

УДК 544.478:546.26:539.261

**НА ПУТИ К ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ
МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
ЧЕРЕЗ *IN SITU* И *EX SITU* ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ИХ РОСТА****Д.В. Красников^{1,2}, А.Н. Шмаков^{1,2,3}, В.Л. Кузнецов^{1,2}, А.В. Ищенко^{1,2}**¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: dk@catalysis.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 6 июня 2016 г.

Условия синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) определяют такие их характеристики, как распределение по диаметру, структура и дефектность графеновых стенок, доля примесей металлов и аморфного углерода. В настоящей работе рассмотрено влияние состава катализатора и условий проведения синтеза на распределение по диаметру и структуру стенок нанотрубок. С помощью *ex situ* и *in situ* методов рентгенофазового анализа на синхротронном излучении (РФАСИ), газовой хроматографии и *ex situ* просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние размера частиц активного компонента катализатора синтеза МУНТ (размерный эффект) на его производительность. Данные, полученные в камере для *in situ* исследований РФАСИ, согласуются с результатами, полученными в лабораторном трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора, что дает основания расширить применимость метода. Впервые показано увеличение доли графеновых стенок в общем диаметре многослойных нанотрубок при увеличении времени синтеза.

DOI: 10.15372/JSC20160719

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, *in situ* методы исследования, катализ, синхротронное излучение, дифракция.**ВВЕДЕНИЕ**

Ввиду наличия уникальных структурных, механических, электрических, тепловых и оптических свойств [1, 2] многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) начинают активно использоваться в качестве компонентов для создания широкого ряда разнообразных композиционных материалов, применяемых во многих областях жизнедеятельности человека [3], среди которых наиболее важными являются аэрокосмическая, военно-техническая, автомобильная, строительная и медицинская промышленности, электроника и др. [4—6]. Однако эффективность использования в каждом из приложений требует наличия специального для данного случая набора параметров МУНТ — оптимального распределения по диаметрам, аспектного соотношения (отношения длины к диаметру), степени агломерированности, допустимого уровня дефектности, содержания примесей, электро-физических свойств и др. [7]. Поэтому, несмотря на достигнутые успехи в области промышленного синтеза МУНТ различными фирмами с уровнем производства до нескольких тысяч тонн в год, задача получения МУНТ с заданными свойствами не решена полностью, что накладывает определенные ограничения на их широкое использование в высокотехнологичных областях.

Существуют различные подходы к решению проблемы оптимизации свойств МУНТ для обеспечения их эффективного введения в композиционные материалы. В частности, полученные МУНТ подвергают различным постобработкам с использованием химической функционализации их поверхности (в жидкой [8] и газовой фазе [9, 10]) и различных физических методов (УЗ-диспергирование, размол [11], высокотемпературный прогрев [12]). Однако определяющими успех применения МУНТ в той или иной области являются структурно-текстурные параметры, фактически сформировавшиеся на стадии их синтеза. Эти параметры зависят от химического состава катализатора, методов его приготовления и активации [13, 14], условий проведения синтеза (температуры и парциальных давлений реагентов — источника углерода, степени разбавления реакционной смеси инертным газом) [15, 16], а также от введения промотирующих добавок в газовую среду [17] или катализатор [18]. Таким образом, для успешного управления процессами получения УНТ с заданными характеристиками необходимо четко осознавать взаимосвязь факторов, влияющих на параметры МУНТ, т.е. понимать механизм роста нанотрубок.

Поскольку процессы эволюции активного компонента катализатора в ходе роста МУНТ протекают достаточно быстро и являются неравновесными (например, спекание активного компонента или диффузия углерода к нанотрубке), данные стадии могут быть исследованы только с помощью *in situ* методов с высоким временным разрешением. Так, с помощью *in situ* просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), впервые произведенной Helveg [19], было обнаружено реструктурирование поверхности активного компонента, а также подтверждены результаты моделирования стадий активации катализатора [20]. С помощью *in situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было установлено [21], что в случае использования носителей, слабо взаимодействующих с активным компонентом, например, диоксида кремния, большая часть железного катализатора находится в металлическом состоянии. Также с помощью *in situ* РФЭС удалось отследить нуклеацию МУНТ как взрывообразное увеличение интенсивности пика C_{1s} , соответствующего связям C—C, по сравнению с интенсивностью пика, соответствующего взаимодействию углерода с активным металлом катализатора [22].

Несмотря на большой объем информации, который может быть получен с помощью *in situ* рентгенофазового анализа (РФА), применение этого метода было ограничено низким уровнем отношения сигнал/шум, что приводило к необходимости увеличивать время накопления дифрактограммы. Тем не менее еще в 2004 г. Nishimura и соавторы [23] наблюдали последовательное восстановление магнетита (время записи одной дифрактограммы 6—10 мин), образование твердого раствора углерода в металле и карбидов на железном катализаторе. При исследовании динамики областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметров решетки железа было обнаружено последовательное увеличение параметра решетки металла при сохранении значения ОКР, связанное с растворением углерода в металле. Однако *in situ* РФА с секундным разрешением стал возможен только с применением синхротронного излучения (СИ) в качестве источника. В 2012 г. с помощью *in situ* РФАСИ нами было показано [24], что при добавлении кобальта к железному активному компоненту можно избежать одного из путей дезактивации катализатора, а именно: образования стабильных карбидов. Также было установлено, что при изменении носителя бикомпонентного Fe—Co-катализатора меняется его дисперсность и степень восстановления. Образование карбида железа при росте МУНТ на Fe-катализаторе было также в 2012 г. рассмотрено в [25] и показано, что в зависимости от типа решетки исходного железа (α или γ) процесс образования карбидов может быть в случае γ формы кинетически заторможен. Стоит отметить, что эти данные согласуются с результатами [24], так как согласно фазовой диаграмме Fe—C переход между α и γ формами невозможен при температурах, используемых в наших работах. В работе [26] мы показали, что в условиях недостатка углеродного сырья в ходе активации катализатора может происходить дезактивация части Fe—Co частиц путем инкапсулирования в углеродных оболочках. Кроме этого, при восстановлении этиленом смешанных оксидов Fe, Co и Ca не обнаружено формирования промежуточных оксидных фаз [26].

В данной статье мы подробно рассматриваем эволюцию частиц активного компонента Fe—Co катализаторов и структуры многослойных углеродных нанотрубок в ходе синтеза. Обсуждается влияние размера частиц активного компонента на скорость синтеза МУНТ, а также сходимость результатов, получаемых в *ex situ* и *in situ* условиях исследования активации катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе были использованы высокодисперсные оксидные катализаторы, разработанные в лаборатории наноструктурированных углеродных материалов Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН) [27] и полученные по методу полимеризованных комплексных предшественников (Pechini) [28]. Суть данного подхода состоит в формировании органической матрицы, получаемой путем конденсации полиосновной кислоты и спирта, в объеме которой практически гомогенно распределены ионы металлов. В настоящей работе в качестве металлов активного компонента были использованы Fe и Co с мольным соотношением 2:1, а в качестве компонента носителя — Al или Ca (далее каталитические системы Fe₂Co/Al₂O₃ и Fe₂Co/CaO соответственно). Последующее выжигание органической матрицы приводит к образованию системы смешанных высокодисперсных оксидов, а их восстановление имеет результатом образование активных частиц железокобальтового сплава [26]. Данные катализаторы позволяют получать УНТ с узким распределением по диаметру при средних значениях 8 и 24 нм, высокой чистотой (доля *sp*² углерода > 99 %) и выходом до 70 и 30 г МУНТ на 1 г катализатора в час для Fe₂Co/Al₂O₃ и Fe₂Co/CaO соответственно (рис. 1).

МУНТ были получены методом химического осаждения из газовой фазы на поверхности катализатора (CCVD) из этилена с использованием трубчатого реактора проточного типа с автоматизированным управлением процессом (контроль температуры, потоков газов, анализ хроматограмм). В ходе стандартного эксперимента навеску катализатора (~50 мг) помещали в горячую реакционную зону кварцевой трубы (*T* = 670 °С) и после короткого термостатирования в токе Ar подвергали обработке эквимольной смесью Ar и C₂H₄ (скорость потока 24 л/ч) в течение заданного времени.

Съемки ЭМ изображений для изучения структуры катализаторов и МУНТ производили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением по точкам 0,194 нм и решетке 0,14 нм.

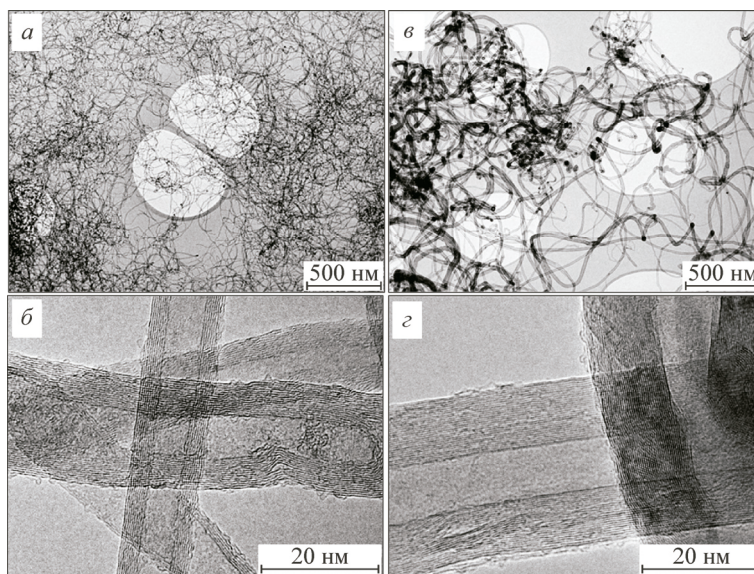


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ МУНТ, полученные на катализаторах Fe₂Co/Al₂O₃ (а и б) и Fe₂Co/CaO (в и г)

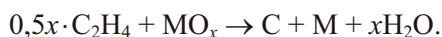
Анализ содержания воды в отходящих газах проводили с использованием проточного измерителя влажности газов ИВГ-1 МК-С-В (РФ) с емкостным сенсором адсорбционного типа в качестве чувствительного элемента, способным регистрировать влажность в пределах точки росы -120 — $+50$ °С (погрешность измерения не более 2 °С) и температуру исследуемых газов -55 — $+150$ °С.

Анализ отходящих газов проводили с использованием газового хроматографа ЦВЕТ 100 (СССР) с катарометром в качестве детектора. В данных условиях время удерживания для водорода составляло 18 с, оксида углерода 62 с, диоксида углерода и этилена более 35 мин, поэтому исследовали динамику изменения содержания первых двух газов. Стандартное время записи единичной хроматограммы составляло 40 с.

Эксперименты по *in situ* РФАСИ проводились в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ ИЯФ СО РАН) на станции СИ "Прецизионная дифрактометрия" накопителя электронов ВЭПП-3. Исследования были выполнены с использованием высокотемпературной рентгеновской камеры-реактора ХРК-900 (Anton Paar, Австрия) с однокоординатным детектором OD-3М [29]. Рабочая длина волны излучения составляла $1,017$ Å. В ходе проведения эксперимента камеру (670 °С), в которой находился катализатор (50—80 мг) в атмосфере N_2 , продували газовой смесью азота и этилена заданного состава (стандартно 4:1, скорость потока от 1,5 мл/мин), время записи одной дифрактограммы от 1 с (время одного скана детектора 0,01 с). Идентификацию фаз производили на основании базы данных ICDD PDF-2. Расчет межплоскостного расстояния осуществляли по формуле Вульфа—Брэгга, размер кристаллитов приравнивали к области когерентного рассеяния, которую определяли по формуле Дебая—Шеррера. Исследования методом *ex situ* РФАСИ также проводили в СЦСТИ ИЯФ СО РАН на станции "Аномальное рассеяние". Кристалл Si(111) выделяет из непрерывного спектра СИ узкую полосу длин волн со степенью монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda \sim (3\div 5) \cdot 10^{-4}$. В каждом конкретном эксперименте может быть выбрана наиболее удобная длина волны излучения. В данной работе длина волны $\lambda = 1,7722$ Å, что ниже K -края поглощения железа. Таким образом, было существенно снижено поглощение излучения в образце, увеличен засвечиваемый объем образца и, следовательно, увеличено отношение полезного сигнала к фону. Дифрактометр, установленный на станции "Аномальное рассеяние", характеризуется высоким инструментальным угловым разрешением, которое обеспечивается малой угловой расходимостью пучка СИ в плоскости дифракции ($\sim 0,25$ мрад) и использованием плоского совершенного кристалла-анализатора Ge(111) на дифрагированном пучке. Рентгенограммы получают поточечным сканированием в требуемом диапазоне углов с шагом по углу $0,01 \div 0,05^\circ$ и временем накопления в точке $1 \div 5$ с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании кинетики синтеза МУНТ методом CCVD было обнаружено, что существует индукционный период, в ходе которого не наблюдается роста нанотрубок, протекают химические процессы, связанные с разложением этилена и образованием воды и водорода (рис. 2). При этом согласно данным газовой хроматографии практически весь углерод, который вводится в системы в форме этилена, накапливается в твердой фазе и не образует газофазных оксидов, что свидетельствует о восстановлении оксидов металлов по брутто-реакции:



Накопление углерода, происходящее в ходе стадии активации катализатора, предшествующей росту нанотрубок, может быть связано с необходимостью пересыщения металлической частицы углеродом для того, чтобы образовался зародыш нанотрубки. Появление воды, которое обусловлено восстановлением оксидов активных металлов этиленом, при этом начинается практически одновременно с образованием водорода, которое, в свою очередь, может быть вызвано разложением C_2H_4 на поверхности металлов, только что образовавшихся из оксидов.

При сравнении зависимостей конверсии этилена от времени подачи этилена для катализаторов Fe_2Co/CoO и Fe_2Co/Al_2O_3 (рис. 3) было обнаружено, что катализатор на оксиде алюминия

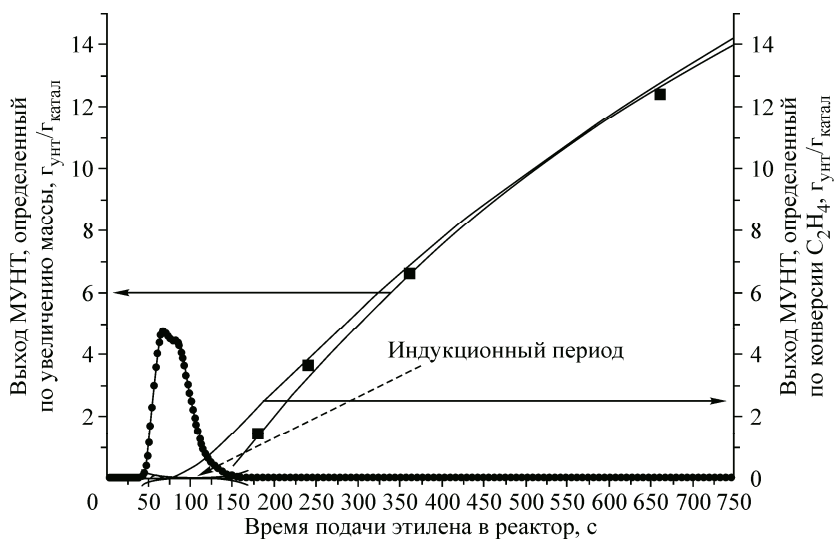


Рис. 2. Отображение индукционного периода (линия на оси $0x$) в ходе синтеза МУНТ. Также представлены график выхода МУНТ, рассчитанного по итоговому увеличению массы системы "МУНТ-катализатор" (черная линия, черные квадраты, левая ось $0y$), график выхода МУНТ, рассчитанного по конверсии этилена, и график выделения воды (кружки)

восстанавливается быстрее, чем катализатор на оксиде кальция. Согласно дифракционным данным в обоих случаях в результате активации формируется $Co-Fe$ сплав с объемно-центрированной решеткой, на котором и происходит рост нанотрубок [24]. Стоит отметить, что пиковая активность этих двух типов катализаторов отличается более чем в 2 раза. При этом данное соотношение окажется еще выше, если учесть, что активный компонент катализатора Fe_2Co/Al_2O_3 восстановлен не полностью в отличие от Fe_2Co/CaO . Поскольку оба этих катализатора имеют одинаковый по составу активный компонент (Fe_2Co), причиной подобной разницы в их активности может служить либо размерная чувствительность скорость-определяющей стадии процесса (средние диаметры металлических частиц катализаторов Fe_2Co/CaO и Fe_2Co/Al_2O_3 24 и 8 нм соответственно), либо взаимодействие с носителем. Скорость-определяющими стадиями роста МУНТ в зависимости от условий экспериментов признавали диффузию углерода через катализатор [30], адсорбцию [31] и разложение [32] углеродсодержащего сырья на поверхности металла. Однако в случае более быстрого роста МУНТ на более мелких частицах средний диаметр нанотрубок должен уменьшаться со временем синтеза.

Полученные с помощью ПЭМ статистические результаты действительно показывают небольшое, но все же значимое снижение среднего диаметра МУНТ (табл. 2). Однако помимо размерного эффекта (скорость роста нанотрубок возрастает при переходе к меньшим размерам металлических частиц, поэтому при увеличении времени реакции доля тонких МУНТ увеличивается, а средний диаметр снижается) причиной снижения среднего диаметра может являться уменьшение среднего размера каталитических

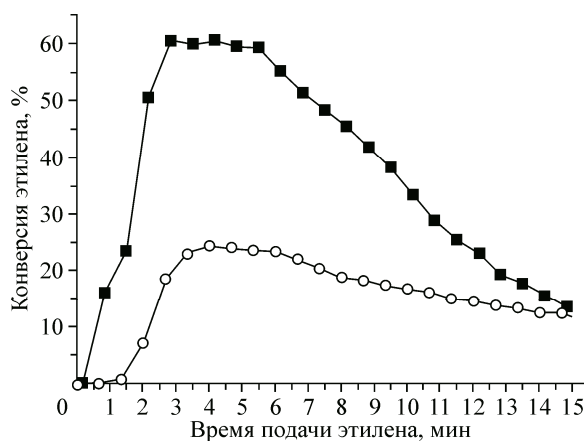


Рис. 3. Графики зависимостей конверсии этилена от времени подачи этилена для катализаторов Fe_2Co/CaO (линия с полыми шариками) и Fe_2Co/Al_2O_3 (линия с черными квадратами)

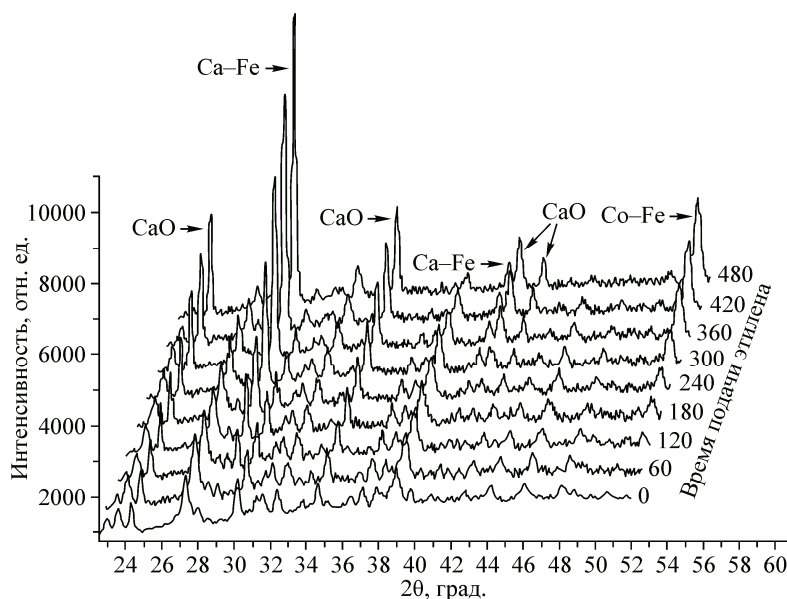
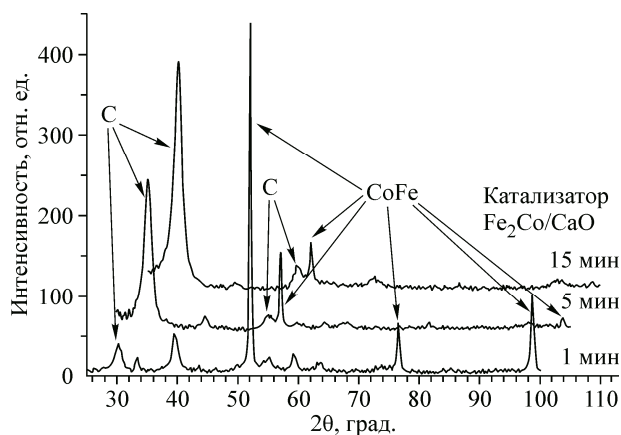


Рис. 4. Серия *in situ* дифрактограмм катализатора $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaO}$, полученных в токе этилена и азота при 670°C

частиц. Данный феномен может быть обусловлен инкапсуляцией части активного компонента за счет капиллярных сил, которые могут "разрывать" металлическую частицу. Для более точного выделения размерного эффекта необходимы прямые *in situ* ПЭМ измерения скорости роста на каждой отдельной трубке. В то же время причиной большей активности катализаторов $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ может также являться взаимодействие с носителем. В данном исследовании мы имеем два крайних случая взаимодействия с носителем: с оксидом кальция активный компонент взаимодействует слабо, в отличие от кислотного и сильного взаимодействующего носителя $\text{Co}(\text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [24]. Таким образом, несмотря на то, что размерный эффект может иметь влияние на активность катализатора, полученных на данный момент результатов недостаточно для того, чтобы утверждать его решающую роль.

Для рассмотрения сходимости результатов *ex situ* и *in situ* исследований активации катализатора $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaO}$ были проведены дублирующие эксперименты. В случае *in situ* исследований (рис. 4) наблюдается полное восстановление оксидных фаз (кроме CaO) и увеличение содержания сплава на основе железа и кобальта. Последующая нуклеация МУНТ и резкий рост объема системы привели к нарушению оптической схемы дифрактометра и искажению дифракционной картины, поэтому наиболее важная информация была получена на начальном этапе эксперимента. В случае *ex situ* РФАСИ экспериментов (рис. 5) была зафиксирована аналогичная картина в статических условиях. При этом время



обработки катализатора в реакционной среде для последующих *ex situ* экспериментов было значительно меньше, что вызвано большими давлением этилена и скоростью подачи газовой смеси. Однако следует отметить, что результаты определения фазового состава катализатора, а именно Co-Fe сплав с объемно-центрированной решеткой и оксид кальция,

Рис. 5. Серия *ex situ* дифрактограмм катализатора $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaO}$, полученных в трубчатом реакторе в токе этилена и аргона при 670°C

Т а б л и ц а 1

Сравнение значений средней толщины стенок (ПЭМ и РФАСИ исследования) МУНТ, синтезированных на катализаторе $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Время обработки этиленом, мин	<i>ex situ</i> РФАСИ, нм	<i>ex situ</i> ПЭМ, нм	РФАСИ/ПЭМ
1	2,04	2,12	0,963
5	2,27	2,37	0,959
15	2,29	2,30	0,994

Т а б л и ц а 2

Значения внешнего диаметра, толщина и плотность стенки МУНТ по данным ПЭМ

Время обработки этиленом, мин	Внешний диаметр МУНТ, нм	Толщина стенки МУНТ, нм	Плотность трубки, толщина/диаметр
1	8,93	2,12	0,237
5	8,83	2,37	0,268
15	8,07	2,30	0,285

совпадают в случае *ex situ* и *in situ* экспериментов. Более того, размеры ОКР активных компонентов крайне близки: 29 и 27 нм для *ex situ* и *in situ* соответственно. С учетом того, что средний диаметр трубок, полученный по результатам измерений с помощью ПЭМ, равен 24 нм, и что согласно механизму нуклеации нанотрубки ее размер несколько меньше размера частицы катализатора, можно утверждать, что оценка размеров на основании расчета ОКР верна. Таким образом, результаты *ex situ* и *in situ* экспериментов описывают экспериментальные условия, в ходе которых химические и физические процессы протекают по единым механизмам.

При анализе рефлекса $C(002)$ дифрактограмм, полученных с помощью *ex situ* РФАСИ, было обнаружено, что среднее расстояние между стенками МУНТ составляет 0,341 нм, что согласуется с литературными данными. При этом толщина стенки нанотрубки, определенная из ОКР, увеличивалась более чем на 10 % (табл. 1) с ростом времени реакции. Для проверки полученных результатов толщина стенки МУНТ для трех образцов была измерена методом ПЭМ (табл. 2). Полученные данные достаточно хорошо коррелируют с результатами РФАСИ (см. табл. 1). Таким образом, при увеличении времени синтеза с учетом уменьшения среднего диаметра нанотрубки становятся менее "полыми" в ходе синтеза, так как отношение толщина стенки/диаметр МУНТ растет (см. табл. 2). То есть доля центрального "просвета" (его также иногда называют внутренним диаметром) МУНТ падает с 53 до 43 %.

Наблюдаемый феномен может быть объяснен дополнительной нуклеацией внутренних слоев МУНТ в ходе синтеза, который обусловлен увеличением среднего количества углеродного сырья на одну частицу, вызванным дезактивацией части катализатора (см. рис. 3) и разностью скоростей диффузии углерода и его встраивания в структуру нанотрубки [33].

ВЫВОДЫ

Благодаря использованию синхротронного излучения методом рентгеновского фазового анализа (РФАСИ) были выявлены детали восстановления, активации и работы Fe—Co -катализатора синтеза МУНТ, которые невозможно обнаружить в случае применения лабораторных дифрактометров. В ходе исследования активации и работы катализатора было показано, что размерный эффект, заключающийся в ускорении роста МУНТ при уменьшении диаметра активного компонента, может оказывать значительное влияние на активность Fe—Co -катализаторов. Однако для точного выделения данного эффекта необходимо использование *in situ* ПЭМ. Было обнаружено, что в ходе синтеза МУНТ происходит увеличение толщины их стенок при незначительном уменьшении среднего диаметра. Показано, что результаты *ex situ* и *in situ* экспериментов с хорошей точностью совпадают, что позволяет расширить границы применимости данных, получаемых с использованием синхротронного излучения *in situ* в рентгеновской дифракционной камере. Нуклеация дополнительных слоев МУНТ и влияние размерного эффекта на активность катализаторов синтеза нанотрубок являются предметом наших будущих исследований.

Работа выполнена с использованием инфраструктуры ЦКП "СЦСТИ" на базе ВЭПП-3 и при частичной финансовой поддержке МинОбрНауки России (исследование МУНТ методом РФАСИ), РАН и ФАНО России (синтез МУНТ; проект V.45.3.5).

Авторы благодарят к.х.н. К.В. Елумееву за синтез катализаторов роста МУНТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carbon Nanotubes*. / A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus Eds. – V.111. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
2. *Bellucci S.* // *Phys. Status Solidi C*. – 2005. – **2**. – P. 34 – 47.
3. *Carbon nanotubes: science and applications*. / M. Meeyappan Ed. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
4. *Раков Э.Г.* // *Успехи химии*. – 2001. – **70**. – С. 934 – 973.
5. *Endo M., Strano M.S., Ajayan P.M.* In: *Carbon Nanotubes*, V.111 / A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus Eds. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. – P. 13 – 62.
6. *Раков Э.Г.* // *Успехи химии*. – 2013. – **82**. – С. 27 – 47.
7. *Szabó A., Perri C., Csató A., Giordano G., Vuono D., Nagy J.B.* // *Materials*. – 2010. – P. 3092 – 3140.
8. *Georgakilas V., Kordatos K., Prato M., Guldi D.M., Holzinger M., Hirsch A.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – **124**. – P. 760 – 761.
9. *Shao Z., Pang M., Xia W., Muhler M., Liang C.* // *J. Energy Chem.* – 2013. – **22**. – P. 804 – 810.
10. *Mazov I., Krasnikov D., Stadnichenko A., Kuznetsov V., Romanenko A., Anikeeva O., Tkachev E.* // *J. Nanotechnol.* – 2012. – **2012**. – P. 1 – 5.
11. *Kim Y.A., Hayashi T., Fukai Y., Endo M., Yanagisawa T., Dresselhaus M.S.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – **355**. – P. 279 – 284.
12. *Kuznetsov V.L., Elumeeva K.V., Ishchenko A.V., Beylina N.Y., Stepashkin A.A., Moseenkov S.I., Plyasova L.M., Molina I.Y., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Tkachev E.N.* // *Phys. Status Solidi B*. – 2010. – **247**. – P. 2695 – 2699.
13. *Dupuis A.* // *Prog. Mater. Sci.* – 2005. – **50**. – P. 929 – 961.
14. *Kuznetsov V., Bokova-Sirosh S., Moseenkov S., Ishchenko A., Krasnikov D., Kazakova M., Romanenko A., Tkachev E., Obratsova E.* // *Phys. Status Solidi B*. – 2014. – **251**. – P. 2444 – 2450.
15. *MacKenzie K.J., Dunens O.M., Harris A.T.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – **49**. – P. 5323 – 5338.
16. *Ying L.S., bin Mohd Salleh M.A., Mohamed Yusoff H.b., Abdul Rashid S.B., Abd. Razak J.b.* // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2011. – **17**. – P. 367 – 376.
17. *Hata K.* // *Science*. – 2004. – **306**. – P. 1362 – 1364.
18. *Nemeth K., Nemeth Z., Fejes D., Reti B., Balogh Z., Hernadi K.* // *Phys. Status Solidi B*. – 2011. – **248**. – **11**. – P. 2471 – 2474.
19. *Helveg S., López-Cartes C., Sehested J., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K.* // *Nature*. – 2004. – **427**. – P. 426 – 429.
20. *Moseler M., Cervantes-Sodi F., Hofmann S., Csányi G., Ferrari A.C.* // *ACS Nano*. – 2010. – **4**. – P. 7587 – 7595.
21. *Mattevi C., Wirth C.T., Hofmann S., Blume R., Cantoro M., Ducati C., Cepek C., Knop-Gericke A., Milne S., Castellarin-Cudia C., Dolafí S., Goldoni A., Schloegl R., Robertson J.* // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – **112**. – P. 12207 – 12213.
22. *Hofmann S., Sharma R., Ducati C., Du G., Mattevi C., Cepek C., Cantoro M., Pisana S., Parvez A., Cervantes-Sodi F., Ferrari A.C., Dunin-Borkowski R., Lizzit S., Petaccia L., Goldoni A., Robertson J.* // *Nano Lett.* – 2007. – **7**. – P. 602 – 608.
23. *Nishimura K., Okazaki N., Pan L., Nakayama Y.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – **43**. – P. L471 – L474.
24. *Kuznetsov V.L., Krasnikov D.V., Schmakov A.N., Elumeeva K.V.* // *Phys. Status Solidi B*. – 2012. – **249**. – P. 2390 – 2394.
25. *Wirth C.T., Bayer B.C., Gamalski A.D., Esconjauregui S., Weatherup R.S., Ducati C., Baehz C., Robertson J., Hofmann S.* // *Chem. Mater.* – 2012. – **24**. – P. 4633 – 4640.
26. *Красников Д.В., Шмаков А.Н., Кузнецов В.Л., Елумеева К.В., Ищенко А.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2013. – **77**, № 2. – С. 177 – 180.
27. *Елумеева К.В.* Каталитическое получение многослойных углеродных нанотрубок с регулируемыми свойствами. Дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 2012.
28. *Popa M.* // *Solid State Ion.* – 2002. – **151**. – P. 251 – 257.
29. *Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D., Pirogov B.Y., Sharafutdinov M.R., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.A., Zhulanov V.V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* – 2009. – **603**. – P. 76 – 79.
30. *Le Normand F., Švrček V., Senger A., Dintzer T., Pham-Huu C.* // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – **113**. – P. 14879 – 14892.
31. *Ni L., Kuroda K., Zhou L.-P., Kizuka T., Ohta K., Matsuishi K., Nakamura J.* // *Carbon*. – **44**. – P. 2265 – 2272.
32. *Pirard S.L., Douven S., Bossuot C., Heyen G., Pirard J.-P.* // *Carbon*. – 2007. – **45**. – P. 1167 – 1175.
33. *Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Бутенко Ю.В.* // *Кинетика и катализ*. – 2003. – **44**, № 5. – С. 791 – 800.