

# Итоговый отчет м.н.с. ГСПС ИК СО РАН Красникова Д.В. о реализации гранта КМПП 2014-2015 «Создание аэрогелей на основе многослойных углеродных нанотрубок с контролируемыми свойствами»

8 стр., 14 приложений, 17 ист. лит.

## *Введение*

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются материалом перспективным для использования в таких областях науки и техники как наноэлектроника, альтернативная энергетика, аэрокосмическая и строительные промышленности ввиду наличия уникальных механических, электрофизических, тепловых свойств [1,2]. При этом эффективность использования данного материала в каждом конкретном приложении зависит от наличия определенного набора свойств МУНТ, которые в свою очередь зависят от структуры и количества стенок индивидуальных, степени их дефектности [3]. В настоящее время МУНТ используются в качестве наполнителей в конструкционных материалах, лакокрасочных изделиях нового поколения [4]. Созданы успешно работающие прототипы топливных элементов и суперконденсаторов на основе МУНТ [5,6]. Мощности производства нанотрубок постоянно растут и превышают в настоящее время 3 тыс. тонн в год (объем рынка МУНТ > 500 млн. \$) [7].

Для эффективного использования нанотрубок в ряде приложений (акустика (звукопоглощение), экранирование электромагнитного излучения; использование в качестве носителей катализаторов или биологических объектов) необходимо создание структурированных и жестких полупродуктов на основе нанотрубок, которые, как правило, отличаются слабой гранулируемостью. Создание аэрогелей на основе нанотрубок является одним из наиболее перспективных материалов для решения данной проблемы. По определению, аэрогели — материалы, представляющие собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Углеродные аэрогели - высокопористые материалы, состоящие из трехмерного каркаса, образованного различными протяженными формами углеродных наноматериалов (пенами из аморфизованного или графитизированного углерода, графенами, углеродными нанотрубками), характеризующиеся низкой плотностью. К настоящему моменту в литературе накоплено значительное количество материала, связанного с синтезом углеродных аэрогелей из порошка исходных УНТ [8-12]. Основным подходом для создания аэрогелей подобным путем является сверхкритическая сушка дисперсий на

основе нанотрубок. Главным недостатком подобных материалов признается их недостаточная прочность и эластичность. Другие методы получения аэрогелей базируются на использовании подходов связывания фрагментов наноструктурированных углеродных материалов дополнительными химическими веществами (фуллерены, углеродные нанотрубки, графен и т.д.). Величина поверхности аэрогелей, полученных путем склеивания наноструктурированных форм углерода, значительным образом зависит от плотности структурообразующего материала, от типа связующего материала и его количества [8]. В частности, были описаны различные методики по получению углеродных аэрогелей за счет «склеивания» углеродных нанотрубок с использованием полимерных материалов (поливиниловый спирт, полиметилметакрилат и т.д.). Однако это приводило к снижению проводимости и увеличению плотности углеродного аэрогеля [9].

Несмотря на значительные успехи в создании аэрогелей из исходных нанотрубок, для реализации данного подхода необходимо дополнительное введение в схему производства УНТ дорогостоящих узлов. Поэтому более перспективным подходом может оказаться синтез аэрогелей нанотрубок непосредственно (*in situ*) в ходе проведения роста УНТ, который был реализован в ряде работ через газофазное напыление катализатора в ходе роста нанотрубок [13-14] или введение «разориентирующего» агента при синтезе ориентированных массивов УНТ [15]. *Тем не менее, на настоящий момент, автору неизвестны работы по синтезу аэрогелей непосредственно в условиях роста УНТ.*

#### *Цель работы*

Основной целью настоящего проекта является **разработка подходов по *in situ* синтезу аэрогеля в ходе роста многослойных УНТ (МУНТ) с контролируемыми свойствами.**

#### *Основные задачи*

Основной задачей проекта является создание аэрогелей на основе МУНТ с контролируемыми свойствами (формой, морфологией, пористой структурой, электрофизическими свойствами).

### *Методы и подходы, использованные на данном этапе выполнения проекта*

Суть подхода состоит в резком увеличении объема реакционной системы (до 400 раз) «катализатор-МУНТ», которое приводит к образованию ажурной трехмерной сетки нанотрубок (приложение 1).

Для достижения основных задач проекта на данном этапе решались следующие вопросы:

- Влияние условий приготовления катализатора на свойства аэрогелей
- Получение аэрогелей с заданной формой
- Влияние условий синтеза МУНТ на свойства аэрогеля.
- Механизм стабилизации структуры аэрогеля
- Защита интеллектуальной собственности

### *Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение*

*In situ* создание аэрогелей МУНТ возможно с помощью формовки катализаторов синтеза нанотрубок. В качестве процедур формовки катализатора были успешно применены следующие подходы: прессование, окатывание, склейка порошка растворителем. При этом форма получаемого аэрогеля на основе МУНТ задается исходной геометрической формой катализатора (приложение 2). Более того форма аэрогеля также может определяться геометрическими характеристиками реакционной ячейки, которая, по сути, выступает в форме темплата для будущего материала. Свойства индивидуальных нанотрубок, получаемых на исходном (порошок) и сформованном катализаторе отличаются незначительно.

В качестве модельного в настоящем проекте использовался катализатор Fe-Co/CaO, разработанный в ГСПС ИК СО РАН, позволяющий получать наиболее стабильные и жесткие аэрогели из исследованной линейки катализаторов. Полученные на этом катализаторе аэрогели стабильны при помещении в растворители и при приложении массы в более чем в 2500 раз превышающей их собственный вес (приложение 3). Аэрогели МУНТ, полученные на катализаторе Fe-Co/CaO, обладают удельной поверхностью 70-80 м<sup>2</sup>/г ( $d_{\text{МУНТ}} \sim 22$  нм) и относительно низкой долей пор (приложение 4), детектируемых с помощью метода БЭТ (порядка 1-2% об.), в общем объеме аэрогеля. Таким образом, исследуемые аэрогели могут быть успешно использованы в качестве носителей биологических объектов, для которых объем в микро- и мезопорах может быть труднодоступен.

При исследовании влияния условий формовки было показано, что удельная поверхность и плотность аэрогеля изменяются незначительным образом (таблица 1; приложение 5).

Таблица 1 Характеристики аэрогелей МУНТ, полученных на катализаторе Fe-Co/CaO, в зависимости от способа формования

Способ	Насыпная плотность, мг/см <sup>3</sup>	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Пористость по БЭТ, см <sup>3</sup> /г
Прессование	61	73	0.18
Окатывание	65	80	0.21
«Склеивание водой»	72	81	0.28

Так в случае использования прессования в качестве способа формовки катализатора катализатора получается аэрогель плотностью 61 мг/см<sup>3</sup> и имеющий удельную поверхность 73 м<sup>2</sup>/г. Большее значение удельной поверхности аэрогелей для двух других способов формовки может быть объяснено высокой плотностью спрессованного катализатора, которая приводит к незначительному увеличению среднего диаметра МУНТ (высокая плотность катализатора увеличивает время требуемое для активации металлических частиц и зародышеобразования МУНТ).

С целью понимания механизма формирования и стабилизации структуры аэрогелей была проведена серия экспериментов с малым временем синтеза МУНТ и разными типами катализаторов. Исходный сформованный катализатор Fe-Co/CaO представляет собой смесь высокодисперсных оксидов на основе Fe, Co и Ca (приложения 6 и 7) [16]. В ходе нагрева до реакционной температуры и подачи этилена происходит «разрыхление» структуры (приложение 6: 2 мин и 5 мин) катализатора вследствие восстановления оксидов на основе Fe и Co, а также зародышеобразование МУНТ (приложение 7: C и D), приводящее к разрыву кластеров частиц исходных оксидов. При этом из одной частицы катализатора или кластера частиц, представляющих собой CaO, на поверхности которого находится несколько частиц активного Fe-Co сплава [16], «растет» несколько МУНТ в разных направлениях, аналогично иглам морского ежа. Ввиду малого размера каждой частицы «CaO/несколько Fe-Co+МУНТ» статистически аэрогель укрупняется одинаково во всех направлениях одинаково, что приводит к сохранению геометрической формы (но не размеров) исходного сформованного катализатора. Более того, именно благодаря форме «морского ежа» системы «частица катализатора-нанотрубки» обеспечивается стабильность формы аэрогеля, так как напряженное взаимодействие (расталкивание) множества ежей приводит к образованию жесткой, переплетенной системы с морфологией клубков. После достижения определенной жесткости структуры аэрогеля

начинается его уплотнение (наблюдалось при исследовании зависимости свойств материала от времени синтеза), ввиду продолжающегося роста МУНТ. Подобное утверждение подтверждается тем, что катализатор Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который обеспечивает образование МУНТ с морфологией длинных параллельно ориентированных микромаассивов (тяжей) (приложение 8), не позволяет получить каких-либо жестких и стабильных аэрогелей. Эту ситуацию можно сравнить с попыткой получить жесткую структуру из случайно упакованных спичек, реализация которой крайне маловероятна (макромаассивы МУНТ, например). Использование катализаторов, обеспечивающих синтез МУНТ со смешанной морфологией (клубки и тяжи), приводит к промежуточным результатам: образуются хрупкие, но стабильные частицы аэрогелей без сохранения геометрической формы исходного катализатора (приложение 9). Таким образом, **для создания аэрогелей на основе МУНТ необходимы как стадия формирования катализатора (для задания его геометрических характеристик), так и получение нанотрубок с морфологией клубков** (для создания жесткой структуры).

В настоящий момент в ФИПС отправлена заявка на патент «Способ получения аэрогелей на основе многослойных углеродных нанотрубок», защищающий технологию получения рассматриваемых материалов.

С целью получения аэрогелей с заданной формой и стабильной структурой с одной стороны и поверхностью выше 80 м<sup>2</sup>/г с другой, была проведена серия экспериментов по получению аэрогелей МУНТ на основе смешанных (композитных) катализаторов. В результате использования подобного подхода удалось повысить удельную поверхность аэрогелей до 200 м<sup>2</sup>/г (прил. 10).

При создании композитных смесей к Fe-Co/CaO, позволявшему получать наиболее удовлетворительные результаты, добавлялись катализаторы, обеспечивавшие более высокую удельную поверхность. В ходе серии экспериментов, было показано, что при превышении соотношения 1:1 по массе образующиеся структуры МУНТ обладают неровной поверхностью и нестабильны (прил. 11А). При уменьшении доли примесного катализатора наблюдается получение все более стабильных аэрогелей. Тем не менее, уже при массовом соотношении 1:1 уже получают стабильные аэрогели МУНТ. При разбавлении исходного композита, доля МУНТ, полученных с помощью катализатора Fe-Co/CaO, в общем объеме меняется сообразно (с учетом разности плотностей и активностей примесных катализаторов), поэтому соотношение 1:1 является скорее

качественным порогом, который может значительно изменяться в зависимости от требований предъявляемых к конечному продукту.

В ходе реализации второго этапа проекта было проведено исследование электрофизических свойств МУНТ совместно с Томским государственным университетом. Было показано, что аэрогели МУНТ обладают значениями электрической и магнитной поляризуемостей близкими к металлам, в то время как имеют на несколько порядков меньшую плотность (прил. 12). Аэрогели МУНТ эффективно взаимодействуют с электромагнитным излучением в микроволновом диапазоне, что делает перспективным создание метаматериалов на их основе.

Другим подходом, позволявшим изменять поверхность аэрогелей МУНТ, а также повышать их устойчивость, было предложено создание латеральных углеродных отложений на поверхности нанотрубок. Данный процесс был исследован для порошков МУНТ и неоднократно представлен на конференциях различного уровня [17]. В исследованной области температур (650-750 °С) происходит пиролиз этилена на поверхности МУНТ, приводящий к их равномерному покрытию хлопьеобразными отложениями. Эти отложения являются полиароматическими углеводородами, с произвольным строением, что обусловлено радикальным механизмом их образования. Образование латеральных отложений снижает удельную поверхность МУНТ и увеличивает их плотность ввиду увеличения среднего диаметра МУНТ. Общее уравнение разложения этилена на поверхности нанотрубок выглядит следующим образом:

$$W = k_o * \exp\left(-257000/RT\right) * P_{C_2H_4}^2 * S_{МУНТ}$$

Данная методика была использована для аэрогелей МУНТ. Ввиду наличия остатков катализатора в аэрогеле МУНТ, в ходе создания латеральных отложений происходило также каталитическое разложение этилена, которое является побочной реакцией в данном случае. Ввиду малого значения удельной поверхности аэрогелей МУНТ, получаемых на катализаторе Fe-Co/CaO абсолютное снижение поверхности не превышало 10% при относительном увеличении массы за счет латеральных отложений углерода на 25% (прил. 13). После обработки этиленом аэрогели МУНТ становились более прочными, но менее эластичными, что позволяет использовать данный подход для упрочнения аэрогелей МУНТ, особенно тех, что были получены на композитных катализаторах.

В ходе выполнения работы не удалось обеспечить измерение механических свойств аэрогелей с целью количественного определения влияния того или иного фактора, что, несомненно, будет сделано в будущем.

*Список публикаций в открытой печати.*

К настоящему моменту в открытой печати опубликованы тезисы двух конференций, на которых была представлена настоящая работа (№1 и 2 списке). Статья, посвященная исследованию электрофизических характеристик аэрогелей (№3), также прошла первый уровень рецензирования, по результатам которого она была рекомендована к печати за некоторыми исправлениями («recommended for publication pending satisfactory revisions»), которые, в свою очередь, являются скорее косметическими правками нежели принципиальными недочетами содержательной части. Публикация патента (№4) по методологии синтеза аэрогелей ожидается во второй половине 2015. Также работа будет представлена в формате постерного доклада на Европейском конгрессе по катализу в сентябре 2015 (№5). В настоящий момент еще две статьи, посвященные синтезу аэрогелей и исследованию их проводимости в различных средах, находятся на разной стадии подготовки в рецензируемых зарубежных журналах.

1. Vladimir L. Kuznetsov, Valentin I. Suslyayev, Igor O. Dorofeev, Mariya A. Kazakova, Sergei I. Moseenkov, Tatyana E. Smirnova and **Dmitry V. Krasnikov** «Investigation of electromagnetic properties of MWCNT aerogels produced via catalytic ethylene decomposition» Physica Status Solidi B, (2015); in press
2. V. L. Kuznetsov, **D.V.Krasnikov**, M.A.Kazakova, S.I. Moseenkov, I.O. Dorofeev, T. E. Smirnova, V.I. Suslyayev “One step production of MWCNT aerogels via catalytic CVD ethylene decomposition” Book of abstracts of “29th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials”, p.98-99, 2015
3. **D.V. Krasnikov**, V.L. Kuznetsov, M.A.Kazakova, S.I. Moseenkov, T.E. Smirnova, V.I. Suslyayev, I.O. Dorofeev “In situ produced aerogels of the multi-walled carbon nanotubes” Program ad Abstracts of Japan-Russia joint seminar “Advanced Material Synthesis Process and Nanostructure”, Sendai, Japan, march 9-10, 2015
4. Кузнецов В. Л., Казакова М.А., Мосеев С.И., **Красников Д.В.** “Способ получения аэрогелей на основе многослойных углеродных нанотрубок ” заявка на патент 2014146924 (2014)
5. V.L. Kuznetsov, **D.V. Krasnikov**, M.A. Kazakova, S.I. Moseenkov, T.E. Smirnova, V.I. Suslyayev, I.O. Dorofeev “A one-step technique for in situ synthesis of the aerogels of the multi-walled carbon nanotubes”, 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015

*Степень выполнения поставленных задач; направления дальнейших фундаментальных или прикладных исследований, позволяющие Институту занять лидирующее положение в данной области*

Цели настоящего проекта выполнены в полном объеме и в срок. Единственным недостатком, влияющим на цельность результатов является отсутствие измерения механических свойств исследуемых аэрогелей, что однако не являлось целью проекта.

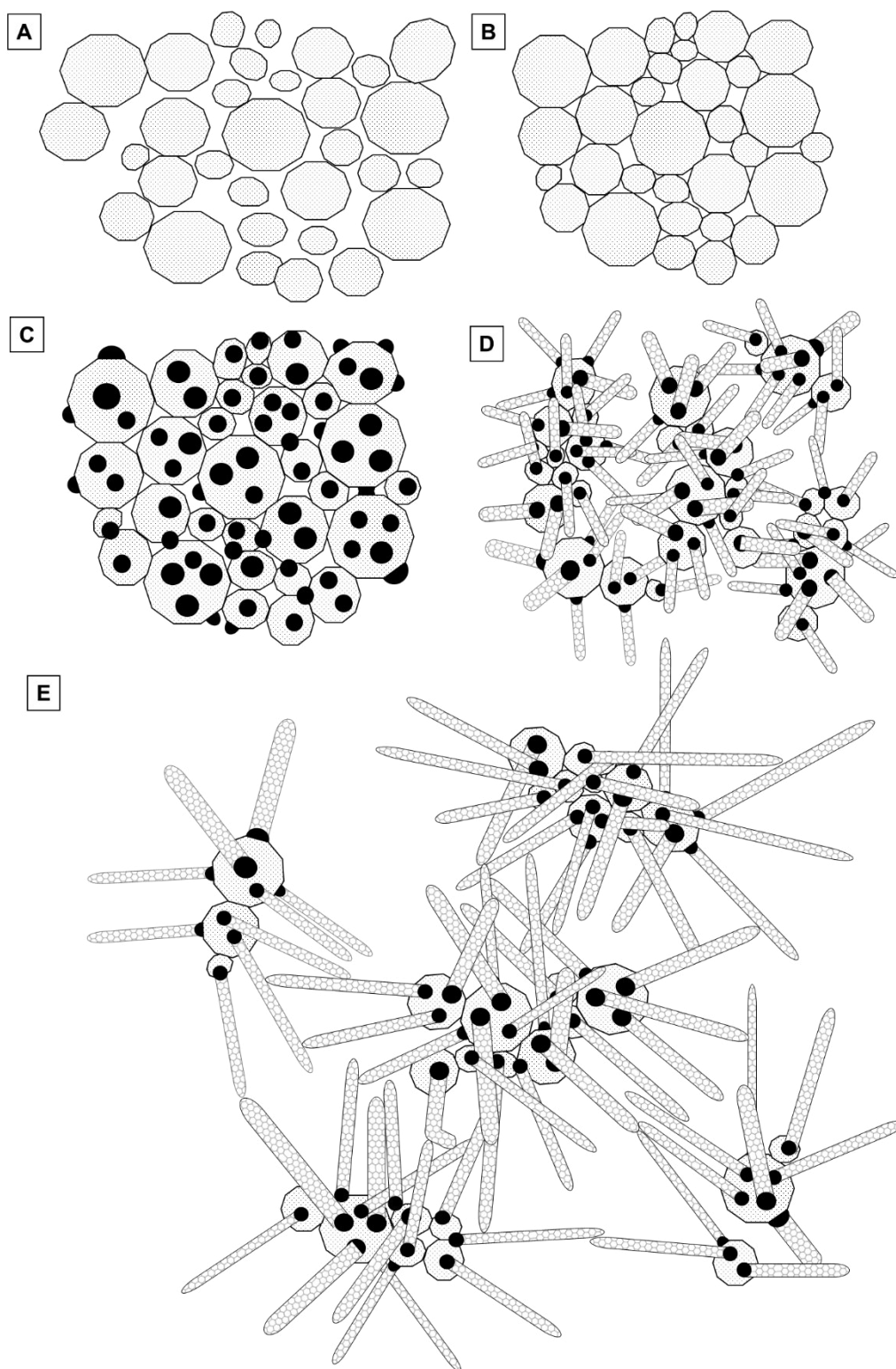
Ввиду оригинальности методики Институт катализа уже сейчас занимает лидирующее положение в области *in situ* получения аэрогелей МУНТ с заданной формой. В настоящее время инициированы и продолжаются ряд исследований, проводимых в сотрудничестве, как с другими подразделениями Института катализа, так и со сторонними научными организациями, посвященные:

- использованию аэрогелей МУНТ в качестве носителей ферментов
- созданию метаматериалов на основе аэрогелей для эффективного взаимодействия с электромагнитным излучением
- исследованию проводимости аэрогелей в различных средах и их использованию в качестве сенсоров



## Приложения

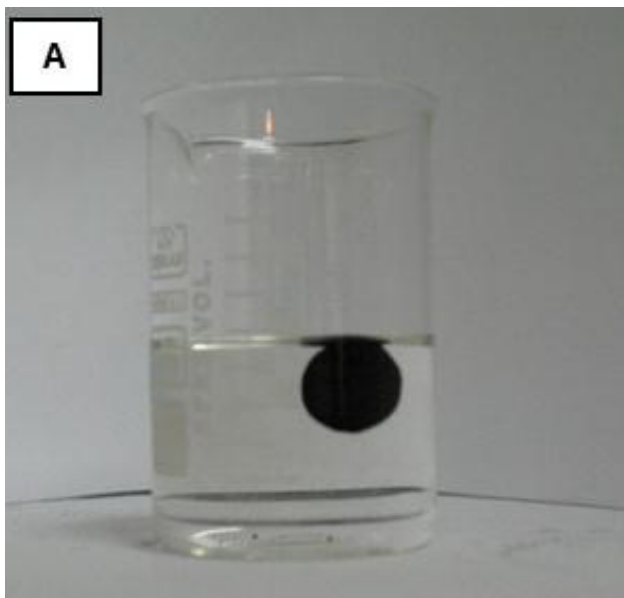
**Приложение 1:** Схема образования и стабилизации структуры аэрогеля МУНТ: А – исходный катализатор; В – сформованный катализатор; С – активированный катализатор ( образуются активные металлические частицы); D- начало роста МУНТ (происходит разрушение структуры исходной структуры катализатора ввиду рост объема материала и напряжениями между различными блоками); Е – стабилизация структуры аэрогеля (дальнейший рост нанотрубок приводит к образованию жесткой и взаимнокомпенсирующей системы напряжений между различными агрегатами нанотрубок).



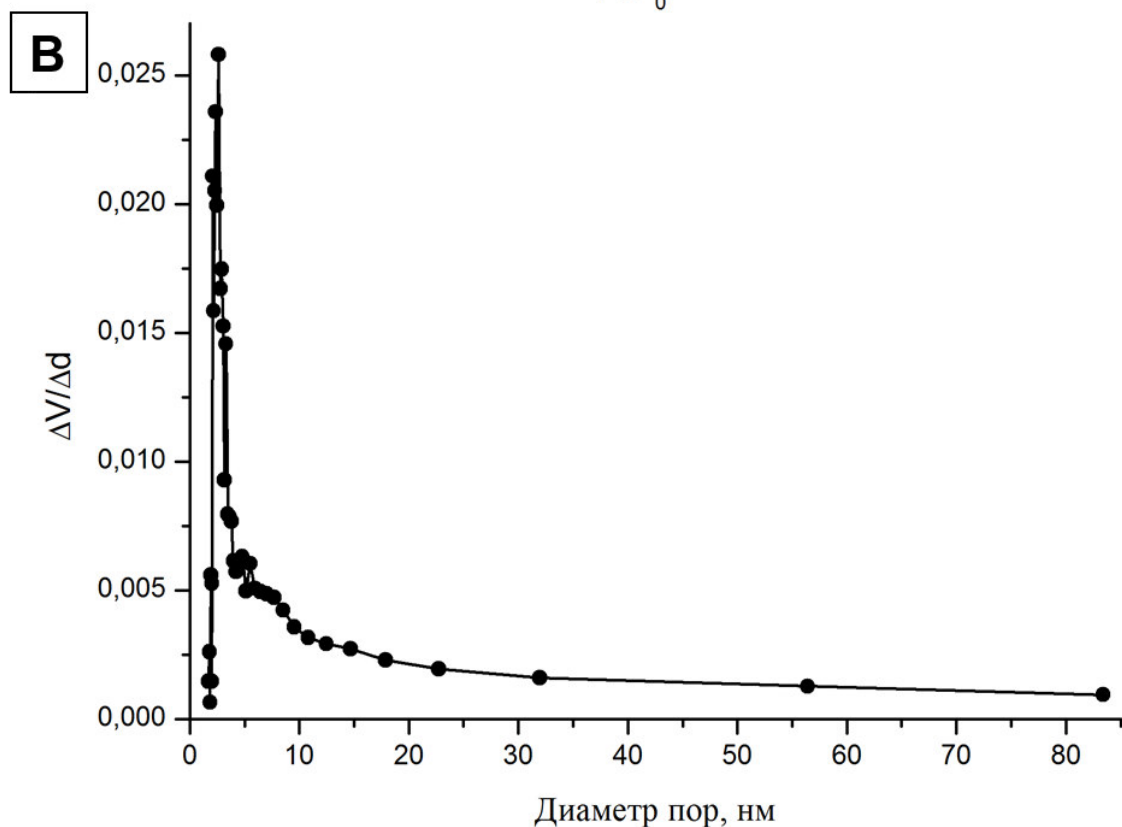
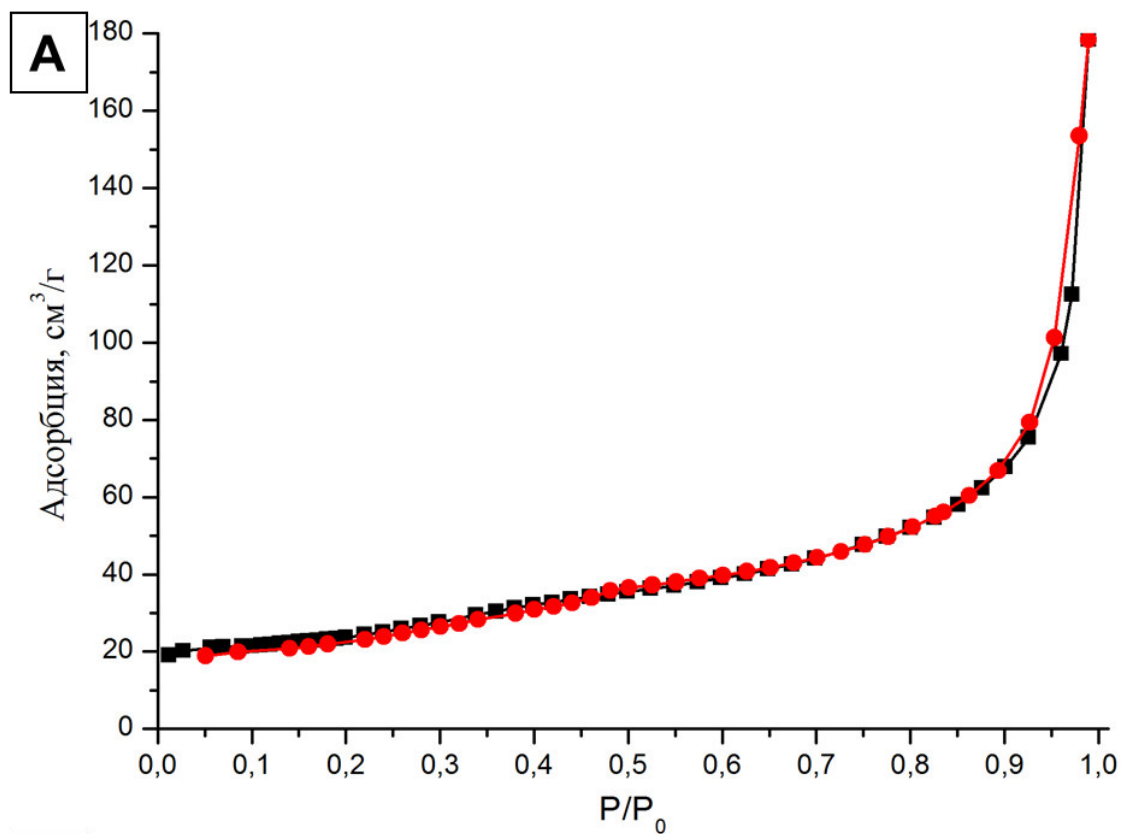
**Приложение 2:** Фотографии частиц катализатора Fe-Co/CaO (А – слева, В) и аэрогелей (А – справа, С), получающихся из них.



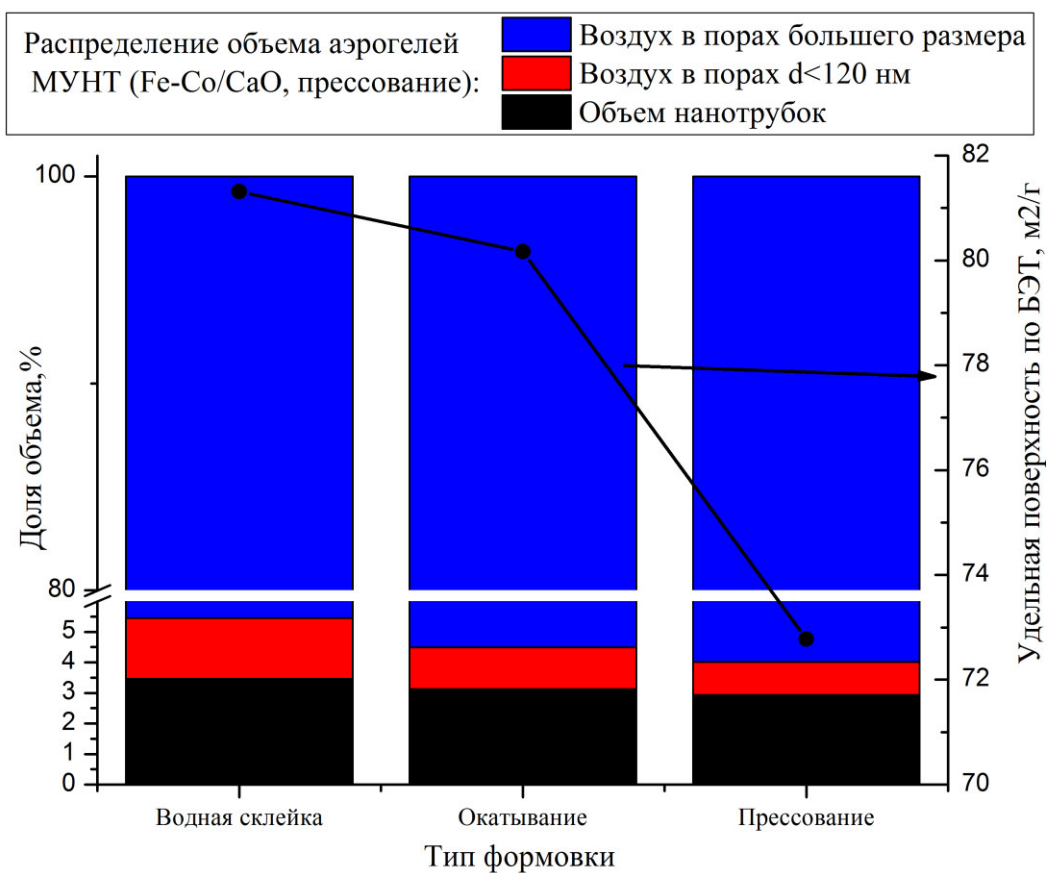
**Приложение 3:** Фотографии образцов аэрогелей МУНТ разной формы, сохраняющих форму при погружении в растворитель (А) и при приложении более чем в 2500 раз большей массы (В).



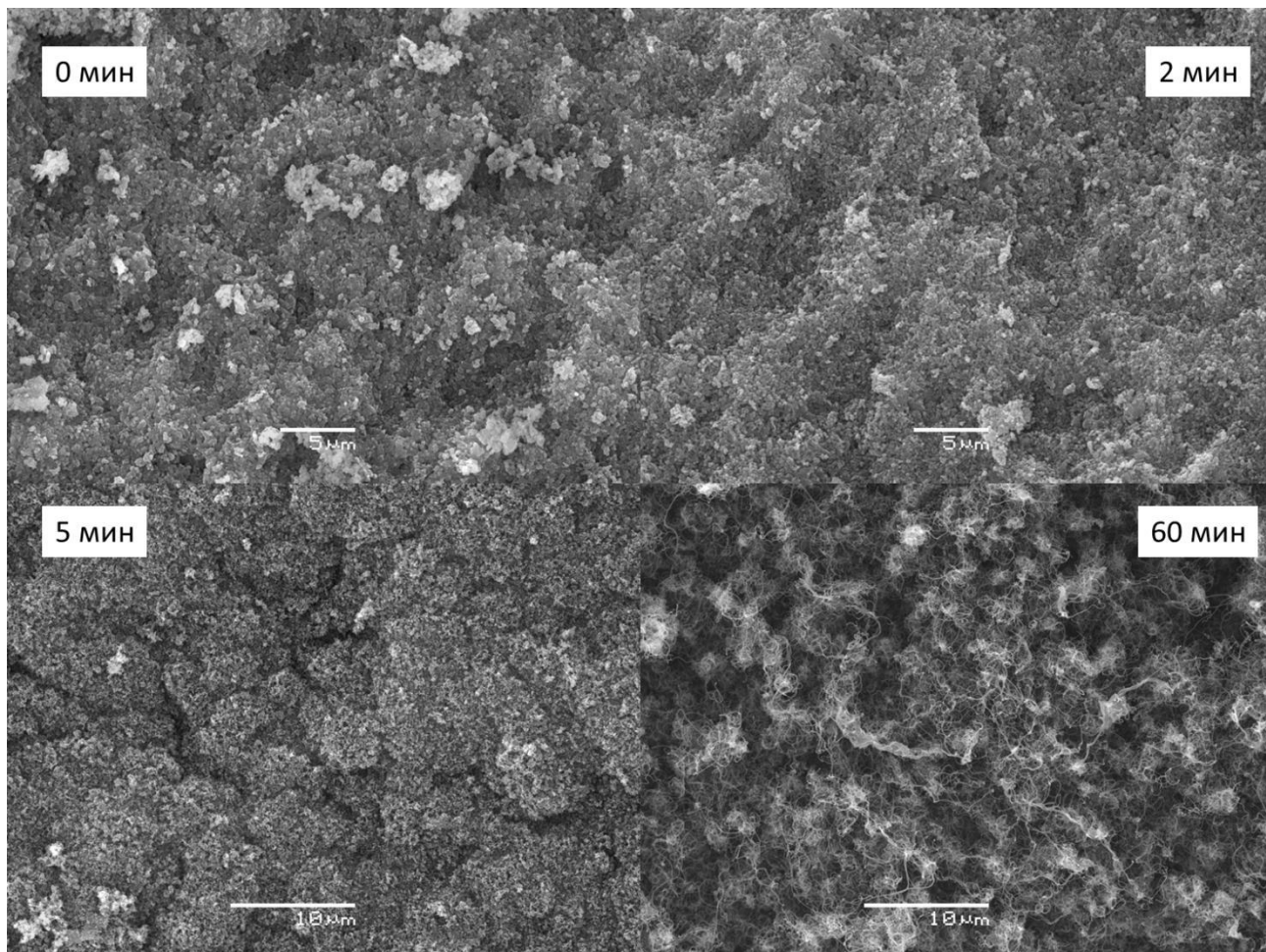
**Приложение 4:** А - типичная изотерма адсорбции азота на аэрогель МУНТ (относительно малый размер петли гистерезиса свидетельствует об относительно низкой доле микро- и мезопор в структуре материала), В - типичное распределение пор для аэрогелей МУНТ, рассчитанное по адсорбционной кривой БЭТ (метод ВН; общая доля детектируемых пор в объеме материала ( $d < 120$  нм) составляет 1.5%).



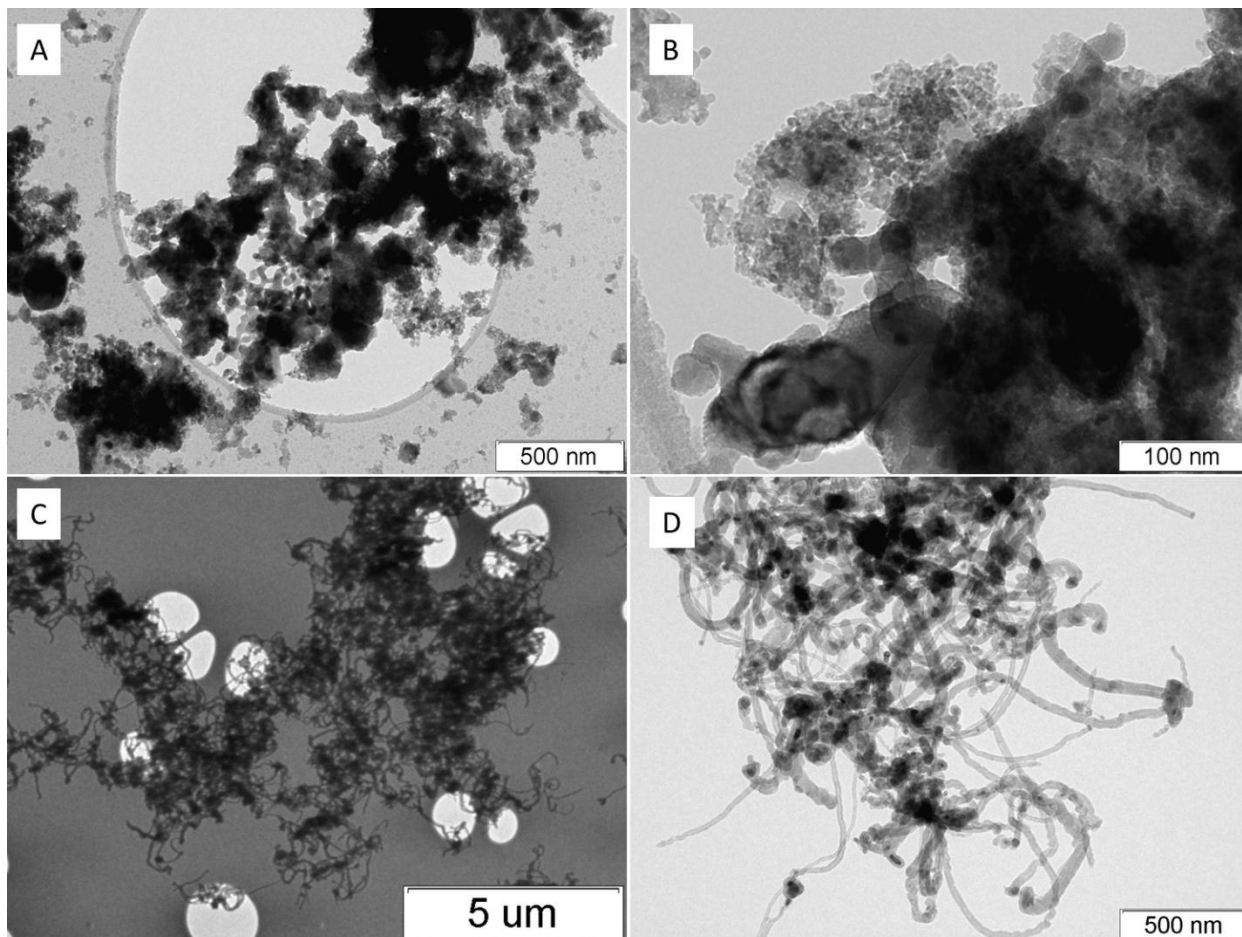
**Приложение 5:** Распределение объема и удельная поверхность аэрогелей МУНТ, полученных на катализаторе Fe-Co/CaO, в зависимости от способа формования.



**Приложение 6:** Электронно-микроскопические снимки образцов исходного катализатора (0 мин) и углеродных аэрогелей в зависимости от времени синтеза МУНТ, полученные с использованием растрового электронного микроскопа. В ходе первых пяти минут подачи этилена наблюдается «разрыхление» структуры катализатора. Для аэрогеля, полученного в ходе часовой обработки этиленом, наблюдается ажурная структура.

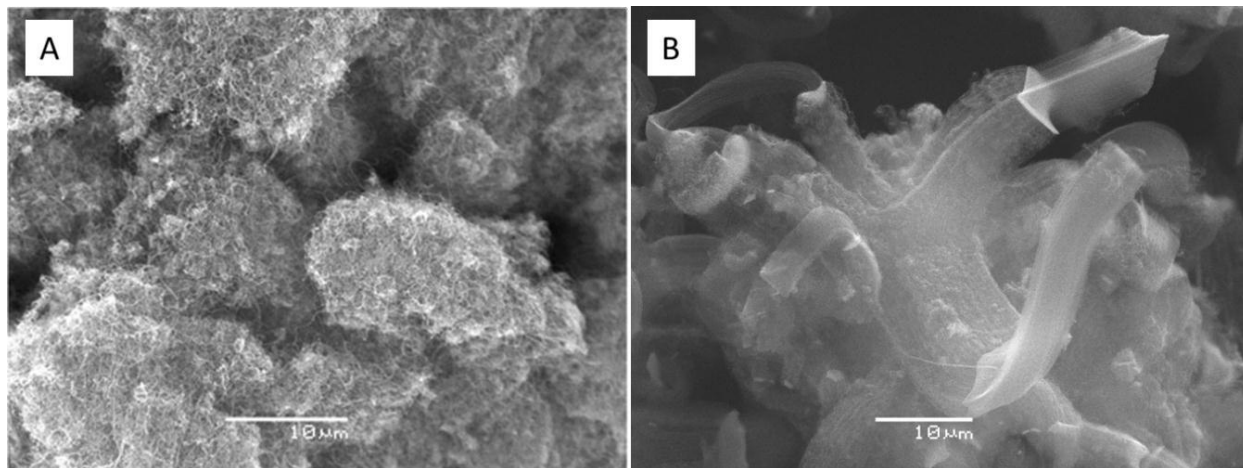


**Приложение 7:** Электронно-микроскопические снимки исходного катализатора (А,В) и углеродного аэрогеля после синтеза в течение 1 мин (С,Д), полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа. Наблюдается разрушение исходной структуры катализатора, из каждой частицы/кластера частиц катализатора растут МУНТ в разных направлениях.



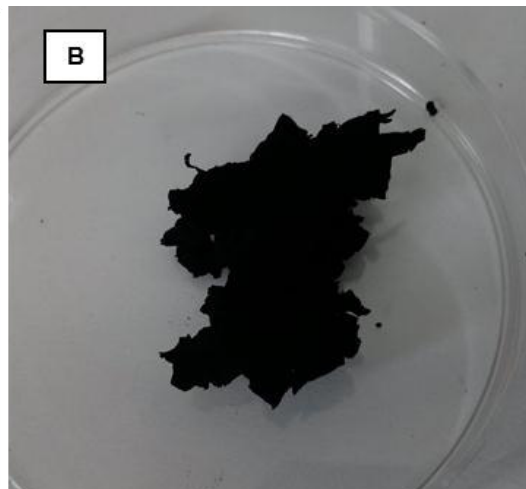
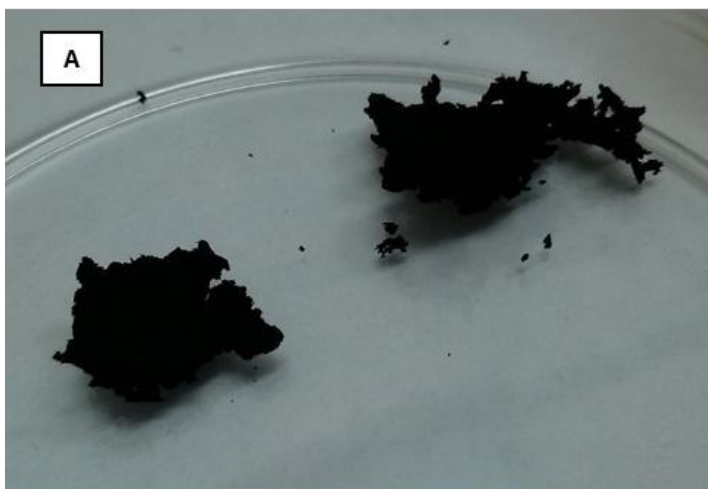


**Приложение 8:** Электронно-микроскопические снимки МУНТ, полученные с использованием растрового электронного микроскопа. А – МУНТ, полученные на катализаторе Fe-Co/CaO и обладающие морфологией «клубков»; В – МУНТ, полученные на катализаторе Fe-Co/CaO и обладающие морфологией «тяжей».

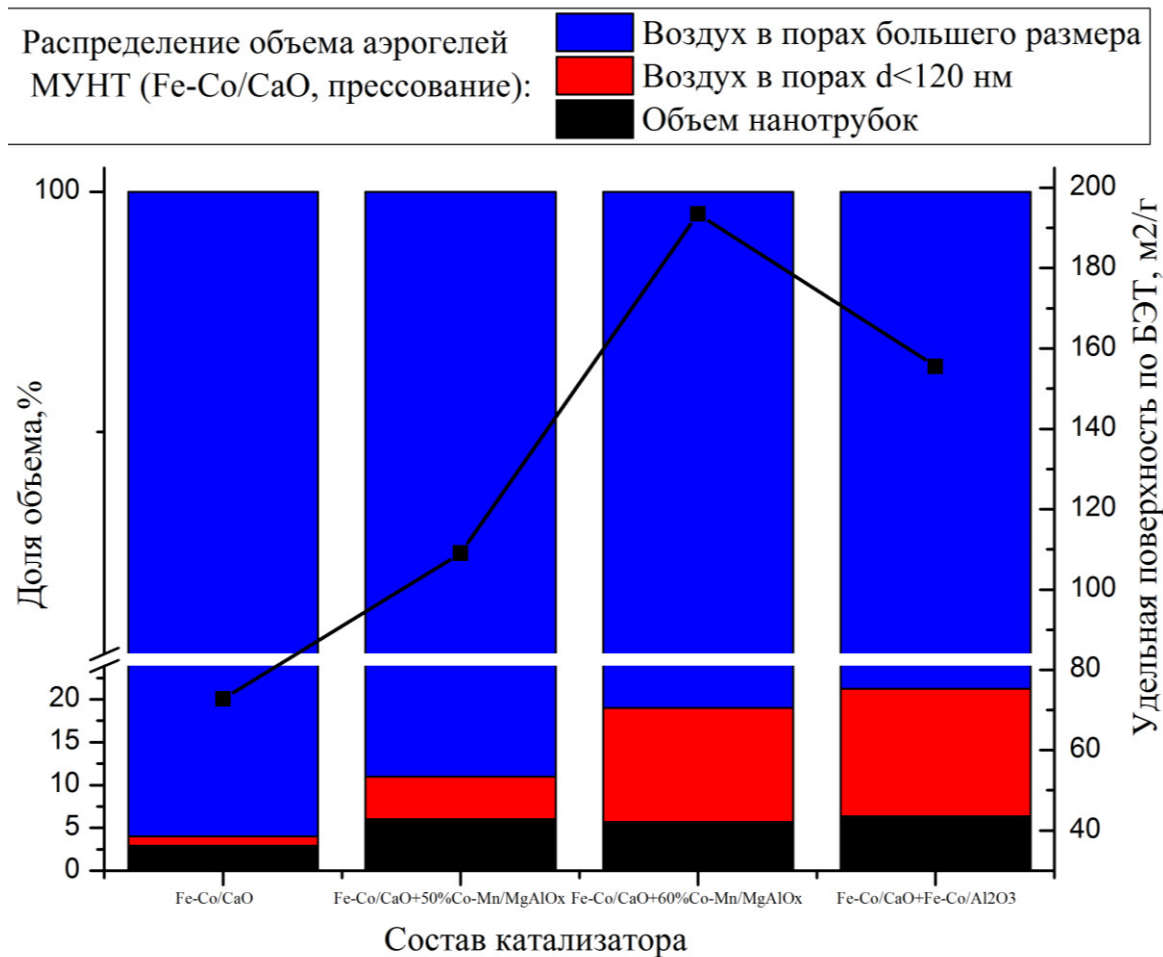




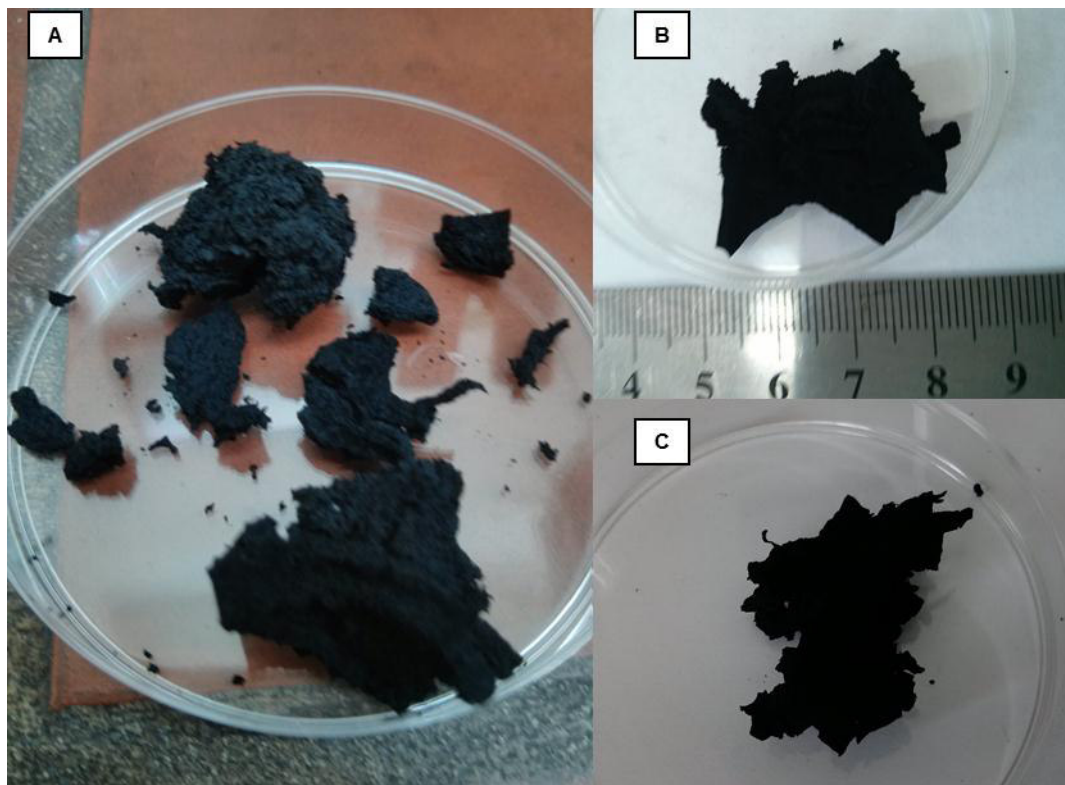
**Приложение 9:** Фотографии аэрогелей МУНТ, полученных на катализаторах Fe-Co/MgO (A) и Co-Mn/MgAlO<sub>x</sub> (B). Оба катализатора обеспечивают получение МУНТ со смешанной морфологией.



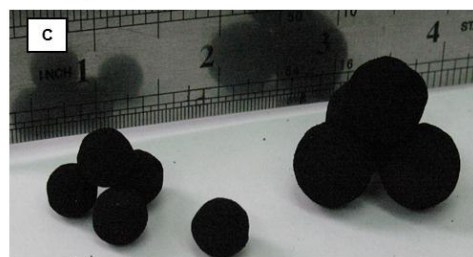
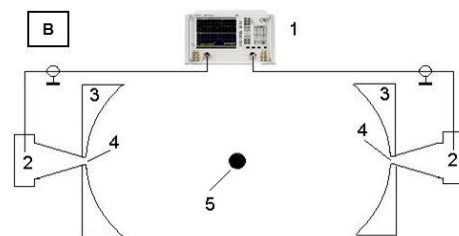
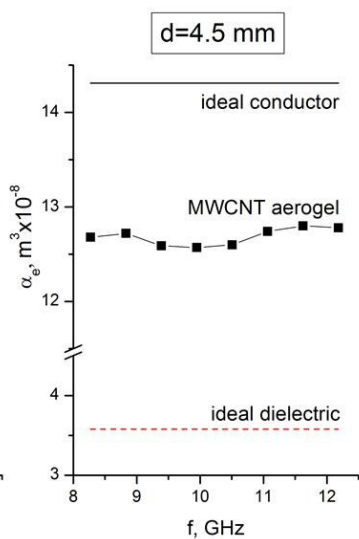
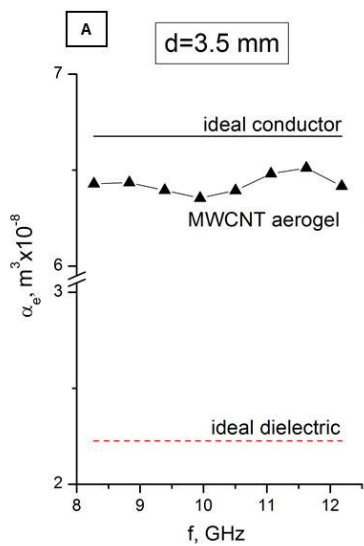
**Приложение 10:** Распределение объема и удельная поверхность аэрогелей МУНТ, полученных на различных катализаторах (Fe-Co/CaO – первый столбец; Fe-Co/CaO+50% Co-Mn/MgAlOx (1:1; C) – второй; Fe-Co/CaO+ 60% Co-Mn/MgAlOx (1:1; C) – третий столбец; Fe-Co/CaO+ Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1) – четвертый)



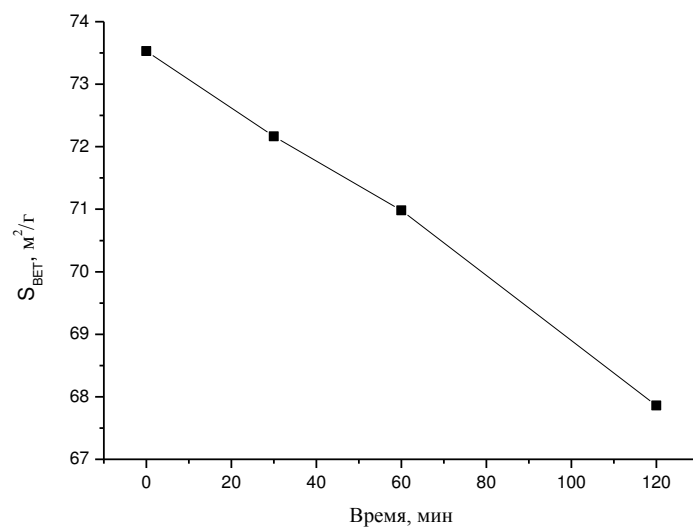
**Приложение 11:** Фотографии аэрогелей МУНТ, полученных на катализаторах Fe-Co/CaO+ Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2; A), Fe-Co/CaO+ Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1; B) и Fe-Co/CaO+ Co-Mn/MgAlOx (1:1; C). В случае недостаточного количества Fe-Co/CaO (A) получаются неровные и нестабильные структуры МУНТ.



**Приложение 12:** Зависимости действительных частей электрической полярзуемостей аэрогелей МУНТ сферической формы (А). В - схема установки (1-Векторный анализатор цепей Agilent Technologies E8363В, 2 – коаксиально-волновые переходы, 3 – отражатели открытого резонатора, 4 – элементы связи, 5 – исследуемый образец). С- фотография образцов сферических аэрогелей МУНТ.



**Приложение 13:** Зависимость удельной поверхности аэрогеля от времени обработки этиленом при 734 °С



**Приложение 14:** Использованная литература

- [1] Jorio, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. *Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* – Springer Verlag Berlin, 2008 – 720 P.
- [2] Meyyappan., M. *Carbon nanotubes: science and application* – CRC, Boca Raton. – 2005. – V. 118–Issue 5. – P.708.
- [3] Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D., Nagy, J.B. *Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials* – Materials. – 2010. V.3 P. 3092-3140
- [4] Endo, M., Strano, M. S., Ajayan, P. M. *Potential Applications of Carbon nanotubes* – Topics in Applied Physics – 2008. –V. 111 – P.13-61.
- [5] Härri, V.V., *Supercapacitors Revoluzionize Energy Storages.*
- [6] Seky Chang, Keun-Yul Yang, *Hydrail Project in Korea, 3rd International Hydrail Conference Catawba College, Salisbury, North Carolina August 13~14, 2007*
- [7] Laura Wood «Research and Markets: Global Carbon Nanotubes Market - SWCNTS, MWCNTS, Technology, Applications, Trends & Outlook (2011 - 2016)».
- [8] J. Zou, J. Liu, A. S. Karakoti, A. Kumar, D. Joung, Q. Li, S. I. Khondaker, S. Seal, L. Zhai, *Ultralight Multiwalled Carbon Nanotube Aerogel / ACS NANO 2010, 4 (№. 12), 7293–7302.*
- [9] M.B. Bryning, D.E. Milkie, M.F. Islam, L.A. Hough, J.M. Kikkawa, A.G. Yodh, *Carbon Nanotube Aerogels /Adv. Mater. 2007, 19, 661–664.*
- [10] H. Sun, Z. Xu, C. Gao, *Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels / Adv. Mater. 2013, 25, 2554–2560.*
- [11] United States Patent 6187823. *Solubilizing single-walled carbon nanotubes by direct reaction with amines and alkylaryl amines / Haddon R.C., Chen J., February 13, 2001.*
- [12] Y.Z. Guo, J. Shen, J. Wang *Carbon aerogels dried at ambient conditions / New Carbon, 2001, 16, 55-57.*
- [13] B.X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu, *Carbon Nanotube Sponges / Advanced Materials, 2010, 22, 617–621.*
- [14] D.P. Hashim, N.T. Narayanan, J.M. Romo-Herrera et al., *Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boroninduced nanojunctions / Scientific Rep., 2012, 2, 363.*
- [15] M. Xu, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, *Carbon Nanotubes with Temperature-Invariant Viscoelasticity from –196 to 1000°C / Science, 2010, 330, 1364-1368.*
- [16] Kuznetsov, V. L., Krasnikov, D.V., Schmakov, A. N., Elumeeva, K. V., *In situ and ex situ time resolved study of multicomponent Fe-Co oxide catalyst activation during MWNTs synthesis, PSS B, 1–5 (2012).*

[17] Красников Д.В., Кузнецов В.Л. и др. Сборник трудов IV всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «СИГМА»: исследования, инновации, технологии», 12-18 мая 2014, Омск, с.116-118

**Рецензия на итоговый отчет м.н.с. ИК СО РАН Красникова Дмитрия Викторовича  
по гранту КМПП 2014-2015: «Создание аэрогелей на основе многослойных  
углеродных нанотрубок с контролируемыми свойствами»**

Рецензируемая работа посвящена исследованию подходов к созданию на основе многослойных углеродных нанотрубок структурированных и жестких аэрогелей, характеризующихся низкой плотностью.

Итоговому отчету предшествовал промежуточный отчет (14.02.2015 г.), в котором были сформулированы цели исследования и задачи, запланированные к выполнению на начальном этапе, представлены методы их решения, обсуждение полученных результатов, а также планы работ на следующие три месяца.

В соответствии с этими планами, направленными на решение задач по получению аэрогелей с заданными пористостью и электрофизическими свойствами, было запланировано выполнение следующих этапов:

1. Синтез аэрогелей на основе смешанных (композитных) катализаторов с целью получения аэрогелей с полимодальным распределением МУНТ по диаметру.
2. Создание латеральных углеродных отложений на поверхности аэрогелей МУНТ с целью контроля их пористости, механических и электрофизических свойств.
3. Исследование электрофизических характеристик аэрогелей на основе МУНТ.

Кроме того, автор настоящего гранта берет на себя обязательство по оформлению и подготовке для публикации результатов проекта в рецензируемом научном журнале.

Составленный Д.В. Красниковым итоговый отчет изложен на 23 страницах и состоит из введения, текста отчета и приложений (14 стр.). При этом материалы итогового отчета полностью включают в себя текст промежуточного отчета, что следует отнести к недостатку оформления представленного на рецензирование материала.

Следует отметить, что при выполнении исследований по настоящему проекту Дмитрием Викторовичем получены интересные результаты. В частности, в результате выполнения 1-го этапа с использованием смешанных (композитных) катализаторов удалось повысить удельную поверхность аэрогелей до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ . В ходе выполнения 2-го этапа показано, что в результате обработки этиленом аэрогели МУНТ становятся более прочными, но менее эластичными, что позволяет использовать данный подход для упрочнения аэрогелей МУНТ. При выполнении исследований по 3-му этапу проекта обнаружено, что аэрогели МУНТ, имеющие плотность на несколько порядков меньшую, чем металлы, обладают близкими к ним значениями электрической и магнитной поляризуемостей.

Что касается публикаций, то к настоящему времени с участием Д.В. Красникова опубликованы тезисы двух докладов на конференции, на разных стадиях рецензирования находятся патент и статья и подготовлены для опубликования ряд других материалов.

Считаю, что рецензируемая работа выполнена в полном объеме и заслуживает высокую оценку.

В.н.с. лаборатории исследования поверхности, д.х.н.

А.В. Романенко



**Рецензия на итоговый отчет м.н.с. ИК СО РАН Красникова Дмитрия Викторовича  
по гранту КМПП 2014/2015: «Создание аэрогелей на основе многослойных углеродных  
нанотрубок с контролируруемыми свойствами»**

Представленная работа посвящена разработке метода синтеза аэрогелей многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) непосредственно в ходе роста УНТ. Данный метод синтеза аэрогелей МУНТ ранее не исследовался и может иметь ряд преимуществ по сравнению с исследованными методами (сшивка углеродных нанотрубок с использованием полимерных материалов и др.). Синтезируемые материалы перспективны для использования в таких областях науки и техники как наноэлектроника, альтернативная энергетика, аэрокосмическая и строительные промышленности ввиду наличия уникальных механических, электрофизических, тепловых свойств. Таким образом, актуальность и новизна проекта не вызывает сомнений.

В ходе выполнения проекта исследовано влияние условий синтеза и условий приготовления катализатора Fe-Co/CaO на свойства и стабильность аэрогелей. Было проведено исследование электрофизических свойств МУНТ. Показано, что аэрогели МУНТ обладают значениями электрической и магнитной поляризуемостей, близкими к металлам, в то время как имеют на несколько порядков меньшую плотность.

По представленному отчету возник ряд вопросов:

- 1) Чем обусловлен выбор катализатора Fe-Co/CaO в качестве базовой системы для синтеза аэрогелей МУНТ?
- 2) Одной из сфер применения разрабатываемых автором проекта аэрогелей является использование их в качестве носителей биологических или супрамолекулярных объектов. Однако, очевидно, что не все из них будут эффективно сорбироваться на поверхности нанотрубок. Как планируется решать эту проблему?
- 3) Как измерялась насыпная плотность аэрогелей МУНТ?
- 4) Что подразумевается под устойчивостью (или прочностью) аэрогелей (стр. 2 и 6, отчета) и какова взаимосвязь между структурными характеристиками аэрогелей (объем пор до  $d < 120$  нм и объем пор большего размера) и их устойчивостью (прочностью)?

Считаю, что поставленные автором проекта задачи выполнены в полном объеме. По итогам работы в открытой печати опубликованы тезисы двух конференций и подготовлена к печати статья (пройден первый этап рецензирования), посвященная исследованию электрофизических характеристик аэрогелей. Публикация патента по методологии синтеза аэрогелей ожидается во второй половине 2015 (заявка на патент 2014146924). Результаты работы представляются актуальными, интересными и заслуживают высокой оценки на итоговом отчете проектов КМПП 2014/2015.

Научный сотрудник группы МКП, к.т.н.

А.П. Коскин

18.05.2015