

та). Встановлено залежність електропровідності функціональних кремнеземних матеріалів від хімічного складу і структури їх поверхневого шару. Збільшення електропровідності амінопропілкремнеземів зі зростанням поверхневої концентрації амінопропільних груп, а також різке її зменшення після хімічної іммобілізації β -циклодекстрину є доказом того, що електропровідні властивості кремнеземної матриці обумовлені присутністю амінопропільних груп у поверхневому шарі та їх доступністю для йонів розчину.

SUMMARY. In the present work the conductivity—concentration relationship of systems, which involve nanoporous silicas with average pore diameter of 37—40 nm and 1,1-electrolyte solution (hydrochloric acid), was studied using impedance spectroscopy. Dependence of the electric conductivity of functional silica materials from chemical composition and structure of its surface layer was demonstrated. Increase in electric conductivity for aminopropylsilicas with increasing surface concentration of aminopropyl groups and its drastic decrease as a result of chemical immobilization of β -cyclodextrin are due to presence of aminopropyl groups in a surface layer and their availability for ions of a solution.

1. *Szejtli J.* // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. *Hedges A.R.* // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.

3. *Panda S.K., Schrader W., Andersson J.T.* // J. Chromatogr. -2006. -**A1122**. -P. 88—98.
4. *Stancanelli R., Mazzaglia A., Tommasini S. et al.* // J. Pharm. Biomed. Anal. -2007. -**44**. -P. 980—987.
5. *Лившиц В.А., Максимова О.В., Рудяк В.Ю. и др.* // Российские нанотехнологии. -2007. -С. 29—39.
6. *Abe I., Fukuhara T., Kawasaki N. et al.* // J. Colloid Interface Sci. -2000. -**229**. -P. 615—621.
7. *Prousoontorn M.H., Pantatan S.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. -2007. -**57**. -P. 39—46.
8. *Akiyama T., Hishiya T., Asanuma H. et al.* // Molecular Recognit. -2001. -**41**. -P. 149—155.
9. *Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M.* // Reactive and Functional Polymers. -2002. -**52**. -P. 117—123.
10. *Belyakova L.A., Kazdoba K.A., Belyakov V.N. et al.* // J. Colloid. Interface Sci. -2005. -**283**, № 1—2. -P. 488—494.
11. *Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В.* Электрoхимия ионитов. -Новосибирск: Наука, 1972.
12. *Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V. et al.* // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**294**, № 1. -P. 11—20.
13. *Дзязько Ю.С., Белякова Л.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 10. -С. 77—83.
14. *Дзязько Ю.С., Белякова Л.А.* // Химия, физика и технология поверхности. -2008. -№ 14. -С. 230—237.
15. *Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M. et al.* // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**285**, № 1. -P. 18—26.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 10.12.2009

УДК 544.47:544.344

Н.В. Лемеш, Э.А. Лысенков, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, В.А. Хаврусь, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак

СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ЭТИЛЕНА НА НАНОЧАСТИЦАХ НИКЕЛЯ

Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных термическим разложением этилена на наночастицах никеля при атмосферном давлении с использованием различных катализаторов. Показано, что путем изменения состава катализатора можно варьировать как диаметр нанотрубок, так и их распределение по размерам.

ВВЕДЕНИЕ. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют значительный интерес для многих технологий [1]. Их способность проявлять металлическую и полупроводниковую проводимость в зависимости от угла сворачивания (хиральности) позволяет применять их в качестве эмиссионных дисплеев и других электронных устройств. Кроме

того, УНТ имеют значительную эластичность, твердость и упругость, что позволяет использовать их в составе различных нанокомпозитов, в том числе и полимерных. Углеродные нанотрубки, покрытые частицами металлов, применяют в качестве носителей катализаторов.

Уникальные свойства УНТ зависят от их струк-

© Н.В. Лемеш, Э.А. Лысенков, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, В.А. Хаврусь, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак, 2010

туры. Различают одностенные и многостенные нанотрубки, причем число слоев теоретически не ограничено, но обычно составляет несколько десятков. Расстояние между двумя соседними слоями близко к межслоевому расстоянию в графите (0.34 нм), поэтому наименьший диаметр УНТ составляет приблизительно 0.7 нм. Диаметр второго и последующих концентрических атомных слоев задается диаметром первого внутреннего слоя [2]. Идеальная одностенная нанотрубка является собой графитовую плоскость, свернутую в трубку, многостенная нанотрубка состоит из многих одностенных трубок, вставленных одна в другую. Многостенные и одностенные УНТ, образующиеся в процессе синтеза, часто содержат в своей структуре дефекты.

УНТ получают лазерным испарением смеси графита с металлами, в дуговом разряде, электрохимически, пиролизически и т.п. Наиболее перспективным методом синтеза УНТ является каталитическое разложение углеводородсодержащих соединений, в том числе из этилена на наночастицах металлов. Варьируя условия данного синтеза, такие, как температура, давление, время, состав реакционной смеси, скорость потока, метод приготовления катализатора, можно влиять на структуру УНТ.

Одним из основных методов диагностики нанотрубок (определения их типа — однослойные, многослойные), особенностей их морфологии и агрегации является электронная микроскопия. Существенным недостатком, присущим этому методу исследований, можно считать ограниченность исследуемого объема материала и связанные с этим затруднения в получении корректных данных об усредненных параметрах его структуры.

Для получения истинной картины структуры УНТ приходится использовать комбинацию микроскопических методов с другими методами исследования. В этом плане выгодно отличаются методы, изучающие рассеивание рентгеновских лучей, нейтронов и света. Они дают усредненную по объему, на несколько порядков величины превышающему размеры основных структурных элементов, информацию о характере упорядоченности в широком диапазоне пространственных масштабов от атом-атомных расстояний до сотен и тысяч нанометров [3]. В частности, методика широкоугольной рентгенографии позволяет дифференцировать однослойные и многослойные нанотрубки и установить наличие или отсутствие загро-

зняющих примесей [4], малоугловая рентгенография, наряду с малоугловым рассеиванием нейтронов, дает информацию о характере агрегации фрагментов отдельных нанотрубок или состоящих из них пучков [4—6].

Цель данной работы — установление влияния метода приготовления катализатора на структурные характеристики углеродных нанотрубок в процессе термического разложения этилена на наночастицах никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. УНТ синтезировали путем термического разложения этилена на наночастицах никеля при атмосферном давлении на четырех катализаторах.

Катализатор 1 готовили следующим образом. Порошки нитрата никеля, нитрата магния и лимонной кислоты смешивали в соотношении 1:2:2 и растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор выпаривали и высушивали при 120 °С. Образовавшуюся в результате массу прокаливали при 700 °С в течение 5 ч.

Катализатор 2 получали таким же образом, как и 1, однако вместо нитрата магния использовали нитрат кальция.

Для получения катализатора 3 0.2 М водный раствор нитрата никеля, кобальта или железа смешивали с 20 %-й водной суспензией оксида кальция. Полученную смесь высушивали и растирали до однородной массы.

Катализатор 4 готовили, добавляя 0.94 М водных растворов нитратов никеля, кобальта или железа к порошку CaCO₃. Полученную массу высушивали и прокаливали при 400 °С в течение 10 ч.

Синтез УНТ осуществляли в трубчатом кварцевом реакторе, куда помещали кварцевую лодочку с катализатором. Реактор нагревали до необходимой температуры (700 °С) в потоке водорода (99.99 % чистоты) и аргона (99.99 %) в соотношении H₂:Ar = 1:2 со скоростью 5 °С/мин. При достижении заданной температуры аргон и водород меняли на рабочую смесь, которая состояла из этилена, H₂ и Ar. Объемное соотношение этих компонентов составляло 1:3:6, скорость газового потока — 700 мл/мин. Синтез проводили в течение 30 мин, после чего реактор охлаждали до комнатной температуры в потоке водорода.

Образцы полученных в процессе синтеза нанотрубок очищали от катализатора и носителя кипячением в концентрированной азотной кислоте [7].

Очищенные УНТ анализировали с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ)

на электронном микроскопе ПЭМ-125К. Для каждого образца снимали 10 микрофотографий и по ним рассчитывали распределение УНТ по внешним и внутренним диаметрам, значения средних диаметров $\langle d \rangle$ и среднеквадратических отклонений σ .

Широкоугольные дифрактограммы были получены на дифрактометре ДРОН-2.0, в излучении медного анода с никелевым фильтром в первичном пучке. Исследуемые мелкодисперсные порошки помещали в кюветы толщиной 0.5 мм с окошками из лавсана толщиной 17 мкм. Оптическая схема дифрактометра была модифицирована для проведения съемки “на просвет”. Детали проведения эксперимента и параметры рентгенооптической схемы приведены в работе [3]. Такая рентгенооптическая схема очень удобна для проведения необходимых нормировочных процедур, таких как нормировка рассеивания на одинаковый рассеивающий объем образца и на поглощение рентгеновских лучей в образце. Перечисленные поправки дифракционных данных, а также их приведение к одинаковой интенсивности первичного пучка были произведены с использованием расчетных процедур, описанных в [3]. Регистрацию рассеянной интенсивности осуществляли в режиме шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеивания от 2 до 40°.

Кривые малоуглового рассеивания рентгеновских лучей получали в вакуумной камере типа Кратки, в излучении медного анода, монохроматизированного полным внутренним отражением и никелевым фильтром [3]. Съемку проводили в режиме многократного шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеивания от 0.03 до 4.0°, что соответствует величинам волнового вектора q от 0.022 до 2.86 nm^{-1} ($q=4\sin\theta/\lambda$, θ — половина угла рассеивания, λ — длина волны рентгеновского излучения). При этом обеспечивается возможность изучения микрорегетерогенных образований (участков с большей или меньшей, чем у матрицы, плотностью или микроруптотом) с характеристическими размерами (определяемыми как $2\pi/\theta$) от 2 до 280 нм. Предварительную обработку кривых МУР проводили с использованием программы FFSAXS [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. На рис. 1 приведены ТЕМ-микрофотографии очищенных образцов, полученных на катализаторах 1—4. Во всех образцах присутствуют многостенные УНТ изогнутой формы, различного диаметра и морфоло-

гии. На гистограммах показаны распределения внешних (светлые колонки) и внутренних (темные колонки) диаметров нанотрубок. Из распределений следует, что средние значения внутренних диаметров УНТ примерно в 2—3 раза меньше, чем внешних.

Нанотрубкам, синтезированным на катализаторе 1 (рис. 1, а), свойственно узкое распределение внешних и внутренних диаметров. В образце не было обнаружено примесей аморфного углерода и наночастиц металла на концах УНТ. Средние значения внешних и внутренних диаметров равняются 14 и 6 нм соответственно. Среднеквадратические отклонения (σ) внутренних и внешних диаметров равны 3 и 1.5 нм. УНТ, полученные на этом катализаторе, имеют большое количество дефектов в своей структуре и тонкие стенки.

Из рис. 1, б видно, что УНТ, синтезированные на катализаторе 2, являются менее однородными по своей морфологии. На концах и внутри некоторых из них капсулированы наночастицы никеля (темные пятна, указанные стрелками). Это свидетельствует о том, что обработка азотной кислотой не приводит к растворению наночастиц никеля, заключенных в концентрические углеродные слои нанотрубки. На катализаторе 2 образуются УНТ с широким распределением внешних диаметров ($\sigma = 13$ нм). Распределение внутренних диаметров УНТ в этом образце шире, чем у полученных на катализаторе 1: $\langle d \rangle = 10$ нм, $\sigma = 3$ нм.

На катализаторе 3 (рис. 1, в), образуются 2 типа УНТ, отличающихся по диаметру и толщине стенок. 1 тип — это УНТ с диаметрами ~15—20 нм. Нанотрубки такого вида имеют тонкие стенки и большое количество изгибов, а, соответственно, и дефектов в своей структуре. 2 тип — это УНТ с толстыми стенками, не имеющие резких перегибов. Значения их диаметров находятся в диапазоне ~50—80 нм. Поскольку среднее значение внешних диаметров всех УНТ в образце равняется 24 нм, мы полагаем, что количество нанотрубок со значениями диаметров 50—80 нм в образце незначительно. Однако присутствие их в образце приводит к значительному уширению распределения по диаметрам ($\sigma = 15$ нм). Распределение УНТ по внутренним диаметрам в этом образце узкое ($\langle d \rangle \pm \sigma = 10 \pm 4$ нм).

УНТ, синтезированные на катализаторе 4 (рис. 1, г), наиболее неоднородны по морфологии и имеют в своей структуре большое количество дефектов. В образце присутствуют нанотрубки с широ-

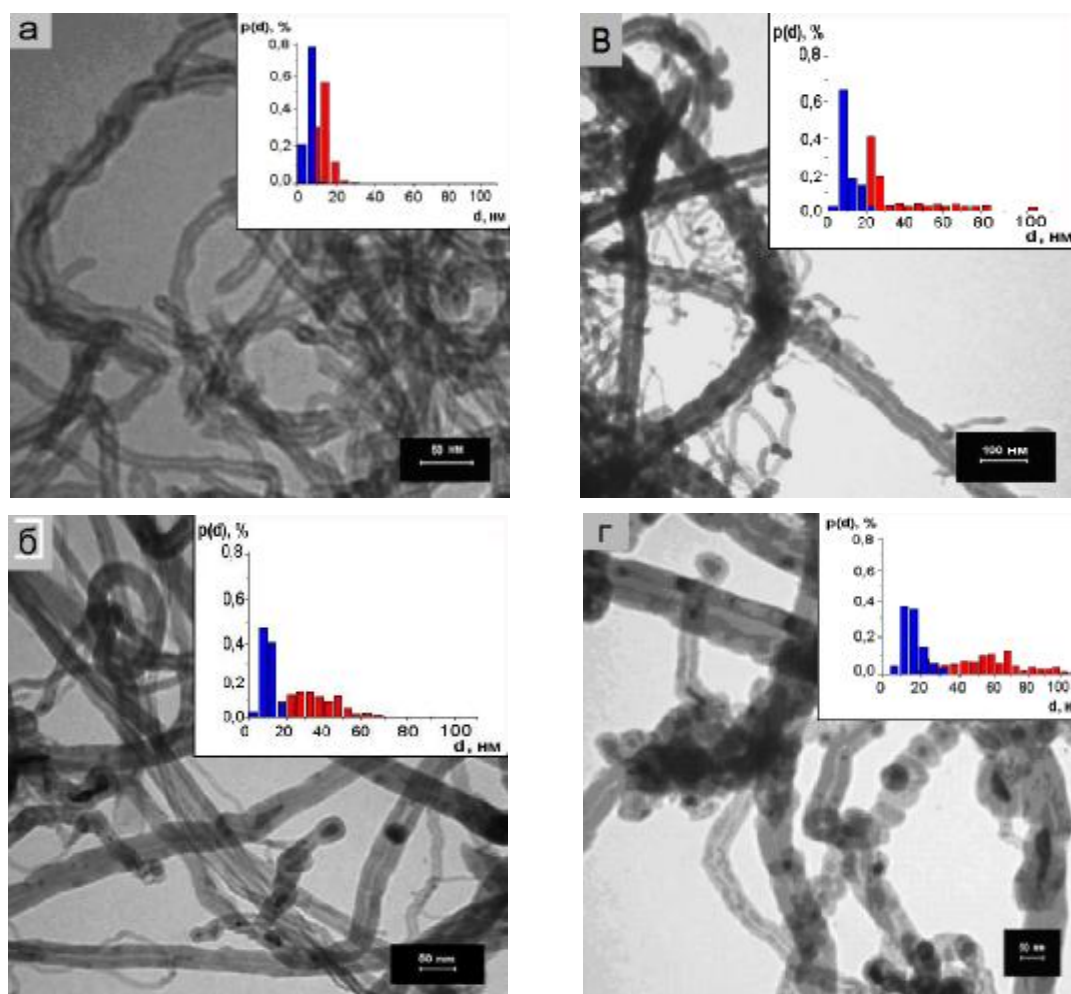


Рис. 1. ТЕМ-изображения УНТ, полученных на катализаторах 1—4 (а–г соответственно). На вставке: а — $\langle d \rangle_{\text{внеш}} = 14 \pm 3$ нм, $\langle d \rangle_{\text{внут}} = 6 \pm 1.5$ нм, $N=255$; б — $\langle d \rangle_{\text{внеш}} = 35 \pm 13$ нм, $\langle d \rangle_{\text{внут}} = 10 \pm 3$ нм, $N=250$; в — $\langle d \rangle_{\text{внеш}} = 27 \pm 18$ нм, $\langle d \rangle_{\text{внут}} = 10 \pm 4$ нм, $N=164$; г — $\langle d \rangle_{\text{внеш}} = 56 \pm 23$ нм, $\langle d \rangle_{\text{внут}} = 16 \pm 5$ нм, $N=189$.

кими стенками и внутренним каналом, а также УНТ бамбукоподобной структуры (они указаны стрелками на рисунке). На концах некоторых из них находится углеродный колпак, в котором расположена наночастица металла. В отличие от остальных этот образец содержит примеси аморфного углерода. Средние внешний и внутренний диаметры нанотрубок, полученных на этом катализаторе, равняются 56 и 16 нм соответственно. Распределение УНТ по диаметрам в этом образце наиболее широкое (σ внешних и внутренних диаметров равняется 23 и 5 нм соответственно).

На рис. 2 представлены кривые широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей исследуемых материалов. Из рисунка видно, что все кри-

стые характеризуются интенсивным малоугловым “взлетом” интенсивности, который простирается во всем исследуемом диапазоне углов рассеивания. На его фоне проявляется максимум при угле рассеивания $2\theta^{\circ}$, соответствующий периодичности 0.34 нм. Этот максимум является характерным для кристаллической решетки графита и отображает среднюю межслоевую периодичность такого материала [9].

Источником диффузного, спадающего от нулевого к максимально регистрируемым углам компонента рассеивания, является, скорее всего, наличие значительной доли разупорядоченного углеродного материала, в котором расстояния между смежными графитоподобными слоями варьиру-

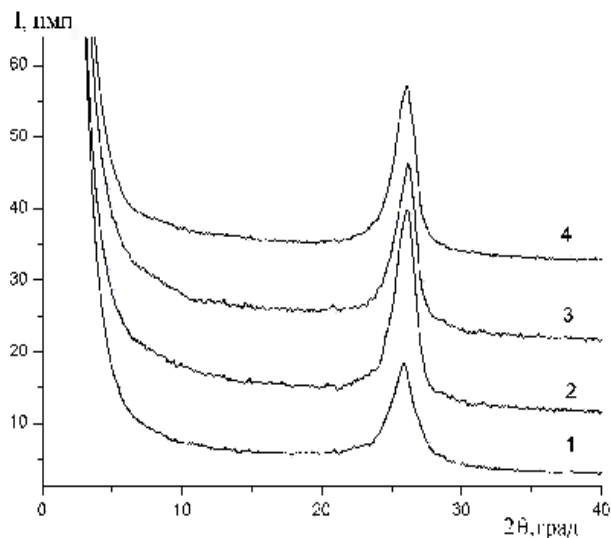


Рис. 2. Кривые широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей исследуемыми УНТ. Здесь и на рис. 3, 4 номера кривых соответствуют нумерации образцов.

тся от единиц до десятков и сотен нанометров. Следует отметить, что наличие максимума рассеивания от графитоподобной структуры является несомненным свидетельством в пользу многослойности исследуемых нанотрубок [4], поскольку в случае однослойных нанотрубок расстояние между графитоподобными слоями существенно возрастает и вклад в кривые широкоугольного рассеивания вносит в основном периодичность пространственного распределения в поперечном направлении в пределах пучков однослойных нанотрубок.

Толщину стенок нанотрубок рассчитывали, используя кривые широкоугольного рентгеновского рассеивания и уравнение Шеррера [10]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_m},$$

где β — угловое расширение дифракционного максимума (в радианах), которое обычно определяется как ширина максимума на половине его высоты (“полуширина” максимума) после предварительного вычета фонового рассеивания; k — коэффициент, зависящий от формы зоны корреляции (если форма не известна, то $k=0.9$) [10]. Параметры уравнения Шеррера приведены в табл. 1. Для расчета количества стенок в УНТ расстояние между слоями принимали равным 0.34 нм.

В табл. 1 приведены значения соотношения интегральной интенсивности под наблюдаемыми кристаллическими пиками ко всей интенсивнос-

ти рассеивания в исследуемом диапазоне углов. Такое соотношение может служить в качестве приближенной оценки доли более упорядоченного материала в исследуемых нанотрубках. Из табл. 1 видно, что нанотрубки, приготовленные на катализаторе 1, характеризуются минимальным количеством такого упорядоченного материала.

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнения Шеррера и значения интегральной интенсивности максимумов (I_{\max}) графитоподобных структур при $2q = 26^\circ$, $d=0.34$ нм

Катализатор	β , °	β , рад	L , нм	n	I_{\max} , пр. ед.
1	1.73	0.030	4.76	14	38.1
2	1.47	0.026	5.56	16	62.2
3	1.63	0.028	5.01	15	56.5
4	1.62	0.028	5.04	15	55.2

На рис. 3 представлены кривые малоугольного рассеивания рентгеновских лучей исследуемых УНТ в двойных логарифмических координатах. Общей особенностью этих кривых является то, что значение наклона участков с максимальным значением волнового вектора рассеивания (q) равно -4 . Волновой вектор рассеивания простирается до значений q около $6 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$, что соответствует размерам в прямом пространстве около 10 нм. Затем, при дальнейшем уменьшении значения q , мы наблюдаем практически плавное изменение режима рассеивания, которое в области минимальных значений q вновь выходит на близкий к линейному режим с наклонами от 1.6 до 2.6. Области линейного хода рассеивания и точки смены режимов рассеивания указаны на соответствующих кривых.

Согласно имеющимся представлениям о характере пространственной упорядоченности нанотрубок [4–6], результаты изучения рассеивания электромагнитного излучения такими объектами, в силу их большой протяженности по сравнению с диаметром, отображают характер исключительно поперечной упорядоченности элементов их структуры (начиная от графитоподобных слоев, до индивидуальных нанотрубок, их агрегатов первого структурного уровня “жгутов” и заканчивая более слабо упакованными жгутоподобными агрегатами второго структурного уровня).

Наличие двух линейных режимов рассеива-

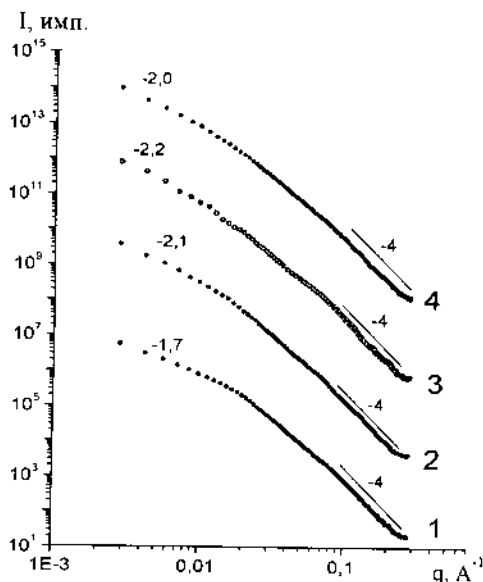


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеивания рентгеновских лучей исследуемыми УНТ, представленные в двойном логарифмическом масштабе. Отмечены участки линейного хода интенсивности и указаны значения их наклона. Стрелками обозначены границы линейных участков. Цифрами над стрелками указаны положения точек изменения режима рассеивания в прямом пространстве.

ния на кривых, представленных на рис. 2, свидетельствует о двухуровневом характере агрегации исследуемых нанотрубок. Первый уровень соответствует пространственным масштабам около 10 нм и отображает размеры индивидуальных нанотрубок. Второй, оцененный с точки, соответствующей началу второго линейного режима рассеивания, отвечает поперечным размерам агрегатов (жгутов), состоящих из слабо упакованных индивидуальных нанотрубок.

Такой вид профилей малоуглового рассеивания аналогичен наблюдаемому для данных по малоугловому рассеиванию нейтронов [6], где показано хорошее соответствие экспериментальных кривых с модельными, рассчитанными с использованием двух наборов значений радиусов поперечного сечения гибких полидисперсных цилиндров — 14–16 и 125–130 нм соответственно.

Из полученных нами электронно-микроскопических снимков видно наличие отдельных волокон с диаметром 10–5 и 40–60 нм, а также рыхлых жгутов таких волокон с размерами поперечного сечения порядка нескольких десятков нанометров. В таком случае однотипность хода нача-

льных участков кривых рассеивания с наклоном –4, наблюдаемая на рис. 2 для всех исследуемых образцов, может отображать факт наличия во всех образцах волокон с диаметром порядка 10–15 нм. Наблюдаемые же на снимках (рис. 1) волокна большего диаметра (40–60 нм) могут быть в действительности плотными жгутами, состоящими из таких исходных волокон. Второй же размерный уровень, соответствующий началу второго линейного участка на кривых рис. 3 (область малых значений q), отвечает средним сечениям относительно рыхлых жгутов, состоящих как из исходных волокон, так и из их плотных агрегатов.

Для более точного определения структурных параметров кривые малоуглового рассеивания (рис. 3) получали при помощи модели гибких стержней, которая является модифицированной моделью жестких стержней.

Математическая форма упрощенной модели жестких стержней представляет собой двухуровневую унифицированную функцию рассеивания [11, 12]:

$$I(q,R,L) = I_1(q,R,L) + I_2(q,R,L) . \quad (1)$$

Первый уровень $I_1(q)$ — это рассеивание от структур малого размера, зависящее преимущественно от радиуса стержня R . Второй уровень $I_2(q)$ — рассеивание от линейных структур большого размера, зависит от радиуса и длины стержня (R, L). Интенсивность I_x уровня X определяется по формуле:

$$I_x(q,R,L) = G_x \exp\left(\frac{-(qR_{gx})^2}{3}\right) + \left(\frac{B_x}{q^{Px}}\right) \left(\left[\operatorname{erf}\left(\frac{qR_{gx}}{\sqrt{6}}\right) \right]^{3Px} \exp\left(\frac{(qR_{cox})^2}{3}\right) \right) . \quad (2)$$

Модель гибких стержней основывается на фрактальной упорядоченности малых стержнеобразных сегментов с персистентной длиной L_p . В этой модели короткий стержень длиной $L=L_p$ и радиусом R является основным “мономером” или гибким сегментом. Эти стержнеобразные сегменты образуют крупноразмерные структуры и их фрактальность хорошо коррелирует с массовым фракталом размерностью D . Уравнения (1) и (2) в модели жестких стержней используются для введения фактора стержнеобразных сегментов из $L=L_p$.

Фрактальную корреляцию жестких сегментов можно представить, используя структурный фактор $S(q)$, который был предложен в работе [13]:

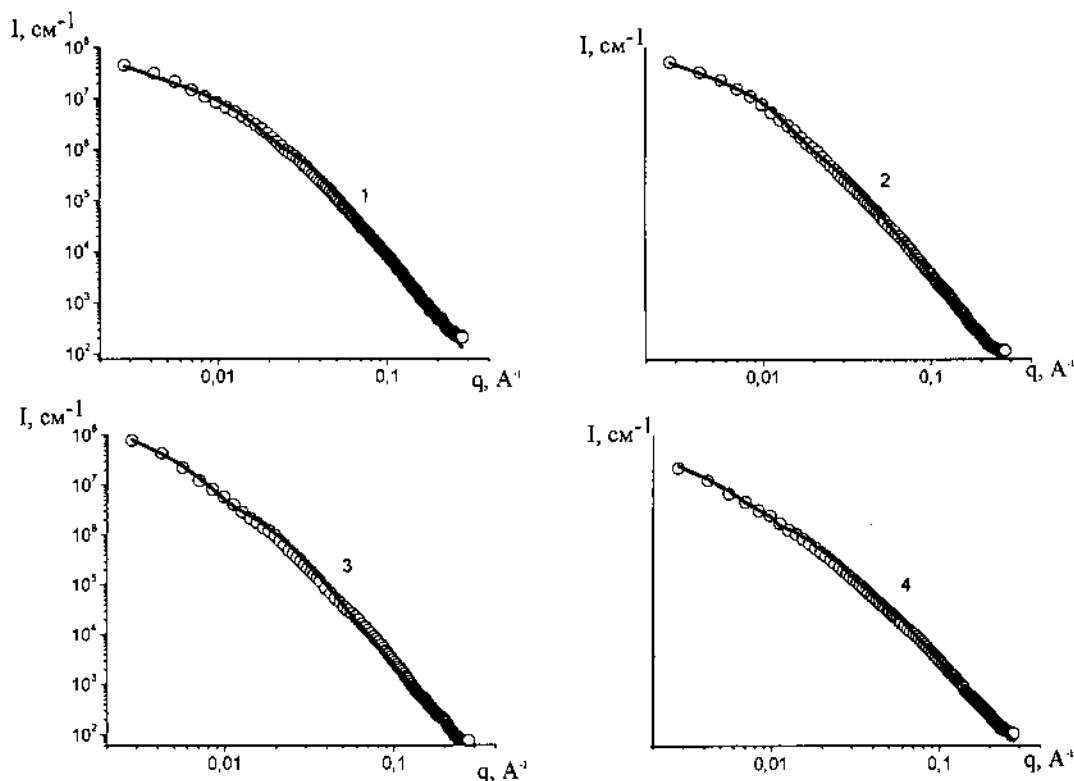


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеивания рентгеновских лучей исследуемыми УНТ, представленные в двойном логарифмическом масштабе и описанные при помощи модели гибких стержней. Пустыми окружностями обозначены экспериментальные данные, сплошной линией — модель.

$$S(q, D, \xi, L_p) = 1 + \frac{D \exp(\Gamma(D-1)) \sin(D-1) \tan^{-1}(q\xi)}{(qL_p)^D [1 + (q\xi)^{-2}]^{(D-1)/2}}, \quad (3)$$

где ξ — корреляционный параметр (в данном случае зависит от разрешающей способности прибора). Общую функцию рассеивания гибких стержней I_{FR} устанавливали по следующей формуле:

$$I_{FR} = S(q, D, \xi, L_p) [I_1(q, R, L_p) + I_2(q, R, L_p)], \quad (4)$$

где I_1 и I_2 определяются из модели жестких стержней.

При помощи данной модели были построены кривые малоуглового рассеивания УНТ (рис. 4). В табл. 2 приведены значения радиусов (R), персистентной длины трубок (L) и массового фрактала (D), полученные в результате моделирования в рамках экспериментальных погрешностей. Из табл. 2 видно, что значения радиусов коррелируют с результатами, полученными по данным микроскопических исследований. Параметр гибкости нанотрубок (персистентная длина) изменяется

Т а б л и ц а 2

Параметры структуры УНТ, полученные согласно модели гибких стержней

Катализатор	R , нм	L , нм	D
1	4.5	60	1.45
2	6.8	80	1.45
3	10	100	2.2
4	12	110	2.5

в пределах от 60 до 110 нм. Наибольшее значение L (110 нм) установлено для УНТ, полученных на катализаторе 4, которые имеют наибольший средний диаметр. В зависимости от типа катализатора фрактальная размерность (массовый фрактал) варьируется в пределах от $D=1.45$ для УНТ с узким распределением по диаметрам до $D=2.5$ для УНТ с широким распределением по диаметрам.

ВЫВОДЫ. В результате проведенных исследований показано, что вне зависимости от типа

катализатора все полученные нанотрубки являются многостенными, в то же время тип катализатора определяет плотность их упаковки и количество слоев. Установлено, что изменение условий синтеза и состава катализатора дает возможность варьировать как диаметр УНТ, так и их распределение по размерам. Показано, что иерархическая структура синтезированных УНТ может быть промоделирована в рамках фрактального подхода с использованием модели гибких стержней. Установлено, что массовый фрактал варьируется в пределах $D=1.45-2.5$, при этом параметр гибкости нанотрубок (персистентная длина) является наибольшим (110 нм) для УНТ с наибольшим значением среднего диаметра.

РЕЗЮМЕ. Методами електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру багатостенових вуглецевих нанотрубок, отриманих шляхом термічного розкладу етилену на наночастинках нікелю при атмосферному тиску з використанням різних катализаторів. Показано, що шляхом змінювання складу катализатора можна варіювати як діаметр нанотрубок, так і їх розподіл за розмірами.

SUMMARY. The structure of multi-walled carbon nanotubes, obtained by thermal ethylene decomposition under air pressure by using different nickel-supported catalysts has been investigated by transmission electron microscopy

and X-ray diffraction analysis. It was shown that by the changing of the catalyst composition it is possible to change diameter and diameter distribution of carbon nanotubes.

1. *Baughman R.H., Zakhidov A.A., Heer W.A.* // *Science*. -2002. -**297**. -P. 787—792.
2. *Раков Э.Г.* // *Успехи химии*. -2000. -**69**, № 1. -С. 41—49.
3. *Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1982.
4. *Garcia-Gutierrez M.C., Nogales A., Hernandez J.J. et al.* // *Opt. Pura Apl.* -2007. -**40**, № 2. -P. 195—200.
5. *Schaefer D.W., Zhao J., Brown J.M. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* -2003. -**375**. -P. 369—375.
6. *Sen D., Dasgupta K., Bahadur J. et al.* // *Pramana – J. Phys.* -2008. -**71**, № 5. -P. 971—977.
7. *Lefebvre J., Antonov R., Johnson A.* // *Appl. Phys. A.* -1998. -**67**, № 1. -P. 71—74.
8. *Vonk C.G.* FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. -Geleen, DSM, 1974.
9. *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И.* // *Физика тв. тела*. -1999. -**41**, № 4. -С. 740—748.
10. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика. -М.: Физматгиз, 1961.
11. *Beaucage G., Schaefer D.W.* // *J. Non-Cryst. Solids*. -1994. -**172**. -P. 797—805.
12. *Beaucage G.* // *J. Appl. Cryst.* -1995. -**28**, № 6. -P. 717—728.
13. *Teixeira J.* // *Ibid.* -1988. -**21**, № 6. -P. 781—785.

Институт физической химии им. Писаржевского НАН Украины, Киев
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступила 02.11.2009