Kuo. *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 2147 (2004)
480. O.Jost, A.Gorbunov, X.Liu, W.Pompe, J.Fink. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 433 (2004)
481. W.Z.Li, J.G.Wen, Y.Tu, Z.F.Ren. *Appl. Phys. A*, **73**, 259 (2001)
482. *Nanotube 2006. The 7th International Conference on Scientific Application of Nanotubes. (Book of Abstracts)*. Nagano, Japan, 2006
483. П.Н.Дьячков. *Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения*. БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 2006
484. Э.Г.Раков. *Нанотрубки и фуллерены. (Учебное пособие)*. (Новая Университетская библиотека). Логос, Москва, 2006
485. *Understanding Carbon Nanotubes*. (Ed. A.Loiseau). Springer-Verlag, Berlin, 2006

PREPARATION OF THIN-WALLED CARBON NANOTUBES BY CATALYTIC PYROLYSIS ON A SUPPORT

E.G.Rakov

D.I.Mendeleev Russian University of Chemical Technology

9, Miusskaya pl., 125047 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)490-7523

The preparation of single-walled, double-walled and thin multi-walled carbon nanotubes by hydrocarbon pyrolysis or carbon monoxide catalytic decomposition on a support is considered. The versions of the methods, reagents and catalysts are described systematically. The kinetics and mechanisms of the processes are characterised. Trends in development of methods for nanotube synthesis are shown, namely, the increasing role of pyrolytic methods as compared with the graphite sublimation. The advantages of thin multi-walled nanotubes over the single-walled ones are noted. Some unsolved problems are formulated.

Bibliography — 485 references.

Received 11th May 2006