

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

МИШАКОВ Илья Владимирович

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ
НА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ ИЗ (ХЛОР)УГЛЕВОДОРОДОВ

1.4.14 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	19
1.1. Углеродные нановолокна и способы их синтеза.....	19
1.1.1. Способы получения УНВ.....	20
1.1.4. Проблема переработки хлорзамещённых углеводородов.....	30
1.1.5. Структурные особенности УНМ, образующихся в результате разложения хлорзамещённых углеводородов.....	31
1.1.6. Текстуальные характеристики УНВ.....	33
1.2. Катализаторы для синтеза УНВ и способы их получения.....	35
1.2.1. Активные компоненты и промоторы.....	35
1.2.2. Методы приготовления катализаторов.....	38
1.3. Углеродная эрозия массивных металлов и сплавов.....	38
1.3.1. Явление углеродной эрозии.....	38
1.3.2. Целенаправленный синтез УНМ методом углеродной эрозии.....	42
1.4. Области практического применения углеродных нановолокон.....	44
1.4.1. Использование УНВ для энергетических приложений.....	45
1.4.2. Материалы на основе УНВ для защиты окружающей среды.....	47
1.4.3. Использование УНВ в каталитических приложениях.....	50
1.4.4. УНВ в составе композиционных материалов.....	55
1.4.5. Иерархические композиционные материалы на основе УНВ.....	62
1.5. Заключение.....	64
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	68
2.1. Методики синтеза нанесённых катализаторов.....	68
2.1.1. Синтез катализаторов методом соосаждения.....	68
2.1.2. Синтез катализаторов методом механохимической активации.....	68
2.1.3. Нанесение катализатора на поверхность макроволокон (МВ) и тканей.....	69
2.2. Методы синтеза модельных массивных сплавов Ni-M.....	71
2.2.1. Синтез модельных сплавов $Ni_{1-x}Co_x$, $Ni_{1-x}Cu_x$ и $Ni_{1-x}Fe_x$	71
2.2.2. Синтез модельных сплавов $Ni_{1-x}Cr_x$	71
2.2.3. Синтез модельных сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$	71

2.2.4 Синтез модельных сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$	72
2.3. Методы изучения каталитических свойств образцов катализаторов.....	72
2.3.1. Исследование кинетики отложения углеродного продукта на установке с весами Мак-Бейна	72
2.3.2. Исследование реакции газофазного гидродеchlorирования хлорзамещённых углеводородов	77
2.3.3. Эксперименты на установке с горизонтальной дискретной загрузкой катализатора	78
2.4. Нарботка опытных партий УНВ и композитов УНВ/МВ.....	79
2.4.1. Синтез образцов УНВ на установке с вращающимся реактором	79
2.4.2. Синтез УНВ на установке с горизонтальной загрузкой катализатора ...	80
2.4.3. Нарботка опытных образцов иерархических композитов УНВ/МВ на установке с вращающимся реактором	82
2.4.4. Методика удаления частиц катализатора из состава УНВ	82
2.5. Методы исследования физико-химических свойств предшественников, катализаторов и углеродных наноматериалов.....	83
2.5.1. Элементный анализ образцов	83
2.5.2. Исследование состава образцов методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	83
2.5.3. Исследование образцов методом рентгенофазового анализа.....	83
2.5.4. Исследование топологии поверхности образцов методом атомно-силовой электронной микроскопии.....	84
2.5.5. Исследование морфологии и вторичной структуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии	85
2.5.6. Исследование морфологии и первичной структуры образцов методом просвечивающей электронной микроскопии	85
2.5.7. Исследование структуры образцов УНМ методом просвечивающей электронной микроскопии на ультратонких срезах	86
2.5.8. Исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния	86
2.2.9. Исследование образцов методом ферромагнитного резонанса	87
2.5.10. Измерение текстурных характеристик катализаторов, углеродных наноматериалов и композитов УНВ/МВ	87
2.5.11. Методика исследования прочности закрепления УНВ в составе композитов УНВ/МВ	88

2.6. Методы изготовления композиционных материалов, модифицированных УНВ, и испытания их физико-механических свойств.....	91
2.6.1. Композиционные материалы на основе цементного камня	91
2.6.2. Модифицирование смазочных материалов	94
2.6.3. Модифицирование полиэтилена добавкой УНВ	95
2.6.4. Полимерные композиционные материалы, модифицированные добавкой иерархических композитов УНВ/МВ.....	96
2.6.5. Методы испытания физико-механических свойств образцов полимерных композиционных материалов	98
ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ХЛОРЗАМЕЩЁННЫХ, НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	100
3.1. Введение	100
3.2. Закономерности формирования структуры УНВ из углеводородов в зависимости от состава реакционной смеси	101
3.2.1. Теоретические предпосылки исследования.....	102
3.2.2. Влияние состава реакционной смеси на текстурные свойства УНВ	103
3.2.3. Исследование зависимости структуры УНВ от состава реакционной смеси методом ПЭМ	107
3.2.4. Движущая сила реакции газификации углерода как фактор, влияющий на структуру УНВ	110
3.2.5. Структурные типы УНВ и текстурные свойства	111
3.2.6. Заключение.....	117
3.3. Закономерности каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ	119
3.3.1. Проблема и способы переработки хлорорганических соединений	119
3.3.2. Процесс восстановления оксидного предшественника NiO-Al ₂ O ₃	121
3.3.3. Термодинамический анализ реакции хлорида никеля с водородом.....	123
3.3.4. Гидродехлорирование C ₂ H ₄ Cl ₂	124
3.3.5. Гидродехлорирование CHCl ₃	127
3.3.6. Гидродехлорирование C ₆ H ₅ Cl.....	129
3.3.7. Структура и морфология углеродных отложений	130
3.3.8. Заключение.....	136

3.4. Выводы.....	137
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УГЛЕРОДНОЙ ЭРОЗИИ МАССИВНЫХ СПЛАВОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ХЛОРЗАМЕЩЁННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	139
4.1. Введение	139
4.2. Физико-химические аспекты углеродной эрозии массивных сплавов никеля при контакте с хлорзамещёнными углеводородами	140
4.2.1. Кинетические закономерности протекания углеродной эрозии	141
4.2.2. Роль водорода в составе реакционной смеси	145
4.2.3. «Температурное окно» протекания углеродной эрозии.....	147
4.2.4. Результаты исследования методом ФМР.....	150
4.2.5. Результаты исследования методами ПЭМ и ЭДС	152
4.2.6. Заключение.....	155
4.3. Изучение ранних этапов углеродной эрозии массивных сплавов на примере нихрома.....	156
4.3.1. Данные метода СЭМ.....	157
4.3.2. Исследование фазового состава образцов	159
4.3.3. Данные метода ПЭМ, адаптированного для изучения макрообъектов	160
4.3.4. Механизм углеродной эрозии массивного сплава Ni-Cr	166
4.3.5. Заключение.....	169
4.4. Разработка самоорганизующихся катализаторов на основе массивного сплавов никеля	170
4.4.1. Формирование самоорганизующегося катализатора	171
4.4.2. Разработка способа предварительной активации сплавов.....	173
4.4.3. Ресурсные испытания самоорганизующихся катализаторов в каталитическом пиролизе 1,2-ДХЭ	177
4.4.4. Использование самоорганизующихся катализаторов для разложения хлорорганических отходов.....	179
4.4.5. Заключение.....	182
4.5. Морфология и структура углеродного продукта, образующегося в результате дезинтеграции массивных сплавов Ni-M.....	183
4.5.1. Первичная структура УНМ	184

4.5.2. Вторичная структура УНМ	187
4.5.3. Текстуальные характеристики УНМ	190
4.5.4. Заключение.....	192
4.6. Выводы.....	193
ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ	
САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ	
МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ Ni-M.....	
5.1. Введение	195
5.2. Исследование каталитических свойств модельных сплавов Ni-M в реакции каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ.....	196
5.2.1. Фазовый состав и структура исходных модельных сплавов Ni-M – предшественников СОК.....	197
5.2.2. Сравнительный анализ каталитических свойств модельных микродисперсных сплавов Ni-M	200
5.2.3. Заключение.....	203
5.3. Сравнение каталитических свойств нанесённых и самоорганизующихся катализаторов на основе никеля.....	204
5.3.1. Производительность катализаторов серии МХА и УЭ в синтезе УНВ.....	204
5.3.2. Изучение причин дезактивации. Данные ПЭМ	206
5.3.3. Заключение.....	207
5.4. Модельные сплавы Ni-Pd как предшественники СОК	208
5.4.1. Состав и структура исходных сплавов Ni-Pd.....	208
5.4.2. Влияние Pd на каталитические свойства Ni в разложении 1,2-ДХЭ	210
5.4.3. Исследование углеродной эрозии сплавов Ni-Pd	212
5.4.4. Заключение.....	216
5.5. Промотирующий эффект Mo на свойства СОК на основе никеля.....	217
5.5.1. Фазовый состав и вторичная структура Ni _{1-x} Mo _x	218
5.5.2. Влияние концентрации Mo на каталитические свойства Ni _{1-x} Mo _x	219
5.5.3. Влияние температуры на производительность системы Ni-Mo.....	221
5.5.4. О влиянии концентрации Mo на структурные свойства УНМ.....	223
5.5.5. Заключение.....	227

5.6. Механизм формирования, структурные особенности и текстурные свойства УНВ	228
5.6.1. Структурные особенности УНВ: сегментированное строение	228
5.6.2. О механизме формирования сегментированной структуры УНВ	234
5.6.3. О влиянии водорода на структурные свойства УНВ.....	237
5.6.4. Макроскопические и текстурные свойства углеродного продукта, получаемого с использованием СОК	243
5.6.5. Заключение.....	244
5.7. Выводы.....	245
ГЛАВА 6. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИЕРАРХИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	248
6.1. Введение	248
6.2. Применение УНВ для создания композиционных материалов	249
6.2.1. Отработка способа укрупнённого синтеза образцов УНВ.....	250
6.2.2. Использование УНВ для упрочнения изделий из цементного камня ..	256
6.2.3. Влияние УНВ на триботехнические характеристики смазок	265
6.2.4. Использование УНВ для изготовления ПКМ на основе полиэтилена .	271
6.2.5. Заключение.....	277
6.3. Синтез иерархических углерод-углеродных и углерод-минеральных композитов УНВ/МВ для модифицирования полимеров.....	278
6.3.1. Разработка способа приготовления иерархических композитов УНВ/МВ	279
6.3.2. Исследование прочности закрепления углеродных нитей на поверхности макроволокон	299
6.3.3. Отработка способа укрупнённого синтеза композитов УНВ/МВ.....	307
6.3.4. Модифицирование полимерных материалов с использованием иерархических композитов УНВ/МВ.....	310
6.3.5. Заключение.....	322

6.4. Выводы.....	323
Выводы	326
Благодарности	328
Список сокращений и обозначений	330
Список литературы.....	334
Приложение 1	380
Приложение 2	381
Приложение 3	382

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Возрастающую роль в развитии химической науки играют исследования, направленные на охрану окружающей среды, снижение экологического давления и развитие методов утилизации техногенных отходов. Согласно Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации [1], увеличение антропогенной нагрузки на окружающую среду является одним из главных вызовов современности. Повышение глубины переработки углеводородных ресурсов и переход к новым материалам и способам их конструирования входят в перечень приоритетных направлений научно-технологического развития нашей страны [1]. К прорывным направлениям развития науки относится создание инновационных и гибридных материалов с заданными свойствами и разработка технологий их производства [2]. Разработка новых принципов химического преобразования веществ, включая промышленные отходы, в востребованные инновационные материалы с заданными свойствами представляется актуальной задачей.

К основным источникам негативного воздействия на окружающую среду относятся нефтегазовая и химическая промышленность. В частности, сжигание попутного нефтяного газа (ПНГ) представляет собой очень острую проблему. Помимо метана, в состав ПНГ входят C_{2+} углеводороды, сжигание которых приводит к уничтожению невозобновляемых природных ресурсов и сопровождается выбросом в атмосферу больших объёмов загрязняющих веществ. Другой острой экологической проблемой является накопление значительных объёмов хлорорганических отходов, что связано с растущим спросом на изделия из пластика на основе поливинилхлорида.

Обе обозначенные проблемы объединяет возможность их решения путём каталитического пиролиза органических соединений с получением углеродного материала. Особый интерес представляют нитевидные формы углерода – углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ). УНВ могут быть получены практически из любого углеродсодержащего сырья, а на их поверхность можно прививать различные функциональные группы, что позволяет регулировать

свойства и расширяет область их применения. В спектре направлений использования УНВ особо выделяется создание модифицированных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами.

Наиболее удобным и технологичным способом получения УНВ является каталитический пиролиз (КП) углеводородов с использованием в качестве катализаторов дисперсных металлических систем на основе Ni, Co, Fe, а также их сплавов с другими элементами [3]. В основе роста углеродных нитей лежит механизм карбидного цикла, предложенный Буяновым Р. А. [4]. Структурный тип углеродных нитей можно варьировать в зависимости от состава катализатора, условий процесса и состава реакционной смеси. Кроме того, процесс КП рассматривают в качестве альтернативной платформы для разработки технологии получения водорода, свободного от примесей оксидов углерода. Таким образом, разработка новых эффективных катализаторов для переработки природных углеводородных смесей переменного состава с получением водорода и УНВ представляется актуальным направлением.

С другой стороны, метод каталитического пиролиза также применим для утилизации отходов, образующихся в результате промышленного синтеза алифатических хлорзамещённых углеводородов (1,2-дихлорэтан, трихлорэтилен). Как правило, такие отходы представляют собой сложную смесь опасных соединений, не подлежащую захоронению или сжиганию [5]. Процесс каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводородов характеризуется отсутствием термодинамических ограничений, не приводит к выбросу CO_2 и вторичных токсикантов (диоксинов), а также обеспечивает возможность переработки многокомпонентных отходов [6]. Для разработки эффективных катализаторов разложения (хлор)углеводородов одним из перспективных направлений представляется использование концепции самоорганизующегося катализатора (СОК), основанной на явлении углеродной эрозии и дезинтеграции массивных металлов и сплавов.

Таким образом, разработка новых высокоэффективных катализаторов и физико-химических основ технологии переработки углеродсодержащих

техногенных отходов с получением широкого ассортимента углеродных волокнистых материалов с заданным набором свойств является востребованным направлением исследований.

Степень разработанности темы. Работы в области исследования фундаментальных основ синтеза углеродных наноструктур, а также поиска областей их практического использования, активно ведутся во всём научном мире. В России большой вклад в развитие данного направления был внесён исследователями из РХТУ (Москва), НГТУ (Новосибирск), ИПХЭТ СО РАН (Бийск) и т.д. Например, в работах Ракова Э. Г. (РХТУ) пиролизические методы получения УНТ и УНВ обозначены как перспективное направление исследований, позволяющее снизить себестоимость УНМ и расширить области их применения [7]. Следует отметить, что опыт работы учёных из Института катализа СО РАН в данной области насчитывает уже более 40 лет. В результате исследований, проведённых под руководством Буянова Р. А., предложен механизм карбидного цикла (МКЦ), лежащий в основе синтеза УНВ, и обоснованы условия для получения УНВ с заданными структурными характеристиками [4]. Работы Авдеевой Л. Б. и Решетенко Т. В. посвящены разработке катализаторов разложения метана с получением УНВ [8]. В исследованиях Чеснокова В. В. и соавторов разработаны катализаторы и основы технологии переработки природного газа с получением чистого водорода и углеродных наноматериалов [9]. В работах Кузнецова В. Л. и соавторов разработаны катализаторы, способ синтеза и аппаратное оформление для получения многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) [10]. Работы Исмагилова З. Р., Подъячевой О. Ю. и соавторов открыли путь к синтезу УНВ, модифицированных азотом [11]. В 1997 году появился патент Чеснокова В. В. и соавторов, в котором сообщалось о принципиальной возможности каталитической переработки хлорзамещённых углеводородов по МКЦ с получением углеродного наноматериала [12], что положило начало исследованиям, составившим основу данной диссертационной работы.

Следует также упомянуть и другое смежное направление. Более 15 лет назад в литературе стали появляться работы, в которых разрушительное явление углеродной эрозии массивных металлов (в зарубежной литературе – Metal Dusting [13]) использовалось для целенаправленного синтеза углеродных наноматериалов [14, 15]. Впоследствии, в ряде наших работ было показано, что данный подход весьма эффективен для осуществления КП хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ. Развитие работ в этом направлении позволило сформулировать концепцию СОК. УНВ различной структуры, образующиеся в результате переработки углеводородного сырья, могут быть успешно использованы в качестве адсорбентов, носителей для катализаторов и электрокатализаторов, а также в роли модифицирующей добавки в составе композиционных материалов различного функционального назначения [16].

Цель и задачи. Цель данной работы заключалась в разработке концептуально новых каталитических систем, позволяющих эффективно осуществлять переработку углеводородного сырья и хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ и композитов на основе УНВ с контролируемой морфологией и структурой для широкого спектра приложений.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Установление влияния реакционных условий каталитического разложения (хлор)углеводородов различного состава на структуру и физико-химические свойства получаемых УНВ.
2. Экспериментальное обоснование выбора условий для осуществления каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ и оценка применимости разработанного подхода для утилизации реальных хлорорганических отходов.
3. Установление закономерностей формирования самоорганизующейся каталитической системы (СОК) в результате протекания углеродной эрозии массивных сплавов в условиях каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводородов.

4. Поиск способов повышения активности и стабильности микродисперсных сплавов на основе никеля, выступающих в роли предшественников СОК при разложении хлорзамещённых углеводородов, путём их модифицирования различными металлами (Fe, Cu, Co, Cr, Mo, Pd).
5. Исследование механизма формирования УНВ и выявление факторов, позволяющих целенаправленно синтезировать УНВ с регулярной сегментированной структурой и высокой удельной поверхностью.
6. Установление закономерностей каталитического роста УНВ на поверхности углеродных, базальтовых и кремнезёмных макроволокон (МВ) и разработка способа получения иерархических композитов УНВ/МВ.
7. Экспериментальный поиск областей практического применения полученных УНВ и УНВ/МВ композитов с целью улучшения физико-механических свойств композиционных материалов на основе цементного камня, полимерных матриц и смазывающих материалов.

Научная новизна.

1. На примере хлорзамещённых углеводородов различной природы экспериментально установлена взаимосвязь между режимом газофазного гидродехлорирования и механизмом карбидного цикла. Экспериментально обоснован выбор состава катализатора (никель и его сплавы) и условий проведения процесса каталитического разложения, в которых обеспечивается максимальная селективность по углероду как основному продукту переработки хлорзамещённых углеводородов.
2. Впервые изучен процесс углеродной эрозии массивных сплавов на основе никеля в реакционной атмосфере, содержащей хлорзамещённые углеводороды. Изучена эволюция фазового состава и структуры поверхности массивного сплава Ni-Cr (нихром) в ходе индукционного периода реакции и предложены методы сокращения его продолжительности путём активации поверхности сплава.
3. Разработана методика диагностики изменений, происходящих в структуре массивных сплавов на основе никеля в ходе углеродной эрозии, базирующаяся на методах ПЭМ и ферромагнитного резонанса. Для системы Ni-Cr показано, что в

результате кратковременного взаимодействия массивного сплава с реакционной средой $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ происходит перераспределение компонентов с образованием ферромагнитных доменов никеля. Показано, что дезинтеграция массивного сплава сопровождается появлением обогащённых никелем активных частиц, катализирующих рост УНВ. Установлено, что углеродоёмкость предложенных катализаторов в реакции пиролиза 1,2-дихлорэтана при $600\text{ }^\circ\text{C}$ составляет более $500\text{ г/г}_{\text{кат}}$.

4. Впервые предложена концепция приготовления СОК для переработки алифатических хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ. Для широкого круга модельных сплавов Ni-M (M = Fe, Co, Cu, Cr, Mo, Pd), представляющих собой твёрдые растворы на основе ГЦК решётки Ni, установлен «ряд активности» модифицирующих металлов M. Показано, что добавление Mo или Pd к никелю (менее 10 масс.%) приводит к многократному росту производительности катализатора и значительному увеличению его ресурса.

5. Синтезирован морфологически и структурно однородный углеродный продукт, состоящий из сегментированных УНВ. Сегментированная структура углеродных нитей характеризуется регулярным чередованием графеновых пакетов с разной плотностью упаковки и является отражением влияния хлора, периодически блокирующего поверхность активной металлической частицы, катализирующей рост УНВ. Полученный углеродный наноматериал имеет высокую удельную поверхность ($300\text{-}400\text{ м}^2/\text{г}$), пористость (до $1\text{ см}^3/\text{г}$) и очень низкую насыпную плотность ($20\text{-}30\text{ г/л}$).

6. Продемонстрированы перспективы использования полученных образцов УНВ в качестве модифицирующей добавки в составе цементного камня (рост прочности на 30-40 %, ускоренная динамика набора прочности) и смазок (снижение износа, кратное увеличение предельной нагрузки схватывания).

7. Предложен универсальный способ модифицирования армирующей микрофибры посредством формирования слоя УНВ на её поверхности. На основе методов ультразвукового воздействия и ПЭМ-мониторинга впервые разработана методика качественного анализа прочности закрепления слоя УНВ на

поверхности углеродных и минеральных макроволокон (МВ). С использованием полученных иерархических материалов УНВ/МВ изготовлена серия полимерных композитов на основе различных матриц и достигнуто улучшение физико-механических характеристик за счёт повышения уровня адгезии на границе раздела «волокно-полимер».

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что установлены особенности механизма каталитического разложения хлорзамещённых углеводов, определена роль хлора в формировании вторичной структуры углеродных нитей. Изучены физико-химические закономерности процесса спонтанной дезинтеграции массивных сплавов под действием углеродной эрозии (УЭ), определены условия для наиболее эффективного протекания УЭ и предложена концепция приготовления СОК, формирующихся под действием реакционной среды. Для микродисперсных сплавов Ni-M, используемых в качестве предшественников СОК, установлено влияние природы и концентрации металла М на каталитическую активность никеля в разложении хлоруглеводородов. Разработан каталитический способ переработки смесей хлорзамещённых углеводов с получением углеродных нановолокон, что может быть положено в основу технологии переработки отходов хлорорганического синтеза. Разработан способ модифицирования гладкой поверхности макроволокон, используемых в армировании полимеров, путём контролируемого выращивания слоя УНВ, что позволило повысить уровень адгезии на границе «полимерная матрица – волокно». Предложенный подход может быть рекомендован для создания полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами, в том числе для эксплуатации в экстремальных климатических условиях. Продемонстрирован высокий потенциал для практического использования УНВ в целях повышения прочностных характеристик цементного камня и улучшения триботехнических свойств смазок.

Методология и методы исследования. Методология исследований базировалась на системном анализе научной и патентной литературы в области приготовления катализаторов, синтеза УНМ, методов переработки хлоруглеводородов, способов изготовления композиционных материалов и методов испытания их физико-механических свойств, разработке и обосновании планов экспериментальной работы. В работе использованы современные физико-химические методы анализа состава, морфологии, структуры и текстурных характеристик катализаторов и синтезированных материалов, включая сканирующую, просвечивающую и атомно-силовую электронную микроскопию, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, метод ферромагнитного резонанса, спектроскопию комбинационного рассеяния. Многие методики были впервые адаптированы для изучения углеродных наноматериалов и композитов на их основе. Полученные результаты были сопоставлены с данными других авторов и достигнутым мировым уровнем в выбранной области исследований.

Положения, выносимые на защиту.

1. Экспериментальное обоснование области протекания процесса каталитического разложения хлорзамещённых углеводородов по механизму карбидного цикла;
2. Описание процесса самопроизвольной дезинтеграции массивных сплавов на основе никеля в ходе каталитического разложения хлорзамещённых углеводородов;
3. Концепция формирования самоорганизующихся катализаторов, основанная на дезинтеграции микродисперсных сплавов Ni-M;
4. Закономерности формирования и регулирования структуры углеродных нановолокон в условиях каталитического пиролиза (хлор)углеводородов;
5. Модифицирующее влияние углеродных нановолокон в составе композиционных материалов для различных областей применения;
6. Метод синтеза иерархических углерод-углеродных и углерод-минеральных структур типа УНВ/МВ как способ повышения эксплуатационных характеристик полимерных композитов на их основе.

Личный вклад автора. Автор работы определял стратегию проводимых исследований и осуществлял планирование экспериментальных работ по синтезу катализаторов и их исследованию в пиролизе (хлор)углеводородов; принимал непосредственное участие в выборе и разработке методик исследования свойств УНВ и композитов на их основе, анализе и обобщении результатов каталитических экспериментов, обсуждении данных физико-химических методов анализа, полученных совместно с сотрудниками Института катализа СО РАН, Института неорганической химии СО РАН, Института химии и химической технологии СО РАН и ГНЦ ВБ «Вектор», а также подготовке публикаций и патентов. Автор участвовал в анализе и обобщении результатов каталитических исследований и физико-механических испытаний композиционных материалов, проведенных в сотрудничестве с Институтом проблем нефти и газа СО РАН, Институтом химии и химической технологии СО РАН, а также с организациями ООО «Щёлковский катализаторный завод» и ООО «Машиностроительный завод «Активатор». Под руководством автора по теме диссертационной работы защищено две кандидатских диссертации (Ю. И. Бауман, 2015 г; И. В. Красникова, 2017 г).

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов основана на использовании комплексного подхода к синтезу и исследованию катализаторов, изготовлению и изучению композиционных материалов, высоком методическом уровне проведения исследований, адекватном подборе физико-химических методов анализа, а также всестороннем анализе литературных данных в выбранной области исследований. Результаты, представленные в диссертационной работе, прошли экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на тематических научных конференциях.

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, наиболее важные из которых: The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (Новосибирск, 2023), II Всероссийская научно-практическая конференция «Водород. Технологии.

Будущее» (Томск, 2021), IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Казань, 2021), 2021 Sino-Russian High-Level International Symposium on Catalysis (Harbin, 2021), III International School-Conference «Applied Nanotechnology and Nanotoxicology» (Sochi, 2019), International Conference on Applied Catalysis & Chemical Engineering (Dubai, 2019), The World Conference on Carbon (Madrid, 2018), 4th International Conference of Chemical Engineering & Industrial Biotechnology (Kuala Lumpur, 2018), X International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Svetlogorsk, 2016), International Symposium on Catalytic Conversion of Energy and Resources (Seoul, 2016), 7th International Symposium on Carbon for Catalysis Carbocat-VII (Strasbourg, 2016), II Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Самара, 2014), IX International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Санкт-Петербург, 2012), 7th International Conference on Environmental Catalysis ICEC2012 (Lyon, 2012), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 36 печатных изданиях, включая 31 статью в журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus и РИНЦ, 3 патента РФ и 2 главы в монографиях.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, благодарностей, библиографии и трёх приложений. Общий объём диссертации составляет 382 страницы, включая 179 рисунков, 51 таблицу и 3 приложения. Библиография включает 584 наименований.

Различные этапы работы были выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.», в рамках государственного задания Института катализа СО РАН и Программы ОХНМ РАН, а также грантов РФФИ и РНФ.

1.1. Углеродные нановолокна и способы их синтеза

Углеродные нановолокна (УНВ) представляют собой условно одномерные (1D) графитоподобные структуры с характерным размером от 10 нм до десятых долей микрона. В то же время, следует отличать УНВ от других родственных типов нитевидного углерода – углеродных нанотрубок (рисунок 1.1 а, б) и углеродных (макро)волокон (рисунок 1.1 г, д). Как показано на рисунке 1.1, принципиальное отличие в первую очередь заключается в диаметре углеродных нитей [17]. На рисунке 1.1 в можно видеть УНВ с так называемой структурой «рыбья кость» (herring bone), которая представляет собой массив конусов из базальных плоскостей графита, вложенных друг в друга. Данный структурный тип УНВ также известен под названием «коаксиально-конический» [18].

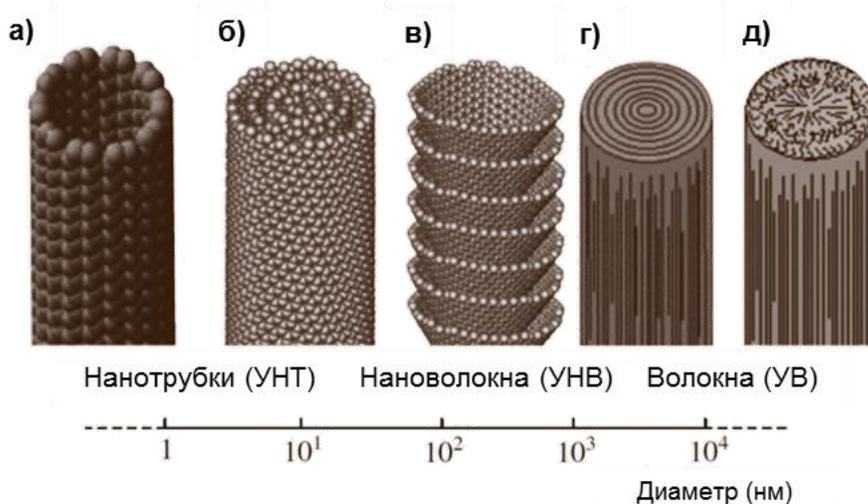


Рисунок 1.1 – Характерный диаметр волокнистых углеродных структур:
 (а), (б) – углеродные нанотрубки (УНТ); (в) – углеродное нановолокно (УНВ);
 (г), (д) – углеродные волокна (УВ) [17]

В свою очередь, характер взаимной упаковки графеновых слоёв в УНВ может быть различным, вследствие чего выделяют несколько структурных типов и разновидностей УНВ. На рисунке 1.2 в сравнении с нанотрубкой схематично представлены разные варианты хорошо структурированных углеродных нановолокон – *столчатая* структура (рисунок 1.2 б) и две разновидности *коаксиально-конических* нитей (рисунок 1.2 в, г). Углеродные нановолокна с

плохо упорядоченной, дефектной упаковкой графеновых слоёв принято называть «турбостратными» или «перистыми» [19, 20].

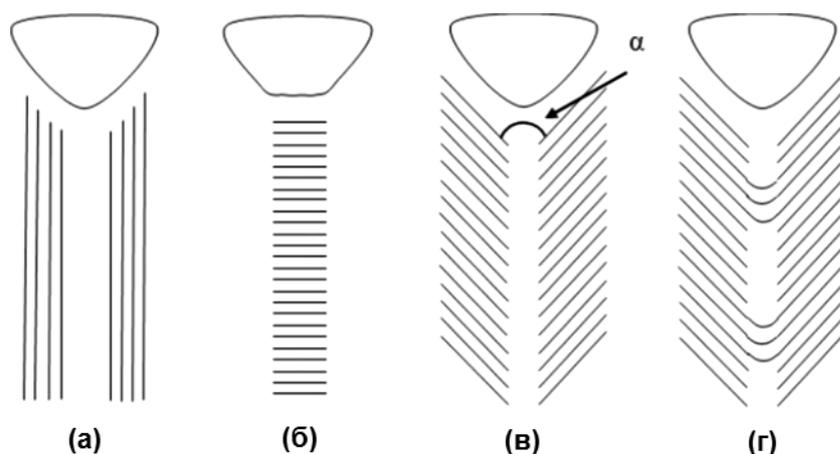


Рисунок 1.2 – Схематическое устройство углеродных нитей различной структуры:

- (а) нанотрубка (коаксиально-цилиндрический тип); (б) стопчатая структура (platelet); (в) коаксиально-коническая структура (herringbone); (г) бамбукоподобная структура (bamboo-like) [21]

Как известно, к настоящему моменту углеродные нанотрубки практически «захватили» все наукоёмкие области, включая разработку эмиттеров, сенсорных элементов, зондов для атомно-силовой микроскопии, аккумуляторов и т.д. [22-26]. Следует отметить, что углеродные нановолокна также обладают очень высоким потенциалом для применения в различных областях, от текстильной промышленности до сорбции ядовитых загрязнений и адресной доставки лекарственных средств [23]. УНВ определённой структуры могут быть использованы как темплат для золь-гель синтеза наноструктурированных оксидов [27], а также в качестве армирующего агента в эпоксидных смолах [28]. Материалы на основе УНВ широко изучаются в качестве носителей для нанесённых катализаторов. Показано, что УНВ перспективны для разработки композитов на основе фторполимеров, которые могут быть использованы в качестве катализаторов селективного нитрования бензола в газовой фазе [29].

1.1.1. Способы получения УНВ

Существуют разные способы получения УНТ и УНВ: дуговой разряд, лазерное испарение, каталитический пиролиз, электропрядение и др. [30, 31].

Остановимся подробнее на сравнении следующих практически значимых методов синтеза УНВ:

1. Каталитический пиролиз (CCVD) [32-34];
2. Электропрядение полиакрилонитрильного (ПАН) волокна с последующей карбонизацией [25, 35-37];
3. Другие методы (темплатный метод, гидротермальный синтез) [38].

Преимущества и недостатки упомянутых методов, а также характеристики получаемого продукта сопоставлены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Сравнение различных методов получения УНВ [16]

Метод	Характеристики	Преимущества	Недостатки
<i>Осаждение из газовой фазы</i>	Нити субмикронного диаметра, $d < 1$ мкм, высокое аспектное соотношение, различные структурные типы	УНВ высокого качества с хорошей проводимостью. Высокая технологичность при умеренных затратах	Структурные и текстурные свойства УНВ зависят от многих параметров, условий синтеза и способа организации процесса
<i>Электропрядение</i>	Очень длинные нити непрерывной структуры диаметром от 10 нм до 10 мкм	Эффективный, простой в реализации, масштабируемый метод	Требуется высокое напряжение, пост-обработка и карбонизация полимерных нитей. УНВ имеют невысокую проводимость
<i>Темплатный синтез</i>	Пористые, цилиндрические нити, а также УНВ со структурой «ядро-оболочка»	Структура и диаметр УНВ задаётся свойствами темплата. Процесс синтеза прост и управляем	Ограниченный выбор темплатов, необходимость удаления темплата, сравнительно высокие затраты
<i>Гидротермальный синтез</i>	УНВ диаметром в несколько сотен микрон, с пористой структурой	Высокий выход УНВ, широкий спектр приложений	Большое потребление энергии, высокая стоимость УНВ, трудно контролируемый процесс

Каталитическое осаждение из газовой фазы

Среди многообразия методов каталитическое осаждение из газовой фазы (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD или *каталитический пиролиз, КП*) остаётся наиболее гибким, универсальным и экономически привлекательным способом синтеза УНТ и УНВ [39-43]. Данный метод обеспечивает достаточно высокий выход целевого продукта, приемлемую селективность и широкие возможности для масштабирования производства [23, 31]. Метод КП позволяет настраивать параметры процесса для селективного получения УНВ желаемой структуры [42]. Подбор состава катализатора и условий процесса позволяет регулировать как структуру, так и степень графитизации УНВ.

В ходе процесса КП углеродсодержащие молекулы (например, CH_4 или C_2H_4) подвергаются разложению на катализаторе с образованием УНВ:



Процесс проводят в широком диапазоне температур (от 400 до 1000°C). Металлы подгруппы железа (Ni, Co и Fe), часто в сочетании друг с другом и некоторыми другими металлами, наиболее широко применяются в качестве катализаторов для данного процесса. Состав катализаторов синтеза УНВ и способы их приготовления будут рассмотрены в *разделе 1.2*.

Электропрядение

Электропрядение (ЭП, от англ. *Electrospinning*) представляет собой простой метод получения полимерных нано- и микроволокон, основанный на впрыске полимерного раствора, к которому прикладывается высокое напряжение для растяжения капель. Стандартная установка ЭП включает металлическую иглу, шприцевый насос, источник питания высокого напряжения и заземлённый приёмник (рисунок 1.3 а). В процессе ЭП, когда на иглу подается высокое напряжение, капля в шприце растягивается в электризованную струю, которая затем удлиняется и укладывается в приёмник с образованием матов полимерного волокна. Физико-химические и механические свойства получаемых полимерных

нитей регулируются такими факторами как величина напряжения, состав и концентрация раствора, скорость истечения раствора и т.п. Последующий пиролиз (карбонизация) полимерных нитей в бескислородной атмосфере позволяет получить целевой продукт – углеродные nano- или микроволокна.

На рисунке 1.3 схематично представлены рассмотренные способы синтеза УНВ, а также приведены снимки СЭМ и ПЭМ получаемых наноматериалов.

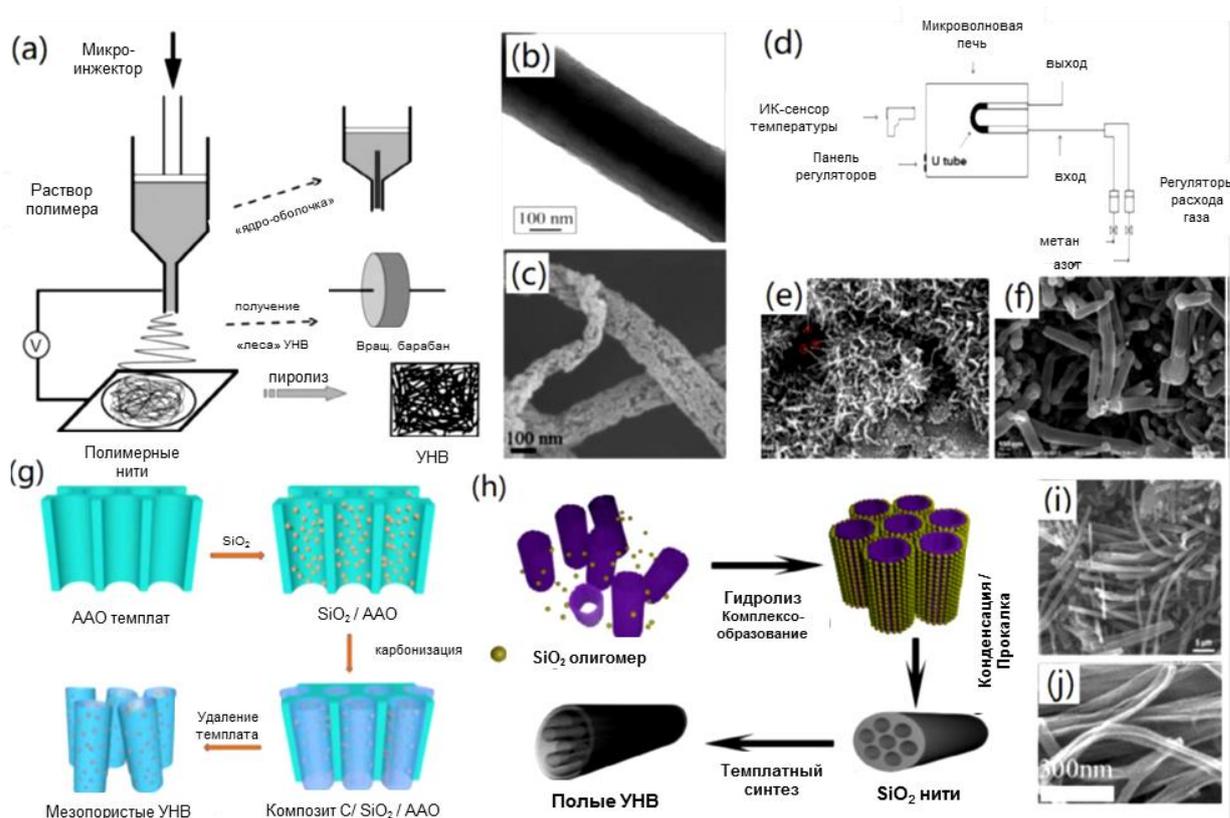


Рисунок 1.3 – Схема получения УНВ (CNF) с помощью различных методов:

(а-с) *электропрядение (ЭП, Electrospinning)*: (а) Процесс получения неупорядоченных УНВ, УНВ со структурой «ядро-оболочка» и параллельных углеродных нитей [36]. (б) Получение УНВ методом ЭП из раствора полиакрилонитрила (ПАН, PAN) с последующей карбонизацией [44]. (с) Гибкие высокопористые УНВ (HPCNFs), полученные методом ЭП с частичной карбонизацией [45]. (d-f) *Осаждение из газовой фазы (CVD)*: (d) Установка и схема процесса, (e) УНВ, полученные из метана, и (f) УНВ, полученные разложением этана [33]. (g-j) *Темплатный синтез*: (g) Получение УНВ с использованием алюмооксидных мембран (AAO) и (i) соответствующий снимок СЭМ продукта [38]. (h) Темплатный синтез полых УНВ с применением нановолокон из SiO_2 и (j) соответствующий снимок СЭМ [46]

1.1.2. Источники углерода для получения УНВ методом каталитического пиролиза

Для получения УНВ методом КП применяют различные виды углеродсодержащих предшественников. Углеводороды (УВ) относятся к наиболее широко используемым источникам углерода вследствие их доступности и высокой реакционной способности. Наиболее часто используемые углеводороды для синтеза УНМ, в том числе замещённые гетероатомами, перечислены ниже:

1. Метан и природный газ [47-49], включая смеси с водородом [50-52];
2. Ацетилен и этилен [53-57], в том числе с добавлением водорода [58-60], NH_3 [61] и CO_2 [62];
3. Углеводороды C_{2+} и их смеси, в том числе C_2H_6 [63, 64], смесь $\text{C}_3\text{-C}_4$ [65, 66], ароматические углеводороды [67];
4. Производные углеводородов, содержащие функциональные группы: ацетонитрил [68], этанол [69, 70];
5. Хлорзамещённые углеводороды: хлорметаны [71], 1,2-дихлорэтан [69, 72, 73], трихлорэтилен [72, 74-77], трихлорэтан [72, 73], хлорзамещённые бензолы [73, 78-80] и др.

Среди хлорзамещённых углеводородов наиболее изученными в процессе каталитического пиролиза с получением УНМ являются 1,2-дихлорэтан (1,2-ДХЭ), трихлорэтилен (ТХЭ) и хлорбензол (ХБ).

Как и в случае своих незамещённых аналогов, галогенированные углеводороды могут быть использованы в качестве источника углерода в процессе КП. Как правило, разложение хлорзамещённых углеводородов осуществляется в условиях умеренного избытка водорода. В случае разложения полихлорзамещённых углеводородов, таких как CHCl_3 , C_2HCl_3 и др., добавление H_2 в реакционную смесь является необходимым для связывания избыточного хлора. Кроме того, введение в реакционную среду избытка водорода позволяет существенно продлить срок службы катализатора, предохраняя его от быстрой дезактивации под действием объёмного хлорирования, либо в результате инкапсуляции активных частиц аморфным углеродом. В результате разложения

хлорзамещённых углеводородов атомы хлора связываются с водородом, что приводит к образованию HCl [82].

Следует отметить, что хлорзамещённые углеводороды можно использовать в качестве сырья для синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) [71, 73, 79, 80, 83]. В роли катализаторов роста МУНТ используются системы на основе железа (часто в сплавах с кобальтом и никелем). Установлено, что присутствие хлора в составе УВ-содержащей реакционной смеси способствует получению МУНТ с высокой структурной чистотой [76, 79]. В некоторых случаях для синтеза МУНТ в составе реакционной смеси может быть использован молекулярный хлор (Cl_2), который за счёт своей отравляющей способности обеспечивает получение МУНТ с чистой поверхностью, свободной от аморфного углерода и полиеновых образований [84]. Также известно, что обработка в потоке Cl_2 (травление) может быть использована в качестве простого метода очистки УНТ от примесей аморфного углерода [85, 86].

1.1.3. Механизм каталитического роста УНВ

В статье, опубликованной в 1952-ом году советскими учёными Л. В. Радужкевичем и В. М. Лукьяновичем, описан ранее неизвестный феномен образования углеродных нитей (трубок) диаметром около 0.03-0.50 мкм, образующихся при разложении СО на дисперсных частицах железа [87]. В то время это сообщение прошло практически без внимания научного сообщества [88]. Интерес к этому явлению резко возрос только в 1970-1980-е годы. С тех пор появилось много работ, посвящённых исследованию механизма образования углеродных наноструктур [89]. Механизм каталитического роста нитевидного углерода на металлах подгруппы железа и их сплавах, известный под названием «механизм карбидного цикла», подробно изучался в работах Буянова [18, 90, 91], Бейкера [92, 93], Ольструп и Роструп-Нельсона [94-96], Янга [97]. Согласно определению, предложенному Буяновым Р. А., механизм карбидного цикла (МКЦ) можно упрощённо разделить на две общие стадии [90]:

1. *Каталитическое разложение углеводородов на углерод и водород, происходящее с образованием промежуточных поверхностных карбидоподобных*

соединений на гранях дисперсных частиц металлов подгруппы железа. Грани с наиболее выраженными каталитическими функциями, на которых происходит разложение углеводородов, названы «*лобовыми*» (фронтальными).

2. Стадия, включающая *диффузию атомов углерода* через объём активной металлической частицы в направлении от *лобовых* граней к «*тыльным*», с последующим формированием на них *графитоподобной фазы* в форме *углеродных нановолокон* с различной структурой.

Схема МКЦ изображена на рисунках 1.4 и 1.5.

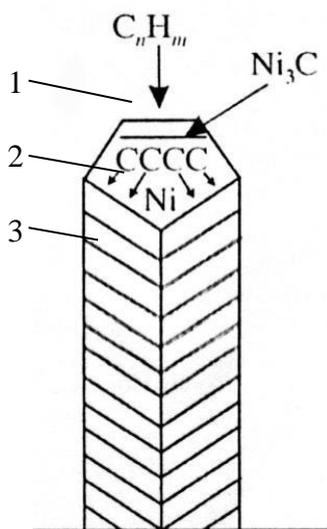


Рисунок 1.4 – УНВ с каталитической частицей: 1 – «лобовая» сторона частицы; 2 – «тыльная» сторона частицы; 3 – углеродная наноразмерная нить [90]

Рост углеродных нановолокон происходит на металлах подгруппы железа (Fe, Co, Ni), которые склонны к образованию термодинамически неустойчивых карбидов. Разложение углеводородов происходит посредством диссоциативной адсорбции на активных гранях металлических частиц катализатора, в результате чего освобождающийся углерод растворяется в объёме металла, образуя нестехиометрическое карбидоподобное соединение (рисунок 1.5).

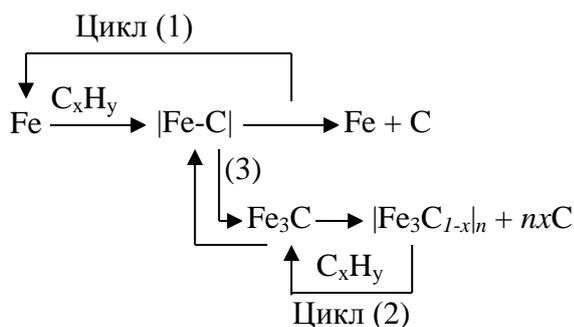


Рисунок 1.5 – Схема механизма карбидного цикла: n – размер участка поверхностного карбида, теряющего один атом углерода, $n \cdot x = 1$; $|\text{Fe-C}|$ – промежуточное карбидоподобное соединение; $|\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}|_n$ – промежуточное поверхностное соединение карбида с нарушенной стехиометрией [90]

В результате функционирования цикла (1) и (2) в приповерхностном слое лобовой стороны металлической частицы возникает раствор с необычно высокой концентрацией углерода. Показано, что в случае никеля образуется метастабильный карбид Ni_3C , разложение которого приводит к резкому увеличению концентрации углерода в приповерхностном слое [98]. Образовавшиеся атомы углерода диффундируют через объём частицы к «тыльной» грани, где происходит рост графитоподобной нити. Движущей силой диффузии выступает градиент концентраций между «лобовой» гранью, обогащённой углеродом, и «тыльной», находящейся в контакте и равновесии с фазой углерода [90, 92]. В ходе роста УНВ массоперенос углерода осуществляется посредством диффузии через объём активной частицы [89, 94-96, 98-102]. При этом возникают деформации кристаллической решётки, система становится как бы «вязкотекучей» и в пределе может перейти в жидкоподобное состояние [103].

Дезактивация частицы может наступить вследствие полного блокирования «лобовой» стороны слоем углерода. Это может произойти в случае, если лимитирующей является стадия диффузионного отвода углерода от «лобовой» стороны. Также причиной дезактивации может стать постепенное поглощение фрагментов частицы пустотелым каналом нити, в результате чего частица уменьшается до критического радиуса (~ 3 нм) и блокируется углеродом [90].

Следует отметить, что в своих последних работах Буянов Р. А. выдвинул концепцию ФХНР, рассматривая активную частицу роста УНМ в роли *физико-химического наноробота* – своеобразного двухстадийного генератора атомно-молекулярной сборки УНМ [104, 105]. В рамках данной концепции механизм роста УНМ разделён на семь последовательных стадий, включая хемосорбцию углеродного предшественника, разложение с образованием метастабильного карбида, образование пересыщенного раствора углерода, зарождение углеродной фазы и атомную сборку целевого продукта – рост УНМ [104].

Развитие физических методов анализа *in situ/operando* (РФА, ПЭМ ВР) позволило получить дополнительные сведения о механизме роста углеродных наноструктур, в том числе допированных азотом [21, 61, 101, 106]. Показано, что при получении N-УНВ в ходе совместного разложения C_2H_4 и NH_3 происходит обогащение Ni-Cu сплава по никелю, в котором одновременно растворяются атомы С и N [106]. Также наряду с объёмной диффузией (рисунок 1.6, *маршрут 2*) обнаружен перенос атомов углерода по поверхности металлической частицы к месту роста УНВ (рисунок 1.6, *маршрут 1*), причём вклад *маршрута 1* растёт в случае использования ионизирующей плазмы в синтезе УНВ [21].

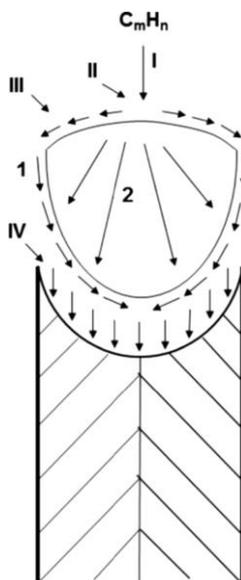


Рисунок 1.6 – Механизм роста УНВ в ходе разложения C_nH_m на активной металлической частице: (I) хемосорбция молекул УВ; (II) разложение УВ с образованием атомов С; (III) диффузионный перенос атомов С по поверхности (1) или в объёме частицы; (IV) рост углеродной нити [21]

Использование метода ПЭМ ВР *in situ* также позволяет получать важную информацию о динамике изменения структуры и морфологии активных частиц в ходе зарождения и роста углеродных нитей (рисунок 1.7). Полученные данные позволили установить природу повышенной каталитической активности сплавной системы Ni-Co в синтезе УНВ [101].

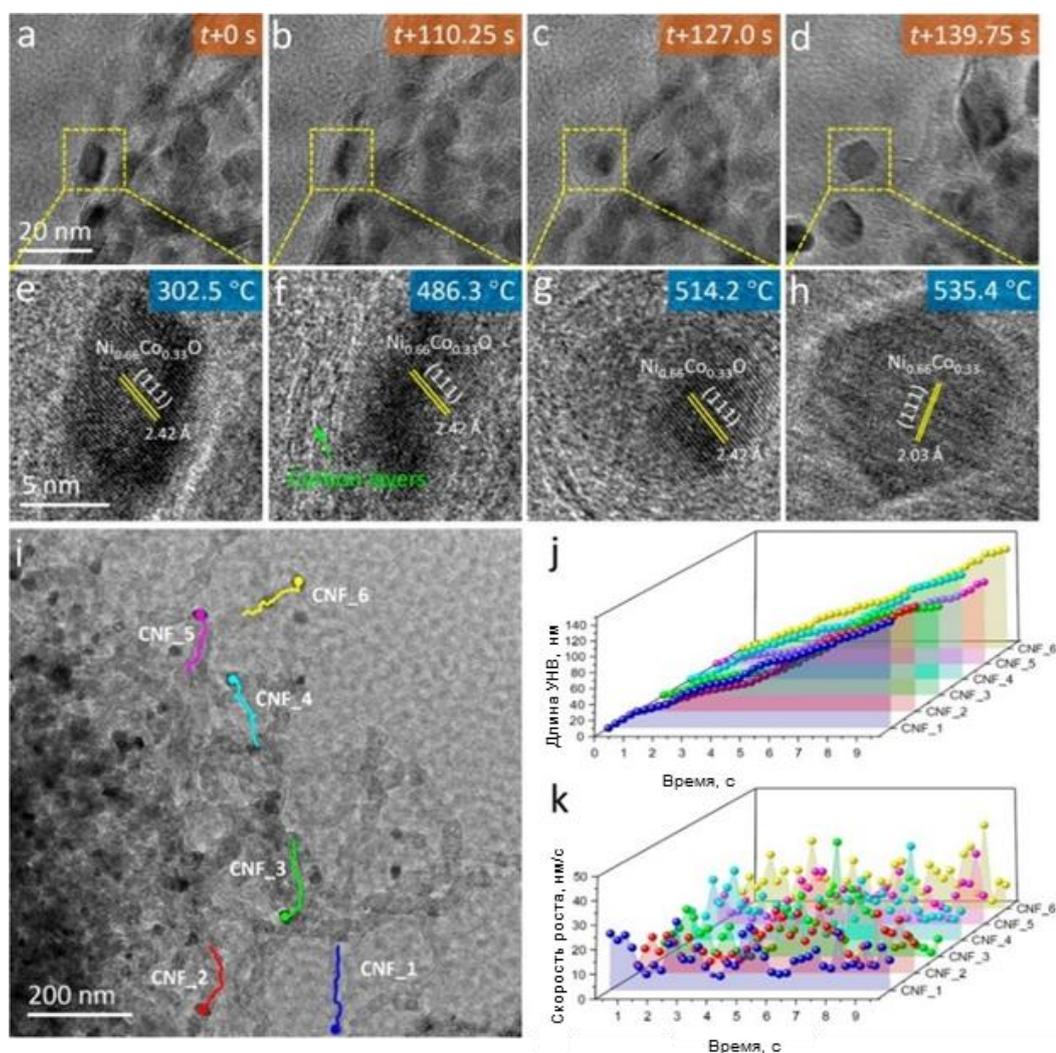
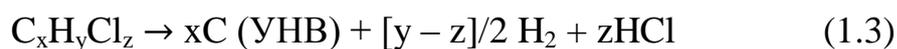


Рисунок 1.7 – (a–h) Структурные превращения катализатора и зародышеобразование углеродного нановолокна при изменении температуры в реакционной атмосфере в режиме *in situ* ($C_2H_4/H_2/He = 1:1:2$); (i) Траектории роста отдельных углеродных нитей, построенные в режиме *in situ*; (j) длина УНВ и (k) скорость роста УНВ [101]

Ранее было установлено, что механизм карбидного цикла также применим для описания роста УНВ в ходе разложения хлорзамещённых углеводородов [107, 108]. В общем виде уравнение для каталитического пиролиза хлоруглеводородов с образованием УНВ можно записать следующим образом:



Данный процесс можно использовать для переработки как индивидуальных хлорпроизводных углеводородов, так и многокомпонентных отходов.

1.1.4. Проблема переработки хлорзамещённых углеводородов

Галогензамещённые углеводороды, в частности хлорсодержащие, широко применяются в химической промышленности в синтезе мономеров для процессов полимеризации [86, 109], в качестве растворителей и сельскохозяйственных химикатов (пестицидов, гербицидов и др.) [110]. К наиболее важным продуктам химии хлора следует отнести 1,2-дихлорэтан, трихлорэтилен, перхлорэтилен, эпихлоргидрин, хлорметаны (хлороформ) и полихлорированные ароматические углеводороды [111]. В настоящее время общепризнано, что такие соединения оказывают резко негативное воздействие на окружающую среду (разрушение озонового слоя) и здоровье человека по причине высокого уровня токсичности и устойчивости к разрушению в природе [112]. Практически все хлорзамещённые углеводороды являются ксенобиотиками, обладающими выраженными канцерогенными свойствами, а также способностью к аккумуляции в пищевых цепочках [112, 113].

Многие из этих соединений можно найти в составе промышленных отходов, например, 1,2-ДХЭ, используемый в качестве реагента для получения мономера винилхлорида (ВХ) [114]. При производстве ВХ суммарный объём жидких отходов по сбалансированной по хлору схеме составляет 25-30 кг/т ВХ [115]. Также большое количество отходов образуется при производстве эпихлоргидрина и перхлорэтилена [116, 117]. Хлорорганические отходы трудно поддаются переработке и не подлежат захоронению (из-за опасности попадания в грунтовые воды) или прямому сжиганию (образование диоксинов). Таким образом, разработка новых эффективных каталитических систем для переработки хлорзамещённых углеводородов и отходов на их основе имеет важное значение как с фундаментальной, так и с технологической точки зрения.

Среди методов утилизации хлорзамещённых углеводородов следует отметить каталитическое гидродехлорирование [111, 118-120], фотокаталитическую деструкцию [121], каталитическое окисление [122], деструктивную сорбцию [123] и др. Широкому внедрению данных способов для переработки реальных отходов препятствует ряд ограничений, связанных с образованием вторичных высокотоксичных продуктов (диоксины) и неприменимостью для переработки сложных смесей. В 1997-ом году Чесноков В. В. с коллегами запатентовал способ обезвреживания хлорзамещённых углеводородов по механизму карбидного цикла с получением УНМ [12]. Предложенный подход считается одним из наиболее эффективных способов, позволяющих осуществлять переработку как индивидуальных хлоруглеводородов, так и многокомпонентных смесей, включая алифатические и ароматические хлорзамещённые углеводороды [81, 82, 124].

Как уже отмечалось, процесс каталитического разложения хлорзамещённых углеводородов имеет много общих черт с известным способом каталитического пиролиза обычных (незамещённых) углеводородов, который используется для промышленного производства нановолокнистых углеродных материалов – УНТ и УНВ. В результате пиролиза хлорзамещённых углеводородов на катализаторе также образуются углеродные нити, которые, как правило, отличаются неупорядоченной «перистой» структурой [12, 82].

1.1.5. Структурные особенности УНМ, образующихся в результате разложения хлорзамещённых углеводородов

На рисунке 1.8 представлена подборка снимков электронной микроскопии углеродных наноструктур, полученных в результате каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводородов. В качестве разлагаемого субстрата были изучены соединения с различным количеством атомов углерода: C_1 (дихлорметан), C_2 (дихлорэтан, трихлорэтилен, перхлорэтилен), C_3 (трихлорпропин), а также хлорзамещённый бензол.

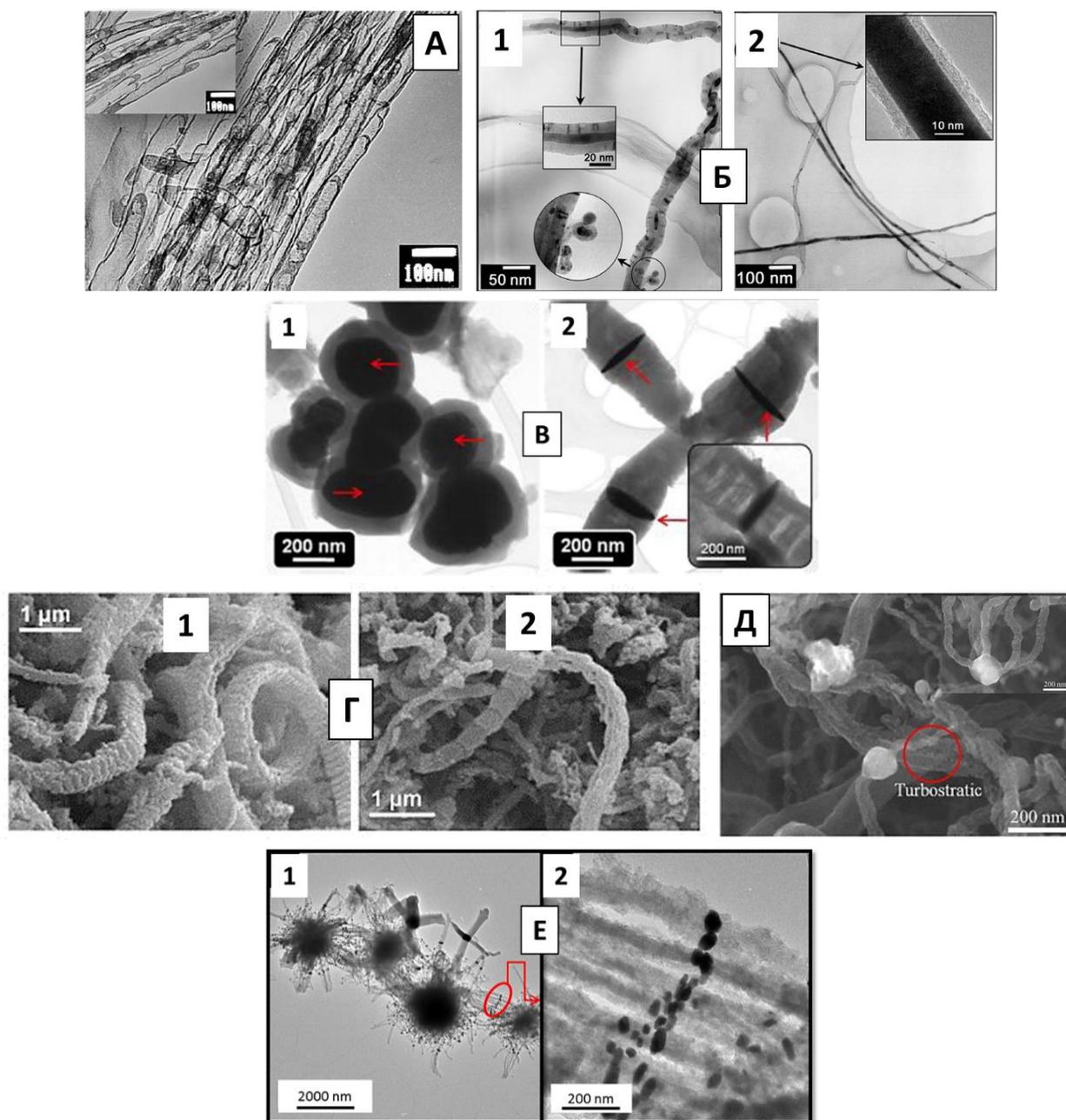


Рисунок 1.8 – Примеры углеродных наноструктур, полученных путём разложения хлорзамещённых углеводородов:

(А) *нанотрубки*, Al_2O_3 темплат, CH_2Cl_2 , $700\text{ }^\circ\text{C}$ [125]; (Б) *нанотрубки*, FeNi, разложение $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (1) или $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ (2) при $860\text{ }^\circ\text{C}$ [72]; (В) *наносферы* из 3-хлорпропина (1) и *сегментированные УНВ* из 3-бромпропина (2), Ni, $450\text{ }^\circ\text{C}$ [72]; (Г) *сегментированные УНВ* из $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1) и *бамбукоподобные УНВ* из $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ (2), Ni/SiO₂, $500\text{ }^\circ\text{C}$ [73]; (Д) *турбостратные нити*, полученные разложением смеси $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на Ni-катализаторе при $700\text{ }^\circ\text{C}$ [19]; (Е) *турбостратные нити*, полученные разложением C_2HCl_3 на Ni при $700\text{ }^\circ\text{C}$ [74]

Анализ литературы, касающейся структуры и морфологии углеродных наноматериалов, получаемых методом КП хлорзамещённых углеводов, позволяет разделить УНМ на несколько групп.

1. *Многостенные и одностенные углеродные нанотрубки* [72, 76, 79, 84, 125, 126]. МУНТ и ОУНТ в основном синтезируют на Fe-катализаторах пиролизом хлорароматических предшественников $C_6H_{6-x}Cl_x$ при $T > 700^\circ C$;
2. *Углеродные наносферы* [69, 127];
3. *Бамбукоподобные углеродные нановолокна* [69, 73, 79];
4. *Сегментированные углеродные нити* [73, 77, 128];
5. *Турбостратные углеродные нановолокна* [19, 69, 74, 75, 129].

Углеродные наносферы (2) и различные типы УНВ (3-5) образуются на никельсодержащих катализаторах. Как будет далее показано в диссертации, углеродные нити с сегментированной структурой можно селективно получать в режиме контролируемой углеродной эрозии массивных сплавов на основе никеля (Ni-M).

Следует отметить, что углеродные наноматериалы, образующиеся в результате каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводов, обычно характеризуются плохо упорядоченной, турбостратной структурой. Одна из причин разрыхления структуры УНВ связана с присутствием в реакционной системе хлора (в общем случае, любого галогена), имеющего высокое химическое сродство к поверхности металлических катализаторов (чаще всего, никелевых).

1.1.6. Текстульные характеристики УНВ

Удельная поверхность ($S_{БЭТ}$) и пористость ($V_{пор}$) относятся к перечню важнейших текстурных характеристик УНВ. Текстульные свойства во многом определяют направление дальнейшего использования УНВ на практике. Удельная поверхность УНВ зависит от целого набора параметров, среди которых основными являются состав катализатора, природа разлагаемого сырья и температура процесса. Также определённое влияние оказывает тип носителя, время синтеза УНВ и концентрация водорода с реакционной смеси. Причём, чем

лучше упорядочена структура углеродных нитей и выше степень их графитизации, тем ниже будут измеренные значения $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{пор}}$.

Таблица 1.2 – Удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) образцов УНВ в зависимости от состава катализатора, разлагаемого углеводорода и температуры КП

№	Катализатор	Реакционная смесь	T, °C	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Ссылка
1	Ni, порошок	C ₂ H ₄ /H ₂	600	108	[130]
2	Ni-γ-Al ₂ O ₃	C ₂ H ₂	550	214	[53]
3	Ni-γ-Al ₂ O ₃	CH ₄	570	65	[131]
4	Ni-γ-Al ₂ O ₃	CH ₄	550	102	[132]
5	82Ni-8Cu-Al ₂ O ₃	CH ₄	625	180	[132]
6	57Ni-23Cu-Al ₂ O ₃	CH ₄	625	263	[132]
7	57Ni-23Cu-Al ₂ O ₃	CH ₄	675	195	[132]
8	Ni-Mo-Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄ /N ₂	800	40-100	[133]

Как следует из литературных данных, обобщённых в таблице 1.2, значения $S_{\text{БЭТ}}$ для образцов УНВ, получаемых из углеводородов, изменяется в широком диапазоне: от 40 до ~300 м²/г. Например, использование никелевого катализатора для разложения метана (строки 3, 4) при T ~ 550 °C приводит к получению УНВ с невысокой удельной поверхностью (65-100 м²/г). При этом введение меди в количестве 8 и 23% (строки 5, 6) ведёт к резкому росту $S_{\text{БЭТ}}$ до 180 и 260 м²/г. В то же время, с ростом температуры наблюдается тенденция к снижению удельной поверхности (строки 7, 8), что объясняется упорядочением структуры УНВ.

Присутствие галогена в составе разлагаемых углеродсодержащих предшественников, несомненно, оказывает сильное влияние на структурные и текстурные особенности УНВ. Тем не менее, сведения о текстуре УНМ, полученных путём КП хлорзамещённых углеводородов, весьма скудны. Удельная поверхность нитевидного углеродного материала (полученного на нанесённых Ni-катализаторах) колеблется в диапазоне от 154-236 м²/г (разложение ХБ) [78] до

420 м²/г (турбостратные углеродные нити, полученные разложением 1,2-ДХЭ) [19]. КП полихлорзамещённых С₂-углеводородов приводит к росту так называемых «бамбукоподобных» углеродных нитей с удельной поверхностью 194-212 м²/г [73], а также сегментированных углеродных нитей, для которых значения S_{БЭТ} составляют примерно 170 м²/г (10%Ni/SiO₂) [73].

1.2. Катализаторы для синтеза УНВ и способы их получения

Как уже отмечалось, углеродные нановолокна могут быть получены в результате каталитического пиролиза различных углеводородов на дисперсных металлических частицах. Металлы подгруппы железа, Fe, Co и Ni, а также сплавы на их основе наиболее часто используются для этой цели. Считается, что процесс протекает в соответствии с механизмом карбидного цикла [134]. Такие параметры как природа катализатора, температура и тип источника углерода, определяют структуру и свойства УНВ [135]. Для стабилизации активных частиц в дисперсном состоянии используют носители с развитой поверхностью на основе Al₂O₃, MgO, SiO₂ и некоторых других подложках [136].

В большинстве случаев катализаторы пиролиза углеводородов с получением УНВ включают в свой состав металлы VIII-ой группы, нанесённые в виде дисперсных частиц на различные носители. При этом активный центр может содержать как один [137-142], так и несколько металлов [143-147]. Известно, что биметаллические каталитические системы проявляют бóльшую активность по сравнению с монометаллическими. В качестве примера можно привести никель-медные системы, обладающие более высокой стабильностью при повышенной температуре, чем чисто никелевые катализаторы [148, 149]. Добавление меди к никелю способствует резкому увеличению углеродоёмкости катализатора (максимального выхода), который может достигать 700 г/г_{кат} [149].

1.2.1. Активные компоненты и промоторы

Как правило, каталитические системы, используемые для синтеза УНМ, состоят из активного компонента (АК), текстурных и/или химических промоторов и носителя (при необходимости). В условиях каталитического пиролиза АК отвечает за разложение углеродного предшественника и рост углеродных нитей.

Текстурные добавки помогают сохранить желаемую степень дисперсности АК и предотвратить агломерацию его частиц в условиях реакции или предварительной обработки (восстановления). В свою очередь, химические (электронные) промоторы, изменяя каталитические свойства АК, влияют как на структуру, так и на морфологию получаемых углеродных нановолокон. Введение химических промоторов позволяет регулировать скорость отложения углерода и делает катализатор более устойчивым по отношению к дезактивации, что приводит к увеличению максимального выхода углеродного продукта.

Как уже упоминалось, в качестве активного компонента для синтеза УНВ чаще всего используют металлы подгруппы железа. Следует упомянуть, что некоторые драгметаллы (палладий) также способны катализировать разложение углеводородов с получением УНМ [150, 151]. Показано, что железосодержащие катализаторы активны при получении УНВ из метана, ацетилен, этилена и этанола [152-164]. Для катализаторов на основе кобальта хорошо изучен процесс разложения C_2H_4 [165-167]. Медь является наиболее распространённым химическим промотором для указанных катализаторов на основе Fe и Co [165-168]. С другой стороны, медь может применяться как индивидуальный активный компонент катализаторов пиролиза [169-176].

Тем не менее, именно никель следует признать наиболее используемым элементом в составе катализаторов синтеза УНМ. Статистика по количеству публикаций, посвящённых исследованию Ni-содержащих систем для процесса пиролиза метана, свидетельствует о неуклонном росте интереса учёных к данной системе (рисунок 1.9, *слева*). Никель и его сплавы демонстрируют очень высокую эффективность при разложении практически всех углеродсодержащих предшественников [53-57, 177-187]. Отметим, что в случае разложения хлорзамещённых углеводородов с получением УНМ выбор никеля также является наиболее предпочтительным [69, 73, 75]. Причины этого будут рассмотрены далее в Главе 3.

Повышенный интерес исследователей к никелю объясняется его высокой каталитической активностью в разложении углеводородов. В качестве

химических промоторов в составе Ni-катализаторов применяют самые разные металлы и их комбинации [188]. Известны работы о влиянии добавок щелочных (Li, K) [189, 190] и щелочноземельных (Mg, Ca) [190, 191] металлов на активность и стабильность катализаторов разложения метана. Среди переходных металлов наиболее эффективным промотором следует признать Pd, однако на практике исследователи отдают предпочтение меди как самому эффективному среди доступных и недорогих металлов (рисунок 1.9, *справа*).

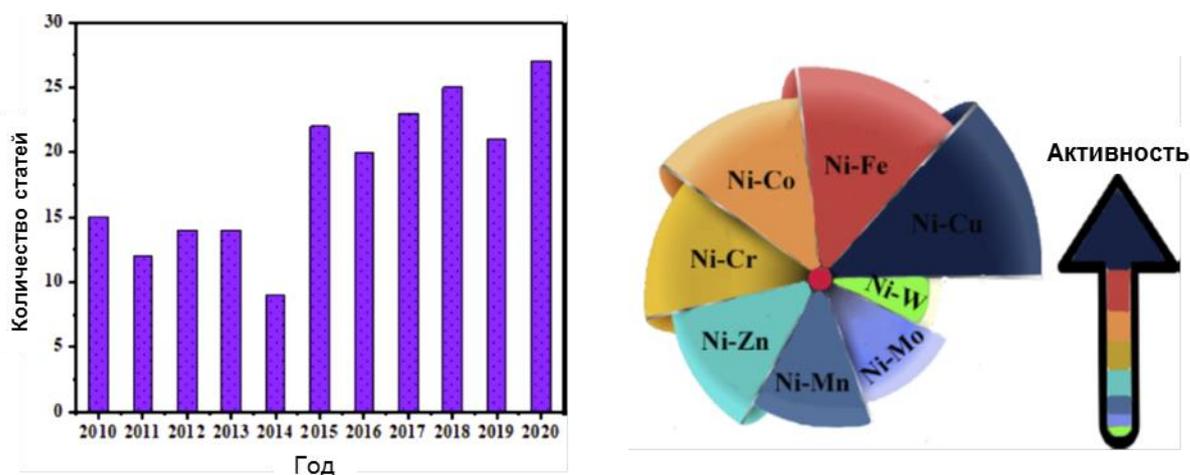


Рисунок 1.9 – *слева*: Статистика по числу публикаций, относящихся к исследованию разложения CH_4 на Ni- катализаторах, за период 2010-2020 гг [188]; *справа*: промотирующий эффект переходных металлов на активность никеля [188]

Именно никель-медные системы следует признать наиболее популярными и изученными катализаторами в синтезе УНВ. В этой связи необходимо отметить значительный вклад учёных из Института катализа СО РАН в разработку способов приготовления катализаторов, создание аппаратного оформления для получения УНВ и расширение ассортимента продуктов и композитов на основе УНВ. В этой области хорошо известны работы Чеснокова В. В. и Буянова Р. А. [9, 18, 90, 192, 193], Решетенко Т. В., Авдеевой Л. Б. и Лихолобова В. А. [140, 194, 195], Кувшинова Г. Г. [196-198], Подъячевой О. Ю. и Исмагилова З. Р. [11, 61, 199, 200].

1.2.2. Методы приготовления катализаторов

Поскольку степень дисперсности АК играет важную роль, определяющую активность катализатора и структурные свойства УНВ, значительное внимание уделяется выбору способа приготовления катализатора. Традиционно для синтеза катализаторов получения УНВ из различных источников используются такие методы как *соосаждение*, *механохимическая активация* и *пропитка носителя по влагеёмкости* [68, 154, 187, 201-203]. Технология приготовления влияет не только на дисперсность активного компонента, но и на характер его взаимодействия с носителем (или текстурным промотором). Следует отметить, что относительно новыми подходами к приготовлению катализаторов являются *синтез горением растворов* (СГР) и *ультразвуковое распыление* (УЗР) растворов с последующей прокалкой. Первый из них обеспечивает получение частиц АК с наибольшей дисперсностью и дефектностью [203-207], в то время как метод УЗР позволяет получать однородные частицы регулируемого размера [203, 207].

Следует подчеркнуть, что все перечисленные способы относятся к получению дисперсных частиц катализатора в оксидной форме, что требует их последующей активации в восстановительной среде непосредственно перед проведением синтеза УНВ. Тем не менее, основной акцент в данной работе будет сделан на использовании явления *углеродной эрозии* массивных сплавов в качестве альтернативного подхода к созданию катализаторов пиролиза (хлор)углеводородов с получением волокнистых углеродных наноматериалов.

1.3. Углеродная эрозия массивных металлов и сплавов

1.3.1. Явление углеродной эрозии

Углеродная эрозия (УЭ) или *Metal Dusting* (дословно – распыление металла) представляет собой необратимое разрушение изделий из металлов и сплавов в углеродсодержащей атмосфере при повышенной температуре [13, 208-215]. Углеродная эрозия хорошо известна как одна из главных проблем, возникающих в ходе эксплуатации промышленных реакторов из стали и сплавов Ni-Cr, работающих при 400-800 °С. УЭ приводит к дезинтеграции массивных металлических сплавов с образованием множества дисперсных металлических

частиц и графитоподобного углерода. Схема протекания УЭ и соответствующие иллюстрации представлены на рисунке 1.10.

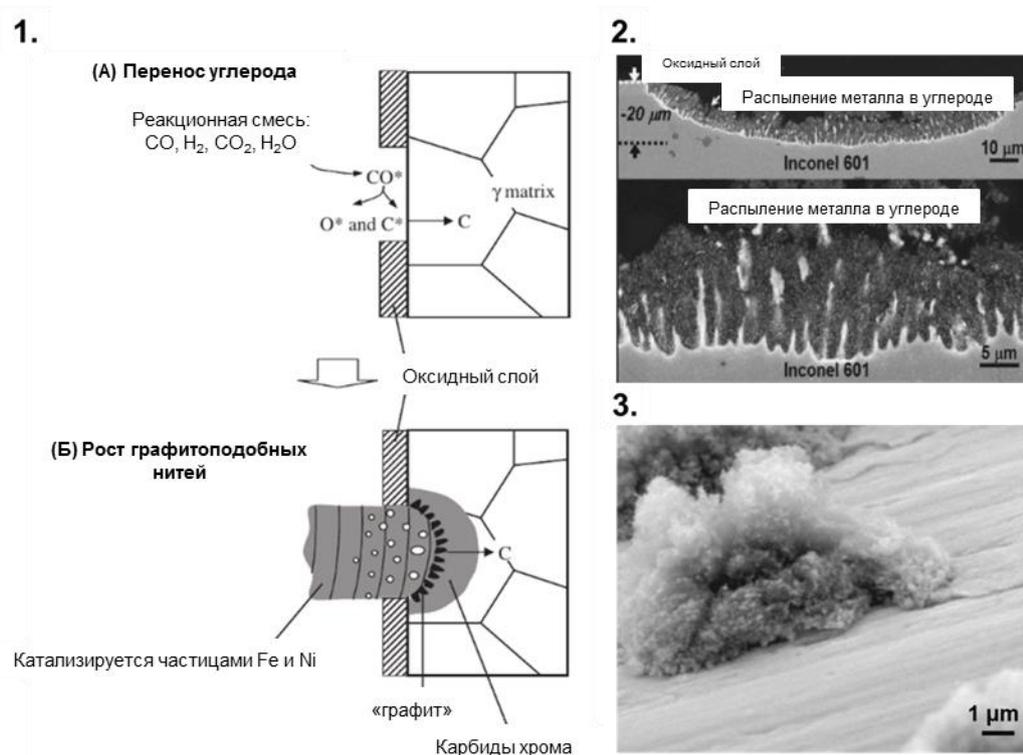


Рисунок 1.10 – (1) Схема протекания углеродной эрозии сплавов на основе Ni [216]. (2) Снимок СЭМ поперечного среза сплава Inconel 601, подвергнутого контакту со смесью $50\text{CO} / 50\text{H}_2$ при $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 160 ч [217]. (3) Отложение нитевидного углерода на поверхности массивного железа, обработанного парами метанола при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 192 мин [218]

В большинстве случаев реакционная смесь, контактирующая с поверхностью сплавов, содержит такие углеродсодержащие газы как CO , CO_2 , CH_4 , часто в присутствии H_2 и паров H_2O . Перечень основных химических процессов, в результате которых образуется углерод, разрушающий изделия из массивных сплавов, включает следующие обратимые реакции:



Как будет показано в диссертации, процесс УЭ может быть спровоцирован также в случае каталитического разложения хлорзамещённых углеводородов в присутствии массивных металлов/сплавов [81, 219]. Таким образом, список реакций, вызывающих УЭ, может быть дополнен ещё одним примером, в котором 1,2-ДХЭ представляет собой модельный хлорзамещённый углеводород:



Подчеркнём, что в отличие от реакций (1.4-1.6), последний процесс не имеет термодинамических ограничений и теоретически может осуществляться даже при комнатной температуре.

Следует отметить, что процесс УЭ становится возможным лишь в том случае, когда реализуются условия для образования фазы углерода, что выражается соотношением: $a_{\text{C}} > 1$ (где a_{C} – активность углерода). Например, в случае разложения метана a_{C} можно рассчитать из соотношения:

$$a_{\text{C}} = K \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} \quad (1.8)$$

При достижении равновесия свободная энергия Гиббса ($\Delta_r G^0 = -RT \ln(a_{\text{C}})$) равна нулю, и, соответственно, активность углерода $a_{\text{C}} = 1$. Таким образом, неравенство $a_{\text{C}} > 1$ указывает на возникновение термодинамических предпосылок к отложению углерода [13].

Металлы подгруппы железа (Fe, Co, Ni) и их сплавы могут растворять углерод, что делает их восприимчивыми к разрушению под действием УЭ. В результате разложения углеродсодержащих молекул высвобождается углерод, который переносится в объём металлической фазы. Концентрация растворённого углерода возрастает, достигая перенасыщения, что в конечном итоге приводит к нуклеации и росту графитоподобной фазы, разрушающей металлические изделия.

Механизм углеродной эрозии массивных металлов, особенно в случае протекания реакции $\text{CO} + \text{H}_2$, хорошо изучен в литературе. Наиболее подробно механизм УЭ рассмотрен в работах Грабке [13], Чуна [209], Юнга [213] и

Сакалоса [212, 215]. Согласно механизму Грабке, в интервале температур 400-650 °С процесс УЭ массивного железа и низколегированной стали протекает согласно следующей последовательности стадий [13]:

- I. Разложение молекул углеродсодержащего предшественника (CO , CH_4 , C_nH_m и др.) с последующим переносом углерода в объём сплава и образованием пересыщенного твёрдого раствора;
- II. Появление фазы карбида железа Fe_3C на поверхности и границах зёрен сплава с последующим прорастанием в объём металлической фазы;
- III. Нуклеация фазы графита в результате разложения нестабильной фазы Fe_3C по уравнению: $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$;
- IV. Диффузия атомов Fe через фазу графита с образованием наночастиц размером ~ 20 нм. В результате протекания процесса УЭ наночастицы железа начинают играть роль каталитических центров роста УНВ, который осуществляется далее в соответствии с механизмом карбидного цикла.

Представленный механизм доказывали с помощью методов оптической микроскопии на поперечных срезах, методом ПЭМВР и ТГА [214]. Предложенная схема также в целом справедлива для описания углеродной эрозии массивных никелевых сплавов (например, нихрома), которые подвергаются разрушению в результате отложения углерода в области межзёренных границ. Как правило, образующиеся дисперсные частицы никеля значительно крупнее (чем в случае УЭ железа и стали) и производят меньшее количество углеродного продукта [13]. Как будет показано в данной работе, действие агрессивной реакционной среды, содержащей хлорзамещённые углеводороды, может вызывать довольно быструю коррозию массивных металлических изделий и сплавов в определённых условиях. В этом случае наблюдается самопроизвольная фрагментация сплавов, что приводит к образованию активных центров роста углеродных нитей.

Известно, что температура, при которой массивные сплавы взаимодействуют с углеродсодержащей атмосферой, является одним из основных факторов, определяющих скорость УЭ. Влияние температуры на характер протекания УЭ сплавов на основе Fe, Co и Ni в эквимольной смеси CO/H_2

подробно изучалось в работах [209, 217, 221]. Во всех случаях процесс УЭ характеризовался наличием нескольких температурных режимов. Например, максимальная скорость дезинтеграции сплава Ni-Cr (Инконель) в смеси $\text{CO}/\text{H}_2 = 50/50$ наблюдалась при $650\text{ }^\circ\text{C}$. Существование двух температурных режимов (в области $450\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$ и $650\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$) объясняется различным характером температурной зависимости толщины защитной плёнки Cr_2O_3 и скорости удаления хрома из состава сплава вследствие образования карбида хрома – Cr_2C_3 . Обеднение Ni-Cr сплава по хромю приводит к истончению защитного оксидного слоя и, как следствие, вызывает резкое ускорение процесса углеродной эрозии, что в конечном итоге завершается полной дезинтеграцией (фрагментацией) массивного сплава.

1.3.2. Целенаправленный синтез УНМ методом углеродной эрозии

Процесс УЭ, несомненно, относится к вредоносным явлениям, поскольку приводит к необратимой деградации изделий из массивных металлов и сплавов, вызывая необходимость их периодической замены. Результатом протекания УЭ является необратимое разрушение поликристаллической структуры массивных сплавов с образованием большого количества высокодисперсных металлических частиц, играющих роль центров роста углеродных нитей. С другой стороны, ряд исследователей рассматривает этот процесс в качестве альтернативного подхода к целенаправленному синтезу углеродных наноматериалов и металл-углеродных композитов.

Исследования, посвященные контролируемому получению различных типов УНМ методом углеродной эрозии, появились в литературе около 15 лет назад [15, 222-226]. Например, Чанг и соавторы применили процесс УЭ для получения наноматериалов с использованием смеси CO-CO_2 с водородом, где роль предшественника катализатора играл стальной брусок (рисунок 1.11, *сверху*). Процесс проводили при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 500 ч [15, 222, 223].

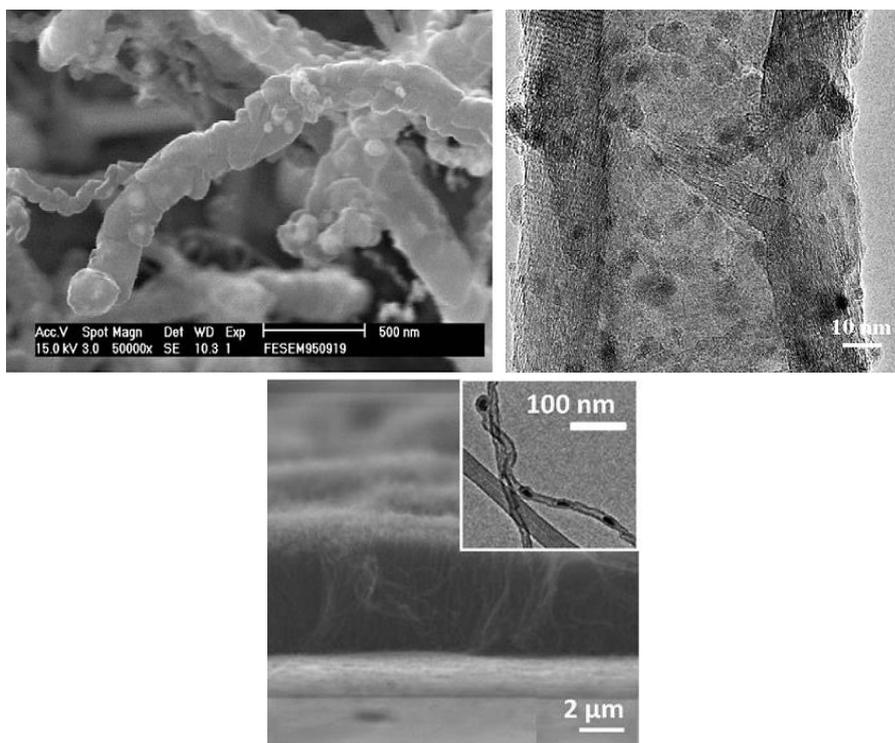


Рисунок 1.11 – *сверху* – снимки СЭМ и ПЭМ углеродного продукта, полученного на нержавеющей стали из смеси CO/CO₂ (600 °С, 500 ч) в режиме УЭ [15]; *снизу* – массив вертикально ориентированных УНТ, полученных в режиме УЭ на массивном железе при 780 °С из смеси Ar/H₂/C₂H₄ [227]

Аналогичные результаты получены Горбани и соавторами, изучавшими взаимодействие нержавеющей стали марки 304L с эквимольной смесью CO/H₂ при 620 °С [224]. Процесс взаимодействия характеризовался очень продолжительным индукционным периодом (100 ч и более), полученный выход УНМ составил 7-10 г/г металла.

Интерес к углеродной эрозии как способу синтеза УНМ в последние годы заметно возрос [63, 226-232]. Различные типы нержавеющей стали (бруски, проволока, пена) изучаются в качестве активных каталитических реагентов для получения МУНТ [229], Fe-наполненных углеродных нанотрубок [228], вертикально ориентированного массива МУНТ [227] (рисунок 1.11 *снизу*), а также для хирально-селективного синтеза ОУНТ [230]. Коммерчески доступные сплавы на основе никеля (например, нихром) также находятся в центре внимания исследователей [231, 232]. Во всех случаях массивные металлические изделия или сплавы использовались в качестве каталитически активной подложки,

поверхность которой преднамеренно подвергалась контролируемому процессу углеродной эрозии с получением УНВ в качестве основного продукта.

Метод контролируемой углеродной эрозии был успешно использован для синтеза равномерно осаждённых углеродных нановолокон на различных типах металлической фольги (на основе Fe, Co, Ni [226] и нержавеющей стали [225]) с использованием углеводородов (C_2H_2 и C_2H_4) в качестве источника углерода. Авторы показали, что никель и его сплавы обеспечивают наиболее высокую скорость осаждения углерода, в то время как массивное железо оказалось наименее активным в синтезе УНВ [226].

Представленная работа посвящена подробному исследованию процесса углеродной эрозии, который, как будет показано далее, может интенсивно протекать в агрессивной реакционной атмосфере, содержащей хлорзамещённые углеводороды. Развитие данного подхода позволило разработать эффективные самодиспергирующиеся катализаторы, применимые для переработки хлорзамещённых углеводородов и отходов на их основе.

1.4. Области практического применения углеродных нановолокон

Аналогично углеродным нанотрубкам, углеродные нановолокна также демонстрируют высокий практический потенциал в области нанотехнологии, материаловедения, хранения энергии, биомедицины, тканевой инженерии и защиты окружающей среды, благодаря своей уникальной структуре и свойствам. Разнообразные методы синтеза и подбор экспериментальных условий позволяют получать пористые [235], полые [236], спиралевидные [237] и прочие комбинированные [238-240] структурные виды УНВ. Кроме того, УНВ могут быть легко подвергнуты как физической, так и химической модификации, что позволяет настраивать их физико-химические свойства для последующего использования в составе композитов и наноматериалов на основе УНВ. В работах [16, 25, 241, 242] представлены обобщённые сведения о методах получения, структурной модификации и функционализации УНВ, а также применении наноматериалов на основе УНВ.

В данном разделе литературного обзора будут представлены краткие сведения и даны некоторые примеры использования УНВ в практических приложениях. Как будет показано, УНВ уже успешно применяются для изготовления суперконденсаторов, аккумуляторов, строительных материалов, солнечных батарей и топливных элементов, производства чистой энергии, датчиков/биосенсоров, антибактериальных покрытий и так далее.

1.4.1. Использование УНВ для энергетических приложений

Суперконденсаторы

Углеродные наноматериалы с развитой удельной поверхностью, хорошей электропроводностью и химической стабильностью широко используются для изготовления суперконденсаторов – конденсаторов с высокой плотностью энергии. В работе [243] показано, что сочетание пористой наноструктуры и высокой степени графитизации УНВ способствует ускорению диффузионного переноса ионов электролита. Пористые УНВ рассматриваются в качестве незаменимых компонентов в составе электродов суперконденсаторов нового поколения. Как правило, УНВ с развитой пористостью применяются в комбинации с другими материалами для изготовления стабильных и долговечных электродов. В качестве таких материалов могут выступать оксиды переходных металлов, ОПМ (например, ZnO, NiO, RuO₂), характеризующиеся хорошей электропроводностью, регулируемой апертурой, а также относительно большой мощностью и ёмкостью [244]. В этой связи высок интерес к разработке гибридных материалов УНВ/ОПМ для применения в суперконденсаторах. В частности, Pant и соавторы успешно применили сочетание технологии электропрядения с гидротермальным процессом с целью получения наноразмерных композитов УНВ/ZnO в качестве электродных материалов для суперконденсаторов [245]. Детальное рассмотрение исследований по использованию УНВ в данной области представлено в обзорной статье [246].

Ионные и солнечные батареи

УНВ активно исследуются и уже используются на практике в составе Li- (Na-, K-) ионных аккумуляторов (батарей). Хорошая проводимость, высокая удельная поверхность и развитая пористая структура УНВ способствуют увеличению ёмкости и ресурса батареи. Для дополнительного улучшения характеристик батарей в структуру УНВ включают другие электроактивные наноматериалы – металлы, оксиды металлов, 2D-материалы, – что позволяет повысить стабильность и ёмкость батареи.

Например, быстрое ухудшение циклической стабильности Li-Se аккумуляторов связано с потерей активного вещества вследствие растворения промежуточных соединений селена. Эффективное решение этой проблемы заключается в иммобилизации Se и селенидов в структуре углеродной матрицы, что также приводит к увеличению проводимости электрода. В работе [247] Liu и соавторы изготовили композитный катод «Se/пористые УНВ» для Li-Se аккумулятора путём внедрения селена в пористую матрицу углеродных нитей с образованием длинноцепочечных молекул Se_n . Изготовленные таким образом Li-Se батареи (схема показана на рисунке 1.12) продемонстрировали значительно лучшую термо- и химическую стабильность. Как правило, композиты на основе УНВ способствуют заметному улучшению электрофизических показателей литий-ионных батарей. Тем не менее, схожие эффекты также наблюдаются для Ni- [248, 249] и K-ионных аккумуляторов [250, 251].

УНВ также применяются в составе топливных ячеек и солнечных батарей. Топливные элементы непосредственно преобразуют химическую энергию топлива в электрическую энергию за счёт быстрого протекания ОВ реакций. Обычно для изготовления катода, используемого для реакции восстановления кислорода (РВК), требуется большое количество дорогого катализатора Pt/C. В качестве недорогой и высокоэффективной альтернативы можно использовать УНВ, модифицированные наночастицами неблагородных металлов и их сплавами, что уже успешно использовано для изготовления протонообменных мембран (ПОМ) [252], топливных элементов на метаноле/этаноле [253], а также

ТЭ с полимерным электролитом [254]. На рисунке 1.13 представлена схема изготовления композитного материала PO-Ni/Ni-N-CNF для использования в составе солнечной батареи [255].

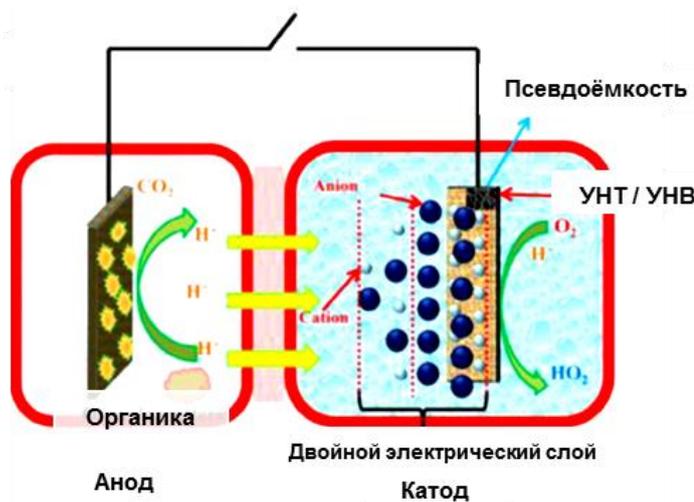


Рисунок 1.12 – Схематичное устройство Li-Se ионной батареи, изготовленной с использованием композита Se/CNTs/CNFs [247]

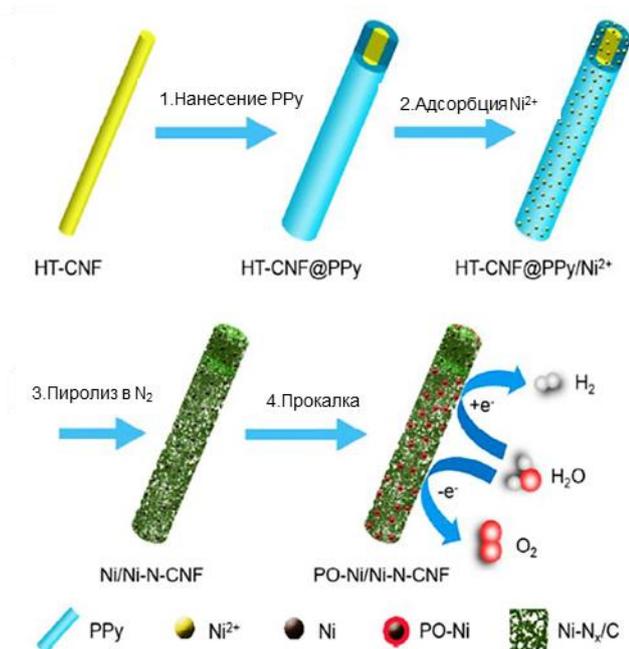


Рисунок 1.13 – Схема синтеза композита PO-Ni/Ni-N-CNF (PPy – полипиррол; PO – частично окисленный никель) для солнечных батарей [255]

1.4.2. Материалы на основе УНВ для защиты окружающей среды

В последние десятилетия многократно показано, что УНВ являются перспективными наноматериалами в различных приложениях, связанных с

защитой окружающей среды, включая очистку сточных вод, рециркуляцию CO_2 , ремедиацию почвы и очистку воздуха. Wallace с коллегами [256] использовали N-допированные УНВ пористой структуры, модифицированные добавкой Sn, для получения гибридного катализатора (Sn-УНВ), который показал хорошую активность в реакции электрокаталитического превращения CO_2 в ценные химические продукты, такие как HCOOH . Путём настройки частиц Sn в структуре N-УНВ авторы добились значительного увеличения электрокаталитической активности гибридного катализатора. Сильное электронное взаимодействие активных одноатомных центров Sn с пиридиновым азотом в составе N-УНВ обеспечивает их высокую концентрацию и способствует улучшению их способности к связыванию интермедиатов CO_2^* , тем самым промотируя активность катализатора Sn-УНВ в реакции конверсии CO_2 в муравьиную кислоту.

Использование УНВ наноразмерного диаметра с высокой удельной поверхностью и определённой пористой структурой вызывает большой интерес для процесса удаления оксидов азота, выбрасываемых промышленностью и транспортом. Недавно Wang и соавторы разработали способ получения пористых УНВ с контролируемой структурой и текстурными свойствами для удаления следовых количеств NO при температуре окружающей среды посредством адсорбции и каталитического окисления [257]. УНВ готовили путём карбонизации ПАН-волокна, полученного методом ЭП. Найдено, что эффективность ПАН-УНВ в удалении NO сильно зависит от структуры пор и диаметра волокна. Материал ПАН-УНВ с оптимизированной структурой обеспечивал максимальный коэффициент удаления NO на уровне 29,7% при входной концентрации NO равной 20 ppm.

Другой пример эффективного удаления следов NO описан в работе [258], авторы которой приготовили гибридный композит состава $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-MoS}_2\text{-УНВ}$ и изучили его в качестве фотокатализатора для удаления NO. По данным СЭМ, поверхность УНВ равномерно декорирована наночастицами $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и MoS_2 . Использование УНВ в качестве носителя облегчило транспорт электронов, в то

время как присутствие MoS_2 усилило поглощение видимого света и ускорило разделение и перенос электронов и «дырок». Разработанный катализатор обеспечивал удаление следов NO (в концентрации 600 ppb) с эффективностью 68% при облучении видимым светом, что намного превосходило активность других фотокатализаторов.

Следует также упомянуть об использовании УНВ в качестве адсорбентов или носителей катализаторов, применяемых для эффективного удаления органических веществ из воды. Naider и коллеги разработали электрод на основе N-УНВ и успешно использовали его для разложения стабильных органических загрязнителей в сточных водах [259]. Эффективность удаления метилоранжа, флорфеникола и фенола при использовании данного электрода составила 100%, 99% и 85%, соответственно. Аюшеев с коллегами предложили нанесённый катализатор Ru/N-УНВ для окисления влажным воздухом фенола – типичного загрязнителя воды [260]. Работа выполнена в Институте катализа СО РАН. Авторы показали, что использование N-УНВ в роли носителя приводит к увеличению активности и устойчивости к дезактивации Ru -содержащего катализатора, который обеспечивает в оптимальных условиях конверсию фенола на уровне 80% и выше.

Функциональные наноматериалы на основе УНВ показывают высокий потенциал для удаления биологических загрязнений из воды, что объясняется развитой пористой структурой углеродных нановолокон и их высокой абсорбционной способностью. Например, многофункциональные мембраны, состоящие из УНВ с нанесёнными наночастицами металлов, могут быть успешно использованы не только для удаления красителей, но также и для обеззараживания воды. Значительный интерес также представляет разработка функционализированных композитных сорбентов на основе УНВ для эффективного удаления фармацевтических препаратов из сточных вод [16].

Следует отметить, что спектр практического применения УНВ очень широк и не ограничивается упомянутыми выше примерами. В частности, допированные азотом УНВ используются в составе фоточувствительных $\text{C}_3\text{N}_4@\text{N-CNF}$

композитов для процесса фотокаталитического получения водорода из воды [261]. Другим примером может служить использование УНВ в составе композитных сенсоров, применяемых для определения различных газов – аммиака [262], сероводорода [263], двуокиси азота [264] и т.д. Ярким примером является достигнутый прогресс в области инженерии искусственных тканей в медицинских целях (мышечная ткань, сердечная мышца, костная ткань), где УНВ также нашли своё применение [265]. Низкий уровень цитотоксичности УНВ способствовал появлению работ, в которых УНВ рассматриваются в качестве «наноконтейнера» для адресной доставки лекарств [266].

1.4.3. Использование УНВ в каталитических приложениях

Одной из важных областей применения УНВ, получаемых каталитическим путём, является гетерогенный катализ. Как правило, для синтеза УНВ методом КП используются металлы семейства железа, присутствующие в составе УНВ в виде наночастиц, закреплённых в структуре углеродных нитей. В ходе роста УНВ происходит дифференциация функций различных граней, в результате чего «тыльные» грани оказываются заблокированными углеродом, в то время как фронтальные (лобовые) грани остаются свободными и доступными для реагентов. Морфологию активных частиц (на примере Ni) можно видеть на рисунке 1.14.

Подобное устройство углеродного наноматериала, содержащего большое количество структурированных частиц металла, позволяет рассматривать данную систему как своего рода нанесённый катализатор – *M/УНВ*. Морфологию активных частиц и их концентрацию в составе *M/УНВ* можно регулировать путём подбора источника углерода и условий его разложения на исходном катализаторе.

Как будет показано ниже, такие системы уже успешно апробированы в процессе конверсии целлюлозы, селективном гидрировании диенов и алкинов, а также разложении аммиака [268]. Стоит упомянуть, что и сами по себе УНВ (при отсутствии металлических частиц) способны проявлять каталитическую активность – например, в селективном окислении H_2S [196].

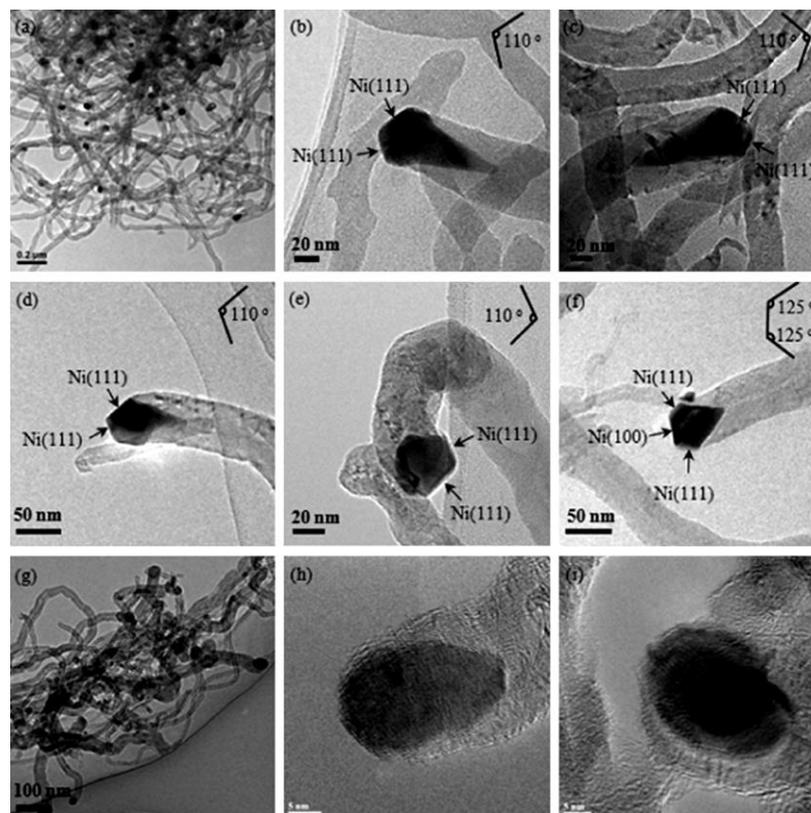


Рисунок 1.14 – Типичные снимки ПЭМ (ВР) кристаллов никеля, закреплённых на концах УНВ: (a-f) разложение CH_4 ; (g-i) разложение CO [267].

Стрелочками указаны фронтальные грани активных кристаллов никеля

Каталитическая переработка целлюлозы

Как правило, селективную переработку целлюлозы с получением спиртов (сорбит, маннит) проводят с использованием нанесённых катализаторов на основе благородных металлов – $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Ru/C , – что позволяет достигать выхода сорбита 25-30% и маннита – 6-10% [269, 270]. Тем не менее, высокая стоимость таких катализаторов ограничивает их применение на практике. Для этой цели предложен дешёвый катализатор $\text{Ni}/\text{УНВ}$ ($\sim 3\%$ Ni), полученный путём каталитического пиролиза метана на $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [48]. Наличие примеси исходного носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) позволяет работать полученной системе $\text{Ni}/\text{УНВ}$ в режиме бифункционального катализа: кислотные центры гамма-оксида алюминия ведут гидролиз, в то время как наночастицы никеля отвечают за каталитическое гидрирование. Авторы установили, что при сопоставимой конверсии целлюлозы ($\sim 80\%$) использование катализатора $\text{Ni}/\text{УНВ}$ позволяет достигать в 2-3 раза большей селективности в отношении спиртов, по сравнению с обычными

нанесёнными катализаторами Ni/ γ -Al₂O₃ и Ni/АУ (АУ – активированный уголь). Выход спиртов в оптимальных условиях реакции для катализатора Ni/УНВ составил 46%. В ходе ресурсных испытаний (3 цикла) при 210°C в течение 24 часов катализатор Ni/УНВ показал стабильную каталитическую активность [48]. Таким образом, активные частицы никеля, стабилизированные в структуре углеродных нановолокон, представляют собой недорогой, активный и стабильный катализатор для селективной конверсии целлюлозы с получением спиртов.

Селективное гидрирование диенов и алкинов

В этой области следует особо отметить работу Зайцевой Н. А., Молчанова В. В. и Чеснокова В. В., выполненную в лаборатории дегидрирования ИК СО РАН. Исследователи установили взаимосвязь между структурными особенностями катализатора Ni/УНВ и селективностью процесса гидрирования диенов и ацетиленовых углеводородов. Показано, что селективное гидрирование в олефины происходит на гранях (110) никеля, в то время как полное гидрирование с получением алканов осуществляется на более активных гранях (111) и (100). Максимальная доля наиболее селективных граней регулируется посредством варьирования условий роста УНВ и отношения С к Ni [271-273]. Разработанные катализаторы Ni/УНВ и Fe/УНВ оказались эффективными для процессов селективного удаления ацетиленов и диенов из состава олефинов, используемых в качестве мономеров в полимеризации [272]. Авторы также расширили спектр применения катализаторов Ni/УНВ до селективного гидрирования ароматических соединений (бензола, бензилцианида, дифенилкетона и нитробензола) [274]. Выявлено, что бензольное кольцо подвергается гидрированию на гранях (111) никеля, тогда как селективное гидрирование заместителей в бензольном кольце происходит на кристаллах, в которых грань (111) блокирована углеродом. Полученные результаты свидетельствуют о том, что тонкая настройка формы металлических частиц, стабилизированных на концах углеродных нитей, позволяет получать катализаторы Ni(Fe)/УНВ для селективного гидрирования диенов, алкинов и ароматических соединений.

Другим примером может служить работа Figueiredo с коллегами [275, 276], которые использовали никель Ренея в качестве исходного катализатора разложения метана для приготовления катализаторов Ni/УНВ. Полученная система не является пирофорной, стабильна на воздухе и не требует особого хранения. Катализаторы Ni/УНВ показали высокую активность в реакции селективного гидрирования (хлор)нитробензолов, обеспечивая 99%-ный выход (хлор)анилинов. Как следует из результатов ресурсных испытаний (рисунок 1.15), конверсия пара-хлорнитробензола (p-CNB) после 4-х циклов остаётся практически неизменной, что указывает на отсутствие потерь никеля в ходе реакции благодаря сильному взаимодействию между никелем и УНВ.

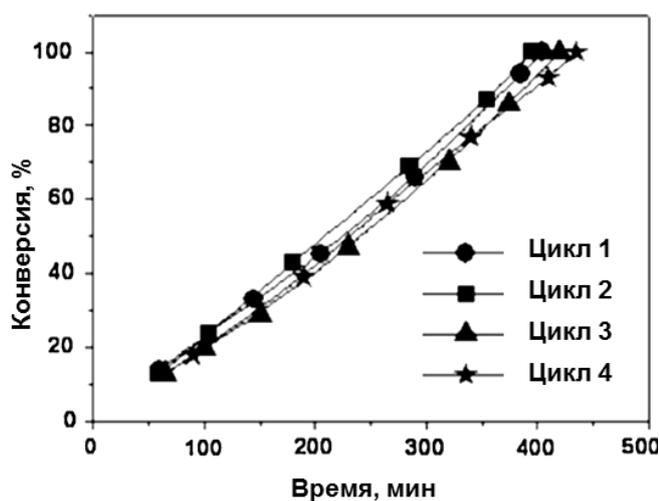


Рисунок 1.15 – Зависимость конверсии пара-хлорнитробензола (p-CNB) на катализаторе Ni/УНВ в ходе 4-х циклов [276]. Условия реакции: 0.178 г (1 ммоль Ni) катализатора, 100 мл метанола, 3.151 г (20 ммоль) p-CNB, 120°C, 1.5 МПа H₂, 1600 об/мин

Каталитическое разложение аммиака

Данный процесс является очень важным как в фундаментальном плане, так и с точки зрения потенциального применения в водородной энергетике [277, 278]. Для разложения аммиака традиционно используют катализаторы на основе железа и никеля. Авторы работ [267, 279] изучили влияние источника углерода (разлагаемого сырья) на форму образующихся частиц никеля, закреплённых на концах углеродных нитей (Ni/УНВ), и провели корреляцию между формой частиц

и активностью в разложении аммиака. Показано, что использование CH_4 в роли источника углерода обеспечивает получение более активного катализатора Ni/УНВ по сравнению с образцом, который готовили путём разложения СО. Наблюдаемое различие объяснено наиболее подходящим соотношением активных граней (110) и (111) частиц никеля в составе катализатора Ni/УНВ(CH_4), причём поверхность граней (110) является активной в первой стадии отрыва водорода от молекулы NH_3 , тогда как грани (111) катализируют последующие стадии [280, 281]. Также изучено влияние времени роста УНВ на активность получаемого Ni/УНВ(CH_4) катализатора и обнаружено, что 30-минутная продолжительность роста УНВ даёт самый активный катализатор [267]. Это может быть связано с частичной дезактивацией активных частиц вследствие инкапсуляции при более длительном времени синтеза УНВ.

На рисунке 1.16 представлена корреляция измеренной скорости выделения H_2 (разложение аммиака при $650\text{ }^\circ\text{C}$) с формой активных частиц в составе катализаторов Ni/УНВ, полученных при различном соотношении CH_4/H_2 в реакционной смеси.

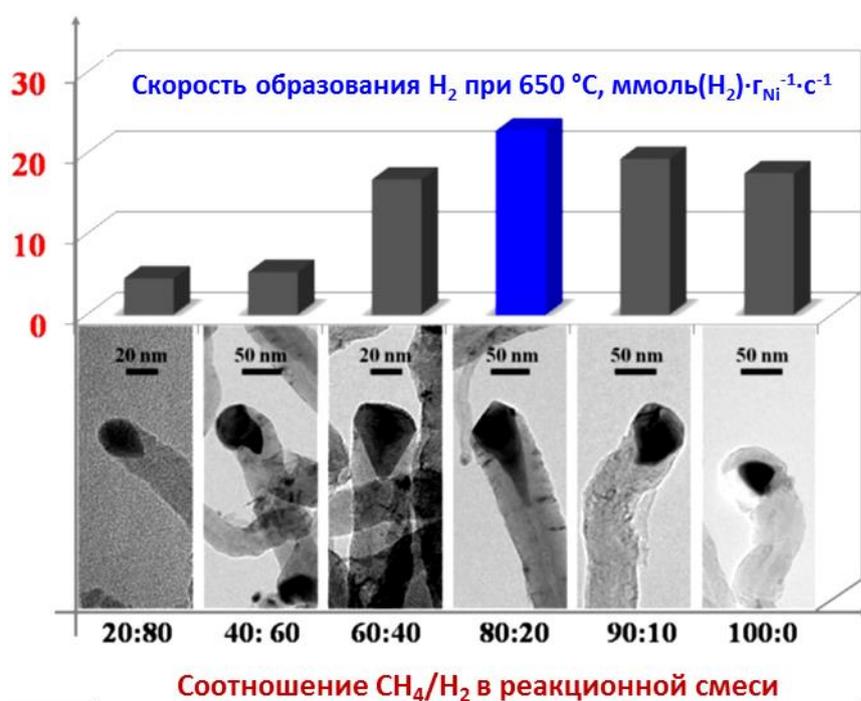


Рисунок 1.16 – Корреляция скорости образования H_2 в ходе разложения аммиака при $650\text{ }^\circ\text{C}$ с морфологией частиц в составе катализаторов Ni/УНВ, полученных при различном соотношении CH_4/H_2 в реакционной смеси [279]

Видно (рисунок 1.16), что форма частиц никеля определённым образом зависит от соотношения CH_4/H_2 . В случае, когда данное соотношение либо слишком мало, либо слишком велико, полученные катализаторы показывают минимальную активность, что связано с «грушевидной» формой частиц Ni и значительной степенью их блокировки углеродом, что снижает их доступность для реагентов. В то же время, катализатор Ni/УНВ, полученный при соотношении $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 4$ (80:20), обеспечивает самую высокую скорость образования водорода, что может объясняться максимальной доступностью активной поверхности частиц никеля для разложения молекул NH_3 .

1.4.4. УНВ в составе композиционных материалов

Углеродные волокнистые материалы (УНТ и УНВ), включая также углеродные волокна и микрофибру, часто используются для модифицирования различных материалов с целью изготовления композитов с улучшенными физико-механическими свойствами [282-289]. Как правило, введение УНМ в матрицу любого состава (полимеры, цементный камень) позволяет добиваться значительного увеличения прочностных характеристик модифицируемого материала. В настоящем разделе будут рассмотрены примеры использования УНВ в очень перспективной области материаловедения, относящейся к разработке композитов на основе полимеров, бетонов и смазочных материалов.

Модифицирование цементного камня добавкой УНВ

Данное направление практического применения УНВ можно смело назвать одним из самых перспективных вариантов масштабного использования УНМ в реальном секторе экономики. Введение УНТ/УНВ в состав цементного теста способствует заметному упрочнению образующегося цементного камня (+20-40% и более). При этом явное улучшение всех физико-механических свойств (прочность на сжатие и изгиб, трещиностойкость, истираемость и т.д.) может наблюдаться при незначительных концентрациях нанодобавки (0.01 масс.% и менее) [290-293]. Схема, объясняющая улучшенную способность модифицированного бетона сопротивляться возникновению и распространению трещин, представлена на рисунке 1.17 (слева). Снимок СЭМ на рисунке 1.17

(справа) демонстрирует «мостик» из углеродной нити, связывающий стенки трещины и тем самым препятствующий её разрастанию.

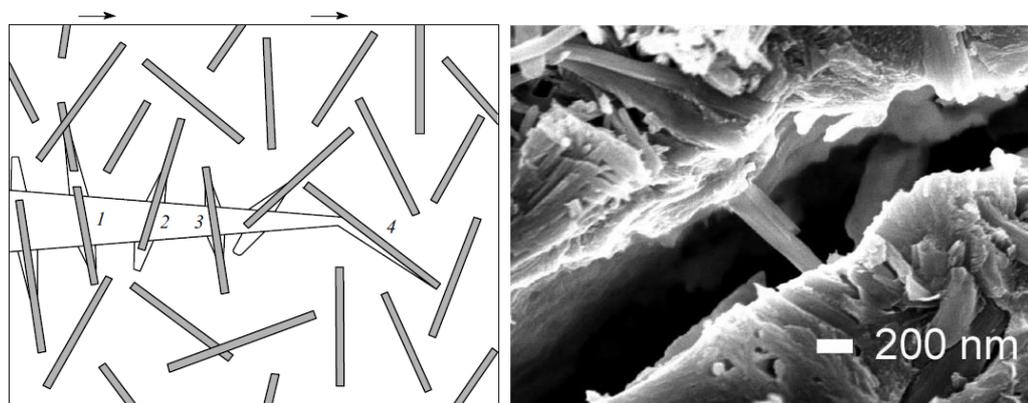


Рисунок 1.17 – *слева*: механизмы предотвращения распространения трещин в цементном камне при введении УНМ. Упрочнение вследствие затраты энергии:

- 1 – на разрыв нити при вытягивании; 2 – на разрыв связей матрицы с УНМ;
 3 – за счёт растягивания углеродных нитей, связывающих стенки трещины;
 4 – отклонение трещины нанотрубкой [288]; *справа*: снимок СЭМ микротрещины с вытянутым углеродным нановолокном [294]

Следует отметить, что углеродные нити, представляющие собой условно одномерные нанообъекты, играют роль центров направленной кристаллизации в ходе гидратации вяжущих компонентов цемента. В результате этого происходит формирование более совершенной структуры цементного камня, с меньшим количеством структурных напряжений, что выражается в увеличении прочности и устойчивости к образованию трещин [292]. Яковлев и соавторы показали, что добавление 0.05 % УНТ в состав пенобетона приводит к увеличению прочности на 70% и уменьшению теплопроводности на 20% (таблица 1.3). УНТ оказывают положительное влияние на пористую структуру пенобетона (рисунок 1.18): стенки пор становятся гладкими и сплошными, тогда как в немодифицированном образце они перфорированы [293].

Таблица 1.3 – Влияние добавления УНТ на свойства пенобетона [293]

№	Содержание УНТ, %	ρ , кг/м ³	Прочность на сжатие, МПа	λ , Вт/(м*К)	$D_{\text{пор}}$, мкм	Состояние стенок пор
1	0	330	0.18	0.07	40-600	перфорированные
2	0.05	309	0.306	0.056	60-150	равномерные

ρ – плотность; λ – коэффициент теплопроводности; $D_{\text{пор}}$ – диаметр пор.

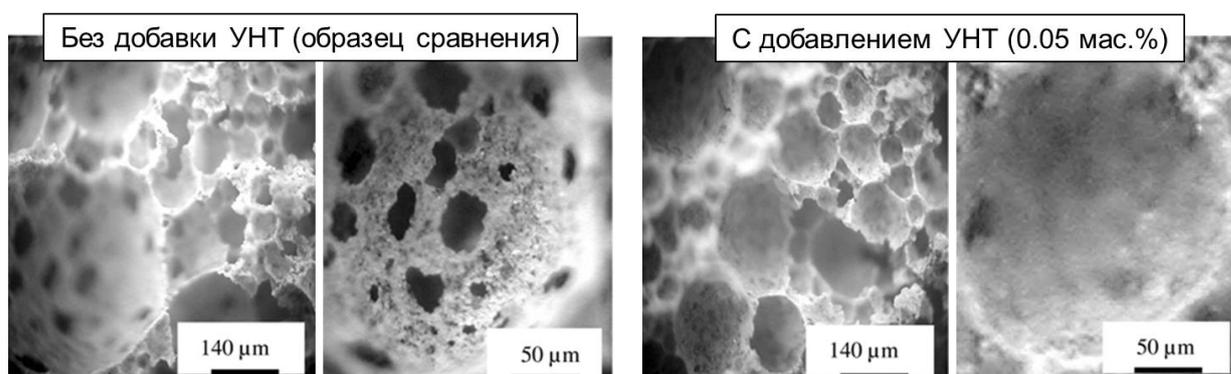


Рисунок 1.18 – Модифицирующее действие УНТ на структуру стенок пенобетона.

Данные СЭМ [293]

Большое количество исследований посвящено применению МУНТ в качестве упрочняющей добавки [291-293], поскольку нанотрубки обладают наилучшими прочностными характеристиками среди всех графитоподобных наноструктур. Тем не менее, высокая стоимость и необходимость функционализации УНТ по-прежнему сдерживает их массовое применение в производстве композиционных строительных материалов на цементной основе. С этой точки зрения УНВ могут служить более дешёвой и не менее эффективной альтернативой для разработки рецептуры улучшенного бетона [294-299, 487].

Ярким примером успешной инновационной разработки в области создания модифицированных бетонов может служить опыт сингапурской фирмы seEntek Pte Ltd. Данная компания создала широкий ассортимент материалов на основе цементного камня, в рецептуре которых используются УНВ, выступающие в роли упрочняющей добавки [296]. Несмотря на малое содержание (не более 0.05 % от общей массы изделия), присутствие наноразмерных углеродных нитей в составе

бетона приводит к улучшению целого ряда физико-механических свойств – механической прочности, трещиностойкости, пластичности и долговечности [297, 298, 300]. Появление в структуре бетона углеродных «наномостиков» резко снижает вероятность образования и распространения трещин, что значительно продлевает срок службы изделий [293, 299].

Как известно, прочность бетона на сжатие и изгиб при введении в его состав УНТ и УНВ может возрастать на десятки процентов [299-301]. Это открывает путь к созданию лёгких и прочных композитов на основе цементного камня, модифицированного добавкой УНВ (CNF), – *CNF-LCC* (Lightweight Cementitious Composites) [296]. Такие композиты имеют целый набор достоинств, среди которых:

- Лёгкий вес (низкая плотность) $\sim 1500 \text{ кг/м}^3$;
- Хорошее сцепление с металлической арматурой;
- Долгий срок службы (100 лет и более);
- Отсутствие стадии автоклавирования при изготовлении;
- Отличные термо- и звукоизоляционные характеристики;
- Возможность настройки свойств композита за счёт подбора структуры УНВ.

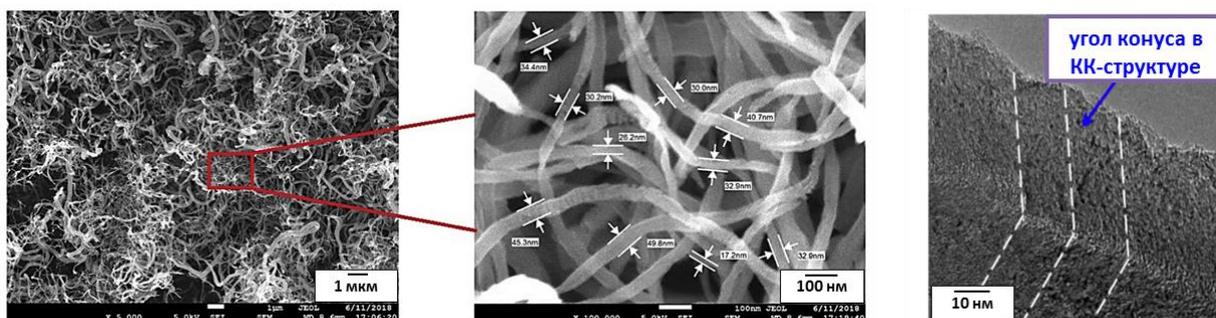


Рисунок 1.19 – Снимки СЭМ и ПЭМ (крайний справа) углеродных нановолокон, используемых для упрочнения композитов LCC [296]

Внешний вид и структуру УНВ, использованных для модифицирования композитов LCC, можно видеть на рисунке 1.19. Диаметр углеродных нитей не превышает 100 нм, а структура соответствует коаксиально-коническому (КК) типу (herringbone type).

Как следует из рисунка 1.20, введение 0.042 масс.% УНВ в состав композита LCC приводит к увеличению его прочности на сжатие на всём изученном интервале (с 1-го по 28-ой день). В среднем прирост прочности на сжатие составил 15.5%. В то же время, наиболее значительный эффект от введения УНВ выразался в 37%-ном росте прочности на изгиб: с 3.5 до 4.8 МПа, что превышает показатель для бетона нормальной плотности (NWC) [296].

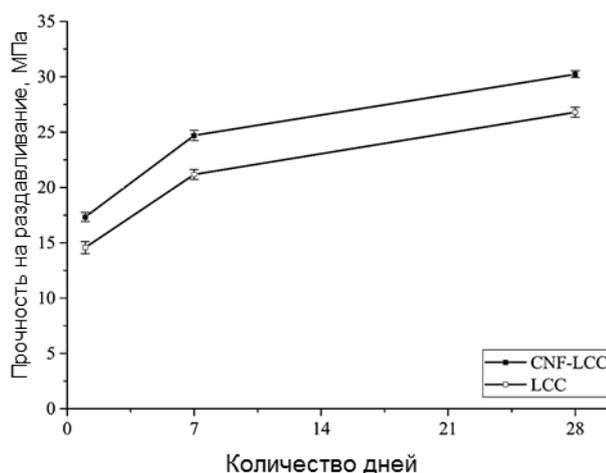


Рисунок 1.20 – Сравнение динамики набора прочности на раздавливание для цементного композита с добавкой УНВ (образец CNF-LCC) и без (образец LCC).
Концентрация УНВ – 0.042 масс.% [296]

Модифицирование полимеров

Разработка и создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) с использованием УНМ в качестве модифицирующей добавки и наполнителя является важным направлением в прикладной науке [102, 285, 302-305]. Введение УНМ в состав полимерных материалов может вызывать два типа эффектов: улучшение определённых характеристик полимеров (жёсткость, предел прочности и т.д.), либо появление новых свойств (электропроводность, способность поглощать электромагнитное излучение). Большинство работ посвящено модифицированию полимеров углеродными нанотрубками, которые способны придавать композитам жёсткость, дополнительную твёрдость и ударную прочность, а также позволяют повышать предел прочности полимеров при деформации [306, 307]. УНВ также представляют интерес в качестве

модифицирующей добавки. Так, в работе [308] сообщается об увеличении прочности полиэтилена (ПЭ) на разрыв на 23, 35 и 38% при введении 0.5, 1 и 3 масс.% УНВ, соответственно. В качестве добавки использовали коаксиально-конические углеродные нити с полым каналом. Показано, что добавление даже малого количества УНВ оказывает заметное влияние на степень кристаллизации полимера и весь комплекс его физико-механических свойств. Добавление углеродных нитей способствует резкому увеличению прочности полимерных плёнок вследствие армирования матрицы (рисунок 1.21) [309, 310]. Введение 1 масс.% МУНТ в состав полистирола привело к увеличению прочности на растяжение с 1.20 до 1.62 МПа [310]. Природа эффекта в этом случае аналогична «защитному» действию углеродных нитей в составе бетона (рисунок 1.17).

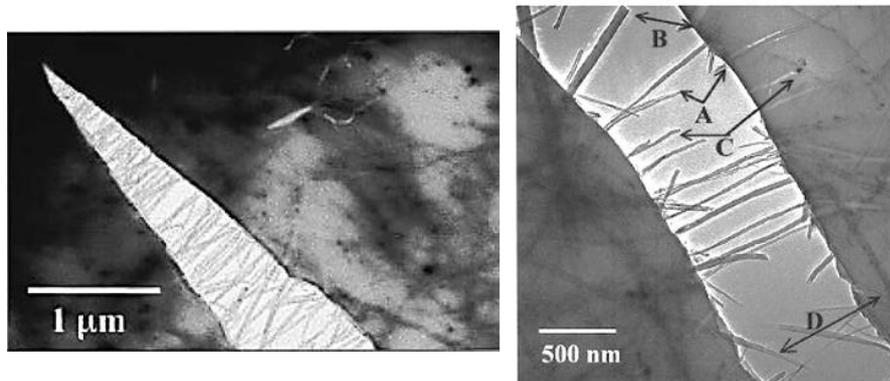


Рисунок 1.21 – Снимки ПЭМ *in situ* образования и распространения трещины в плёнке из полистирола, армированного МУНТ (композит MWCNT-PS) [310]

УНВ нашли широкое применение при создании ПКМ с улучшенными физико-механическими свойствами и износостойкостью, а также другими уникальными характеристиками [25, 311]. В то же время, при изготовлении таких композитов разработчики сталкиваются с двумя основными проблемами: агломерацией частиц УНВ и их неравномерным распределением. Для решения возникающих проблем авторы работы [312] использовали ультразвуковой смеситель, а введение УНВ осуществляли в виде концентрата на основе пропиленгликоля. В работе [313] с целью повышения адгезии УНВ к полимерной матрице на основе полиэтилена проводили обработку наполнителя холодной плазмой. В результате этого авторы добились не только повышения адгезии, но и

лучшего распределения волокон в полимерной матрице. Для получения полимерных концентратов с однородным и контролируемым распределением углеродного компонента в полимерной матрице перспективным является метод полимеризации *in situ* [314]. Данный способ заключается в закреплении катализатора на поверхности УНМ с последующей полимеризацией олефина на нём. Ранее был предложен простой и эффективный метод формирования титан-магниевой каталитической системы на поверхности МУНТ путём закрепления MgR_2 на структурных дефектах МУНТ с последующим нанесением активного компонента ($TiCl_4$) [315].

Улучшение триботехнических свойств смазочных материалов

Истирание и интенсивный износ трущихся деталей в процессе эксплуатации приводит к выходу из строя механизмов и узлов машин [316]. Обычно для улучшения антифрикционных свойств и увеличения срока службы смазочных материалов применяют различные присадки [317, 318]. Известны нанодобавки на основе Cu , CuO , MoS_2 и нанокompозитов, отличающиеся пластичностью, хорошей седиментационной устойчивостью и способностью к регенерации [317, 319]. Однако, несмотря на быстрый позитивный эффект от подобных присадок, их длительное использование может приводить к нежелательному абразивному, химическому или электрохимическому износу деталей. Следует отметить, что углеродные наноматериалы практически лишены перечисленных недостатков. Введение углеродных наночастиц разной природы (наноалмазы, УНТ, УНВ, графены) в состав антифрикционных присадок приводит к снижению коэффициента трения и значительному уменьшению износа механизмов [320-323]. Описанный эффект объясняется ускорением процесса трибополимеризации масла, в результате чего образуется защитное покрытие в месте соприкосновения трущихся поверхностей [323-325]. Разработка новых присадок на основе УНМ для улучшения свойств смазок представляется актуальным направлением в области трибологии.

Так, в работе [323] авторы использовали детонационные наноалмазы (НА) для модифицирования смазок. Добавление НА приводило к снижению износа

трущихся деталей и образованию защитного слоя на их поверхности. Проверка полученных результатов на реальных автомобилях показала, что применение моторных масел с добавкой НА сопровождается увеличением компрессии и выравниванием давления в цилиндрах. При осмотре трущихся поверхностей («поршень-гильза», «вкладыш-шейка», «направляющая-клапан») после 20 000 км пробега отмечалось «затираание» изношенных поверхностей вплоть до полного восстановления линейных размеров.

1.4.5. Иерархические композиционные материалы на основе УНВ

Известно, что прочность композитов определяется не только свойствами самих армирующих компонентов, а также зависит от уровня адгезии в системе «наполнитель/матрица», равномерности распределения и ориентации добавки в структуре полимера [284]. Как правило, армирующие волокна характеризуются сравнительно гладкой и бездефектной поверхностью, что не позволяет достигать потенциально возможных показателей прочности композиционных материалов [326, 327]. В связи с этим, особую актуальность приобретает разработка методов контролируемого модифицирования поверхности волокон [328]. В последнее время активно развивается подход, заключающийся в «выращивании» углеродных наноструктур (нанотрубок, нановолокон и др.) на поверхности макроволокон [282, 283, 329-333]. В результате образуются композиты УНМ/МВ, которые в литературе носят название «иерархических» или «гибридных» материалов [334, 335]. Подобный подход позволяет получить наполнитель в виде композита УНВ/МВ, поверхностные характеристики которого способствуют формированию развитого межфазного слоя между компонентами и усилению адгезионной связи «волокно/полимер» [336]. Введение таких наноструктурированных материалов в состав полимеров позволяет значительно улучшить трещиностойкость, сопротивление материала расслоению, а также повысить прочность на изгиб от 50 до 200% [330, 332, 333].

Внешний вид иерархических композитов УНТ/МВ представлен на рисунке 1.22. Подбор условий роста УНТ (температуры и времени обработки) позволяет контролировать морфологию и толщину слоя [337].

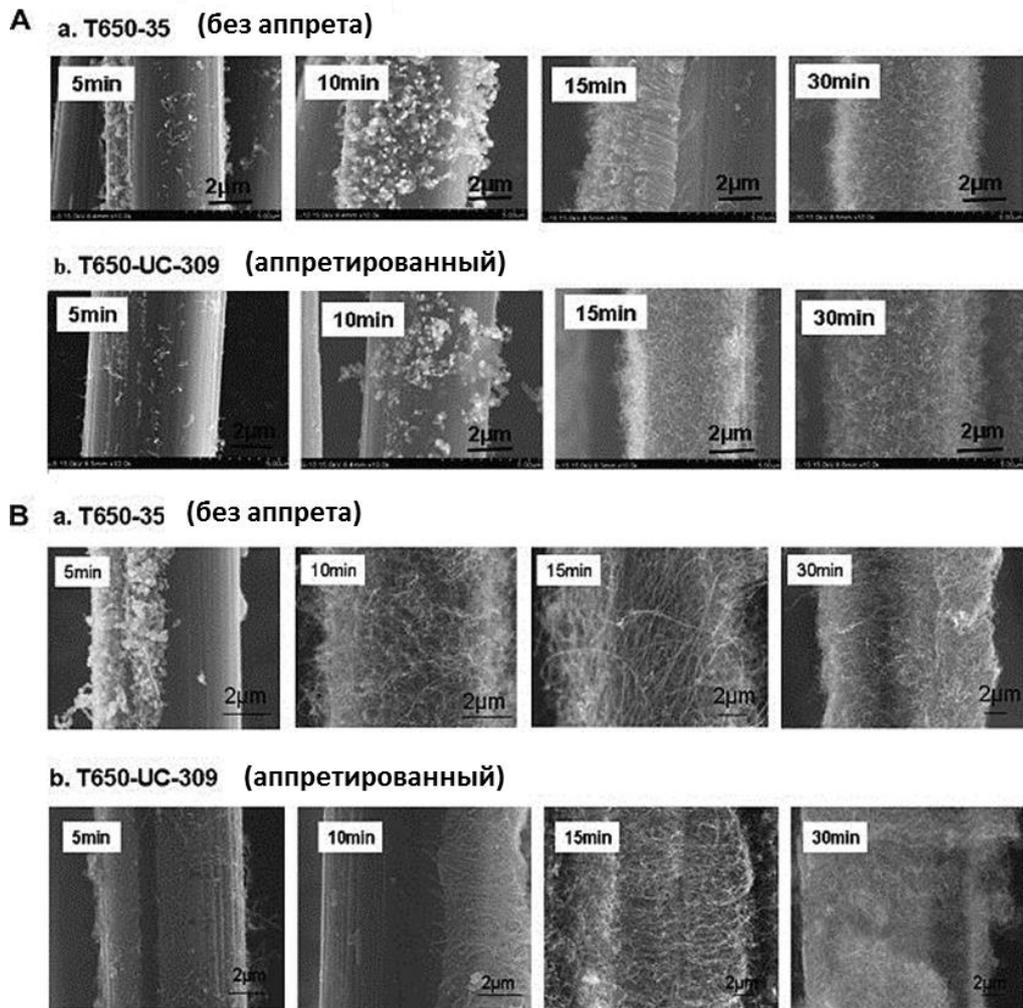


Рисунок 1.22 – Морфология слоя УНТ в зависимости от времени роста при температуре: (А) 750 °С, макроволокна марки (а) T650-35 и (б) T650-UC-309; (В) 800 °С, макроволокна марки (а) T650-35 и (б) T650-UC-309[337]

Несмотря на то, что большое количество работ посвящено синтезу УНТ на поверхности МВ, модифицирование микрофибры углеродными нановолокнами представляется не менее перспективным [338]. Процесс каталитического роста УНВ можно проводить при более низких температурах (до 600 °С) [339], что практически исключает снижение прочности исходных волокон. Таким образом, комплексные исследования в области создания иерархических материалов УНВ/МВ представляются актуальной научной и инженерной задачей.

Стоит упомянуть, что иерархические материалы на основе УНВ успешно используются в адсорбции и очистке воды [340, 341]. Так, системы Fe/УНВ/АСФ (АСФ – активированная углеродная ткань) способны сорбировать до 14 мг/г

мышьяка из сточных вод [340]. Гибридные системы УНВ/ACF без дополнительной обработки перспективны в сорбции фенола и ионов свинца [341]. Высокая адсорбционная ёмкость таких материалов объясняется их развитой поверхностью.

Углеродные нановолокна, нанесённые на активированную углеродную ткань или высокопористые блоки, также применяются в гетерогенном катализе. Интересным представляется подход, где в качестве катализатора используют частицы, представляющие собой активные центры роста углеродных нитей. В данном случае катализатор формируется непосредственно в ходе роста УНВ, что не требует дополнительных стадий приготовления. Применение данного подхода позволяет заметно повысить активность и стабильность каталитической системы [173, 342, 343]. Показано, что активный компонент в составе иерархических катализаторов Cu-Co/УНВ/ACF стабилизирован в металлическом состоянии, что обеспечивает двукратное увеличение активности, по сравнению с традиционной системой Cu/ACF, применяемой для процесса дегидрирования этанола [342, 343]. Преимущество иерархических катализаторов заключается в том, что дисперсные частицы металла/сплава, инкорпорированные в структуру УНВ, оказываются механически отделёнными друг от друга, что делает их нежелательную агломерацию практически невозможной.

1.5. Заключение

Основываясь на результатах анализа литературных данных, можно кратко сформулировать следующие выводы:

1. Углеродные наноструктурированные материалы, в том числе волокнистой природы, вызывают огромный интерес учёных из разных областей науки. Среди прочих наноматериалов особое место занимают углеродные нановолокна (УНВ) благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств (развитая поверхность, регулируемая структура пор, хорошая тепло- и электропроводность и т.д.). В свою очередь, семейство УНВ характеризуется многообразием структурных типов (от хорошо структурированных до турбостратных нитей) и

широким диапазоном текстурных характеристик. УНВ могут быть легко подвергнуты химической модификации и функционализации путём введения различных гетероатомов, что даёт возможность тонкой настройки свойств материала и расширяет спектр его применения на практике. Знание основных факторов и механизмов, определяющих формирование различных структурных типов УНВ, необходимо для целенаправленного синтеза нановолокон с желаемым набором свойств.

2. Существуют различные способы получения УНВ, среди которых каталитический пиролиз (КП) представляет собой самый гибкий, технологичный и легко масштабируемый метод, позволяющий получать УНВ с контролируемыми свойствами. Применение катализаторов позволяет заметно снизить температуру разложения углеводородов и, в зависимости от условий процесса, обеспечивает получение широкого спектра наноструктурированных форм углерода. В зависимости от типа катализатора, состава разлагаемого сырья и условий процесса можно получать УНВ с различными текстурными свойствами и структурой. Процесс КП углеводородов представляется одним из перспективных способов переработки природного газа и попутных нефтяных газов с получением УНМ и водорода, свободного от примесей оксида углерода. Данный подход также применим для переработки хлорзамещённых углеводородов и отходов на их основе. Дальнейшее развитие метода и поиск эффективных катализаторов для переработки позволит приблизиться к решению острейшей экологической проблемы, связанной с накоплением хлорорганических отходов.

3. Как правило, для процесса КП используют катализаторы на основе металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni), среди которых никель наиболее часто используется для получения УНВ. Способы приготовления катализаторов обычно сводятся к получению и закреплению активного компонента (или его оксидного предшественника) в дисперсном состоянии. В ряду различных способов следует отметить механохимическую активацию, которая отличается простотой, отсутствием вредных газов и сточных вод и позволяет получать катализатор в одну стадию. В то же время, особый интерес вызывает развитие принципиально

иного способа формирования катализатора, который основан на углеродной эрозии (УЭ) металлов. В результате УЭ под действием углеродсодержащей реакционной среды происходит спонтанная дезинтеграция массивных металлов и сплавов с появлением дисперсных частиц, играющих роль активных центров роста УНВ. При этом размер и состав образующихся активных частиц находится в полном соответствии с термодинамическими условиями их функционирования в конкретных условиях процесса. Данный подход уже используется для получения УНТ, УНВ и композитов, и представляет значительный интерес как платформа для создания эффективных катализаторов переработки хлоруглеводородов.

4. Присутствие гетероатомов (O, N, S и т.д.) в составе органических соединений-предшественников углерода существенно влияет на морфологию и текстуру углеродного продукта. Подобные эффекты показаны на примере использования кислород-, азот- и серосодержащих предшественников. В случае хлорзамещённых углеводородов ситуация сложнее. В зависимости от условий реакции (температуры и концентрации водорода), процесс может идти как по пути каталитического пиролиза (механизм карбидного цикла), так и по маршруту ГДХ с образованием соответствующих углеводородов. Освобождающиеся атомы хлора способны взаимодействовать с металлическими частицами, вызывая тем самым их дезактивацию вследствие объёмного хлорирования. С другой стороны, присутствие атомов галогена в составе замещённых углеводородов должно влиять на общий механизм роста УНВ, оказывая тем самым существенное влияние на морфологию, структуру и текстурные характеристики углеродного продукта. В литературе практически отсутствует системный анализ закономерностей роста углеродных наноструктур при использовании хлорзамещённых углеводородов в качестве источника углерода.

5. УНВ представляют собой достаточно ценный и востребованный материал. Спектр практического применения УНВ чрезвычайно широк. Как правило, УНВ становятся частью композиционных материалов различного функционального назначения. Среди большого круга областей применения УНВ следует отметить микроэлектронику, создание лёгких и прочных композитных материалов и

покрытий, изготовление электродов для топливных элементов и аккумуляторов, а также сорбентов и носителей для катализаторов. Металлические частицы, закреплённые в структуре углеродных нановолокон, сами по себе могут играть роль гетерогенного катализатора, что уже продемонстрировано на примере процессов селективного гидрирования и разложения аммиака.

6. Одной из самых перспективных и массовых ниш применения УНВ следует назвать изготовление стройматериалов на основе цементного камня (бетона). Введение УНВ в состав бетона приводит к заметному улучшению практически всех физико-механических характеристик (прочность на сжатие и изгиб, устойчивость к образованию трещин и т.п.). Также следует отметить хороший потенциал использования УНВ для изготовления полимерных композитов и модифицирования смазочных материалов и дорожных покрытий. Вместе с тем, в литературе практически отсутствуют систематические исследования о влиянии различных структурных типов УНВ на характер изменения тех или иных свойств композиционных материалов. Значительный интерес в этом плане представляют исследования, на основе которых станет возможным целенаправленный подбор УНВ с определённой структурой с целью достижения максимально возможного технического эффекта.

7. Отдельную область представляет использование УНВ в составе гибридных или иерархических композиционных материалов. Подобные композиты уже с успехом применяются в составе энергетических устройств, топливных ячеек, в качестве катализаторов и армирующих добавок. Способ создания иерархических композитов посредством каталитического «выращивания» углеродных нитей на поверхности минеральной или углеродной микрофибры представляет значительный интерес в качестве инструмента для повышения уровня адгезии в системе «полимерная матрица – армирующее волокно». Это позволит создавать полимерные композиты с увеличенной прочностью и повышенным сроком службы, в том числе, для эксплуатации в экстремальных условиях.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методики синтеза нанесённых катализаторов*2.1.1. Синтез катализаторов методом соосаждения*

Образцы катализаторов Ni-Al₂O₃ и Ni-Cu-Al₂O₃ готовили методом соосаждения солей-предшественников. В качестве исходных реагентов использовали нитраты металлов: Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O и Al(NO₃)₃·9H₂O. Перед осаждением готовили смешанные водные растворы нитратов, взятых в необходимом соотношении. Осаждение проводилось при комнатной температуре и постоянном значении pH = 10 в среде карбонатного буфера, приготовленного из раствора Na₂CO₃ и соляной кислоты. Осаждение проводили по каплям при интенсивном перемешивании с использованием 2М водного раствора KOH в качестве осадителя. Полученный осадок после осаждения сутки выдерживали в маточном растворе, после чего отфильтровывали и промывали десятикратным объёмом дистиллированной воды. Затем образцы сушили на воздухе (12 ч) и прокаливали в муфеле при 330 °С (1 ч).

Концентрация активного компонента (Ni или Ni-Cu) в катализаторе после восстановления составляла 90-96 масс.% (остальное – γ-Al₂O₃). Атомное соотношение Ni/Cu в составе восстановленного катализатора Ni-Cu-Al₂O₃ составляло 85/15. Аналогичным образом для сравнения был получен катализатор Co-Al₂O₃, для приготовления которого использовали соль Co(NO₃)₂·6H₂O в качестве предшественника активного компонента.

2.1.2. Синтез катализаторов методом механохимической активации

Для синтеза никелевых и никель-медных катализаторов в оксидной форме также применяли одностадийный метод механохимической активации (МХА). Молярное соотношение Ni/Cu (в составе восстановленного катализатора Ni-Cu-Al₂O₃) составляло 85/15. Исходные реагенты использовали в виде оксида никеля (NiO) и оксида меди (CuO). В качестве текстурного промотора (ТП) применяли: гидраргиллит (Al(OH)₃), УНВ перистой структуры [134], графит ГСМ-1 и аэросил

(SiO₂). Для сравнения был приготовлен образец без добавки ТП. Концентрацию ТП в составе катализатора варьировали в интервале 4-10 масс.%.

Перед началом МХА-синтеза ингредиенты смешивали в необходимом соотношении и загружали в стальные барабаны вместе с мелющими телами (стальные шары диаметром 8 мм). Отношение массы шаров к массе композита составляло 200 г / 10 г. Механохимическую активацию оксидного композита осуществляли в планетарной мельнице АГО-3 (ускорение мелющих тел составляло 390 м/с², время активации – от 5 до 15 мин). При приготовлении катализаторов, содержащих в качестве текстурного промотора УНВ, время активации варьировали от 10 до 30 мин. По окончании процедуры барабаны охлаждали и выгружали катализатор, отделяя его от шаров при помощи сита.

2.1.3. Нанесение катализатора на поверхность макроволокон (МВ) и тканей

2.1.3.1. Характеристики исходных материалов

В качестве исходных макроволокон (МВ) использовали следующие материалы: углеродное волокно УКН-М 5000 (ООО «Аргон»); базальтовое волокно СВ-Б-13-4С (ООО «Завод базальтовых материалов») и кремнезёмная ткань (ООО «Аргон»). В таблице 2.1 представлены основные характеристики МВ и изделий на их основе.

Таблица 2.1 – Характеристики макроволокон и изделий на их основе

Тип материала	d, мкм	L, мм	W, мл/г	S _{БЭТ} , м ² /г
УКН-М 5000, рубленое волокно	5 – 6	5 – 7	0.90	0.3
Базальтовое волокно СВ-Б-13-4С	20	9	0.30	0.4
Кремнезёмная ткань	10	10	0.36	0.5

d – средний диаметр одного филамента; L – длина волокна; W – влагоёмкость.

Диаметр использованных углеродных волокон составляет 5-10 мкм, минеральное волокно на основе базальта имеет толщину 20 мкм. Следует отметить (таблица 2.1), что исходные макроволокна характеризуются низкой удельной поверхностью (менее 1 м²/г).

2.1.3.2. Методика нанесения катализатора на МВ

Для нанесения катализатора на поверхность МВ применяли следующие реактивы: нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нитрат меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), гидроксид аммония и лимонная кислота.

На первом этапе волокнистые материалы пропитывали по влагоёмкости водным раствором нитрата никеля. [344]. Влагоёмкость каждого материала определяли предварительным тестированием [345]. Массу соли рассчитывали таким образом, чтобы получить содержание никеля 2.5 масс.% в пропитанном образце. После пропитки образцы сушили при 120 °С и прокаливали при 350 °С, что приводило к образованию нанесённых частиц NiO. Полученные образцы были обозначены как 2.5Ni/УМВ (углеродное макроволокно), 2.5Ni/СВ (стекловолокно) и 2.5Ni/БВ (базальтовое макроволокно), соответственно.

2.1.3.3. Нанесение катализатора на стеклоткань методом ПСТ

Метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ), или метод синтеза горением растворов (в англ. литературе – *solution combustion*), применяли для нанесения катализатора на кремнезёмную стеклоткань, представляющую собой негорючий материал [346]. Процедура ПСТ представляла собой пропитку носителя растворами исходных реагентов с последующей сушкой на воздухе при 70 °С в течение 30 мин. В качестве предшественника активного компонента использовали $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В роли топливной добавки применяли лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Высушенный образец стеклоткани с нанесённым предшественником помещали в термостатированный реактор и проводили инициирование горения при помощи спирали, нагретой до 400 °С. После инициирования на поверхности образца происходило самопроизвольное движение фронта беспламенного горения. Концентрацию активного компонента в готовом образце варьировали в интервале от 0.5 до 5 масс.%.

2.2. Методы синтеза модельных массивных сплавов Ni-M

2.2.1. Синтез модельных сплавов $Ni_{1-x}Co_x$, $Ni_{1-x}Cu_x$ и $Ni_{1-x}Fe_x$

Модельные сплавы $Ni_{1-x}Co_x$, $Ni_{1-x}Cu_x$ и $Ni_{1-x}Fe_x$ готовили методом соосаждения солей с последующим термолизом в восстановительной атмосфере. В качестве предшественников использовали водные растворы нитратов никеля, кобальта, железа и меди. Совместное осаждение (Ni+Co) и (Ni+Fe) проводили с использованием NaOH; для системы (Ni+Cu) в качестве осадителя применяли Na_2CO_3 . Полученный осадок промывали, отфильтровывали и сушили на воздухе (12 ч). После этого образцы подвергали нагреву в атмосфере водорода со скоростью 20 °C/мин до 800 °C и выдерживали в течение 30 мин. Концентрацию металла M в составе сплавов Ni-M варьировали в интервале от 1 до 10 ат.%. Синтез образца сравнения (чистый никель, $Ni_{1.00}$ или 100Ni) также осуществляли в соответствии с описанной методикой [347].

2.2.2 Синтез модельных сплавов $Ni_{1-x}Cr_x$

Подход к синтезу модельных сплавов, описанный в разделе 2.2.1, оказался неприменим для системы $Ni_{1-x}Cr_x$ ввиду склонности хрома к образованию фазы Cr_2O_3 , устойчивой в восстановительной атмосфере. По этой причине модельные сплавы Ni-Cr получали путём совместного механического помола солей-предшественников $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ с последующей обработкой гомогенизированной смеси при 1000 °C в атмосфере H_2 (3 ч). Скорость подъёма температуры в печи составляла 20 °C/мин.

2.2.3 Синтез модельных сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$

Образцы модельных сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ ($x = 0-10$ ат.%) готовили методом осаждения с последующей прокалкой осадка в восстановительной среде. Для синтеза использовали следующие реактивы: соли-предшественники K_2PdCl_4 и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, а в качестве осадителя – $NaHCO_3$.

Раствор солей-предшественников в деионизированной воде осаждали с использованием 0.1M раствора $NaHCO_3$ при интенсивном перемешивании и нагреве до 70 °C. В ходе соосаждения pH раствора поддерживали на уровне 7-9.

Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °С (12 ч). Полученный образец подвергали восстановительной термообработке при 800 °С в атмосфере H₂ (30 мин). Далее образцы охлаждали в потоке гелия до комнатной температуры. Аналогичную методику использовали для приготовления образца сравнения 100Ni (чистый никель).

2.2.4 Синтез модельных сплавов Ni_{1-x}Mo_x

Синтез серии образцов Ni_{1-x}Mo_x осуществляли методом соосаждения с последующим восстановлением полученного осадка в атмосфере H₂. Навески солей-предшественников [Ni(NH₃)₆]Cl₂ и (NH₄)₆Mo₇O₂₄ растворяли в 30 мл 10% раствора аммиака. Смешанный раствор солей металлов добавляли к избытку ацетона, который предварительно охлаждали до 0 °С. Полученный осадок светло-фиолетового цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем образцы восстанавливали в потоке H₂ (130 см³/мин) при 800 °С в течение 1 ч. Восстановленные образцы сплава Ni_{1-x}Mo_x охлаждали до комнатной температуры в потоке гелия.

Содержание Мо, вводимого в состав сплава, варьировали в интервале от 0.6 до 16 масс.%. Образцы сравнения (чистый никель 100%-Ni и чистый молибден 100%-Mo) были дополнительно получены таким же способом.

2.3. Методы изучения каталитических свойств образцов катализаторов

2.3.1. Исследование кинетики отложения углеродного продукта на установке с весами Мак-Бейна

2.3.1.1. Схема гравиметрической установки с весами Мак-Бейна

Исследование кинетики накопления углеродного продукта на катализаторах в ходе каталитического пиролиза различных реагентов (углеводородов, в том числе хлорзамещённых) проводили с использованием проточной установки. Все эксперименты проводили при атмосферном давлении. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.1.

Состав реакционной смеси задавали при помощи регуляторов потока (7) и ротаметров (8). Для подачи в реактор паров жидких реагентов использовали

барботёр (9). Нагрев печи реактора и поддержание температуры осуществляли при помощи термоконтроллера Dwyer, США (11), управляемого с персонального компьютера (14). Принципиальным узлом экспериментальной установки являются *весы Мак-Бейна* (3) [348]. Использование данной методики позволяет следить за изменениями массы образца во время его взаимодействия с реакционной смесью (в режиме реального времени).

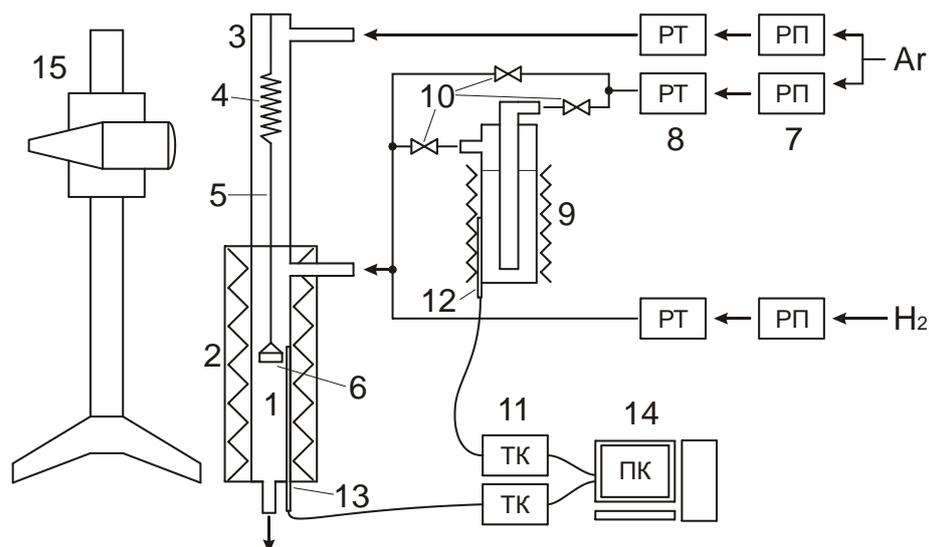


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки по изучению каталитической активности образцов в ходе пиролиза (хлор)углеводородов:

- (1) – реактор; (2) – печь; (3) – весы Мак-Бейна; (4) – кварцевая пружина;
- (5) – кварцевая нить; (6) – корзинка; (7) – регуляторы потока газов;
- (8) – ротаметры; (9) – барботёр; (10) – запорные краны;
- (11) – термоконтроллер; (12), (13) – термопары;
- (14) – персональный компьютер; (15) – катетометр

Более подробная схема реактора, оснащённого весами Мак-Бейна, представлена на рисунке 2.2. Навеску образца катализатора (7) помещали в корзинку (6), изготовленную из вспененного кварца (рисунок 2.2). С помощью кварцевой нити (8) корзинку с образцом подвешивали за крючок к кварцевой пружине (2). Растяжение пружины фиксировали при помощи катетометра (поз. (15) в схеме на рисунке 2.1), что позволяло контролировать процесс накопления углеродного продукта по изменению массы образца. Коэффициент

растяжения (k) для разных пружин менялся от 8 до 16 мм/г. Чувствительность измерения массы составляла 0.2 мг.

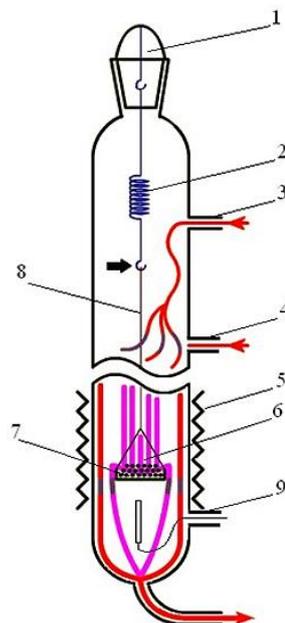


Рисунок 2.2 – Схема реактора с весами Мак-Бейна (объем реактора 1.2 л):
 (1) – пробка с крючком; (2) – кварцевая пружина; (3) – патрубок для подачи аргона; (4) – патрубок для ввода реакционного газа; (5) – печь; (6) – кварцевая корзина; (7) – образец; (8) – кварцевая нить; (9) – термопара

Расчёт выхода углеродного продукта проводили после взвешивания по следующей формуле:

$$Y = \frac{m_{\text{прод}} - m_{\text{кат}}^0}{m_{\text{кат}}^0} \quad (2.1)$$

где Y – выход углеродного продукта, г/г_{кат};

$m_{\text{прод}}$ – масса углеродного продукта после эксперимента, г;

$m_{\text{кат}}^0$ – масса образца катализатора, г.

В случае использования массивных металлов/сплавов в качестве предшественника катализатора (фрагменты проволоки или фольги) также определяли *степень дезинтеграции* образца (χ , %). С этой целью после выгрузки углеродный продукт отделяли механически от металлического остова и взвешивали. Степень дезинтеграции определяли по формуле:

$$\chi = (1 - m_{\text{ост}}/m^0) \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где $m_{\text{ост}}$ – масса металлического остова после эксперимента, г;

m^0 – исходная масса металлического изделия (проволока, фольга), г.

В случае отсутствия металлического остова в образце ($m_{\text{ост}} = 0$) степень дезинтеграции $\chi = 100\%$, что означает полное разрушение металла/сплава.

2.4.1.2. Методика исследования каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ

Загрузка образца катализатора составляла от 2 до 10 мг. В качестве образцов использовали как порошковые материалы (нанесённые катализаторы, модельные сплавы), так и фрагменты массивных сплавов (фольга, проволока и т.д.). Предварительную обработку всех образцов проводили путём нагревания до 500 °С в потоке аргона с последующим восстановлением в водороде в течение 30 мин. Затем восстановленный образец подвергали контакту с реакционной газовой смесью, содержащей 1,2-ДХЭ (5-7 об.%), водород (0-40 об.%) и аргон (остальное). Общая скорость подачи реакционного газа составляла 20 л/ч. Температуру реакции варьировали в диапазоне 450-750 °С. Стандартная продолжительность процесса составляла 2 ч, для ресурсных испытаний – 5 ч. В ходе опыта контролировали изменение массы образца при помощи весов Мак-Бейна (рисунок 2.2). По окончании эксперимента полученный образец углеродного наноматериала охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры, выгружали и взвешивали.

Для более детального изучения механизма углеродной эрозии массивных сплавов Ni-M в стандартных условиях реакции (600 °С, $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar = 7/37/56$ об. %) была приготовлена серия однотипных образцов, обработанных в течение различного времени (от 20 с до 60 мин).

2.4.1.3. Исследование катализаторов в разложении углеводородов

Образцы приготовленных катализаторов исследовали в разложении углеводородов C_1-C_4 с получением УНВ. Скорость накопления углеродного продукта на катализаторе также измеряли на проточной установке с весами Мак-Бейна. В качестве углеводородного сырья использовали следующие газы: этилен (C_2H_4); природный газ (содержание метана 90 об.%); сжиженную техническую смесь пропана и бутана (СПБТ, смесь углеводородов C_2-C_4). Для продувки и

охлаждения реактора применяли аргон (сорт высший). Водород (сорт высший) использовали для восстановления катализатора, а также в составе реакционной смеси (при необходимости).

Навеску образца катализатора (от 2 до 10 мг) помещали в кварцевую корзинку и загружали в реактор. Перед началом эксперимента систему продували аргоном (25 л/ч) с целью удаления кислорода. Затем реактор нагревали в потоке аргона до необходимой температуры (от 500 до 700 °С) и проводили восстановление навески катализатора в потоке водорода (20 л/ч) до стабилизации массы образца. По окончании восстановления в реактор подавали реакционный газ (углеводороды C₁-C₄). Контроль массы образца (увеличение вследствие отложения УНВ) осуществляли с частотой раз в 2 мин. Образец выдерживали при заданной температуре в потоке реакционного газа до прекращения изменения массы. По окончании эксперимента реактор охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры, после чего выгружали образец УНВ и взвешивали.

2.4.1.4. Исследование процесса синтеза иерархических композитов УНВ/МВ

Как и в предыдущем случае, кинетику накопления УНВ в ходе синтеза иерархических композитов УНВ/МВ изучали в проточной установке с весами Мак-Бейна (рисунок 2.2). Образцы композитов получали методом КП углеводородов C₂-C₄ или 1,2-ДХЭ. На поверхность МВ предварительно наносили никелевый катализатор в оксидной форме NiO/МВ (раздел 2.1).

Для синтеза УНВ на поверхности МВ использовали следующие газы: этилен (C₂H₄); C₂-C₄-смесь углеводородов (этан – 3.5 об.%, пропан – 81.5 об.%, изо-бутан – 8.4 об.%, н-бутан – 6.6 об.%) ; 1,2-дихлорэтан; аргон и водород.

Образцы NiO/МВ помещали в проточный кварцевый реактор и нагревали в потоке аргона (20 л/ч) до температуры реакции (500-600 °С). Затем в реактор подавали водород в течение 20 мин с целью восстановления частиц катализатора (NiO → Ni). Затем образец приводили в контакт с реакционной смесью, содержащей C₂H₄ (или смесь C₂-C₄) в смеси с водородом или аргоном. Время выращивания слоя УНВ на поверхности МВ варьировали в интервале 15-30 мин.

Каталитическое разложение паров 1,2-ДХЭ проводили аналогичным образом. Поток аргона пропускали через сатуратор с жидким 1,2-дихлорэтаном и смешивали с потоком водорода перед подачей в реактор с образцом. Полученная реакционная смесь содержала 7 об.% 1,2-ДХЭ, 38 об.% H_2 и 55 об.% Ar. Общая скорость подачи реакционного газа составляла 15 л/ч. Длительность процесса изменяли в диапазоне 10-120 мин. Нагрев и охлаждение образца после реакции проводили в потоке аргона.

2.3.2. Исследование реакции газофазного гидродехлорирования хлорзамещённых углеводородов

Процесс каталитического превращения хлорпроизводных углеводородов в режиме газофазного гидродехлорирования (ГДХ) изучали в проточном кварцевом реакторе, оснащённом весами Мак-Бейна. В качестве реагентов использовали $C_2H_4Cl_2$ (1,2-дихлорэтан, 1,2-ДХЭ), $CHCl_3$ (хлороформ, ХФ) и C_6H_5Cl (хлорбензол, ХБ). Чистота реактивов была не ниже 99.9%.

Пары хлорзамещённого углеводорода подавали в реактор путём пропускания газа (аргона или водорода) через барботёр, заполненный жидким хлоруглеводородом. Количество реагента, поданного в реактор, фиксировали по изменению массы барботёра. Ошибка измерения массы составляла 2%. Барботёр погружали в термостат с установленной температурой испарения (от 20 до 75 °С). Концентрацию хлоруглеводорода в реакционной смеси регулировали путём изменения температуры барботёра. Концентрацию водорода в реакционной смеси изменяли в интервале от 0 до 97 об.%. Состав газофазных продуктов определяли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Цвет-100». Компоненты реакционной смеси разделяли с помощью колонки с адсорбентом Porapak-Q (Restek, Bellefonte, США). Пары HCl из газовой смеси на выходе улавливали концентрированным раствором гидроксида натрия. Для расчёта баланса проводили измерение концентрации ионов Cl^- в растворе титрованием $AgNO_3$ при pH = 6-8 в присутствии хромата калия по методу Мора [349].

Навеску образца катализатора 90%NiO- Al_2O_3 (100 мг) помещали в реактор и нагревали в потоке аргона до 500 °С, после чего проводили восстановление в

потоке H_2 (20 л/ч). О полноте восстановления катализатора судили по прекращению изменения массы образца. После этого катализатор приводили в контакт с реакционной смесью заданного состава. В ходе процесса ГДХ также контролировали возможное отложение углерода на катализаторе при помощи весов Мак-Бейна. Регистрация массы образца проводилась каждые 10 мин. Общее количество углерода, накопившегося на катализаторе за время эксперимента, определяли взвешиванием. С учётом полученных данных проводили расчёт степени превращения реагента и селективности по продуктам реакции.

2.3.3. Эксперименты на установке с горизонтальной дискретной загрузкой катализатора

Для исследования зависимости структуры и текстурных свойств углеродного наноматериала от состава и степени превращения углеводородного сырья были проведены эксперименты в горизонтальном проточном кварцевом реакторе. Сконструированный специальным образом реактор позволял осуществлять «дискретную загрузку» катализатора – в нескольких различных точках (до пяти), следующих друг за другом по длине реактора.

Экспериментальный реактор представляет собой горизонтальную трубу длиной 1.4 м, выполненную из кварца, на концах которой расположены два основных входа-выхода, а также 9 дополнительных, используемых для отбора проб газовой фазы по длине реактора в процессе разложения углеводородов. Схематическое изображение реактора с реакционным вкладышем для дискретной загрузки катализатора представлено на рисунке 2.3. Количество навесок катализатора (по 5 мг каждая) в дискретной загрузке составляло 4.

Для синтеза УНВ использовали катализатор следующего состава: 84 масс.% NiO + 12 масс.% CuO + 4 масс.% Al_2O_3 , полученный методом МХА. Катализатор располагали на поверхности вкладыша в виде отдельных навесок (по 5 мг, с шагом 15-20 см) таким образом, чтобы образец располагался в зонах реактора с приблизительно одинаковой температурой (± 5 °С). Далее реактор нагревали в потоке аргона до заданной температуры, проводили восстановление катализатора путём подачи водорода и затем подавали реакционную смесь, содержащую

углеводороды. В качестве углеводородного сырья использовали бытовой газ C_2-C_4 (3.5 об.% C_2H_6 , 81.5 об.% C_3H_8 , 6.6 об.% $n-C_4H_{10}$ и 8.4 об.% $изо-C_4H_{10}$) и/или природный газ (92 об.% CH_4).

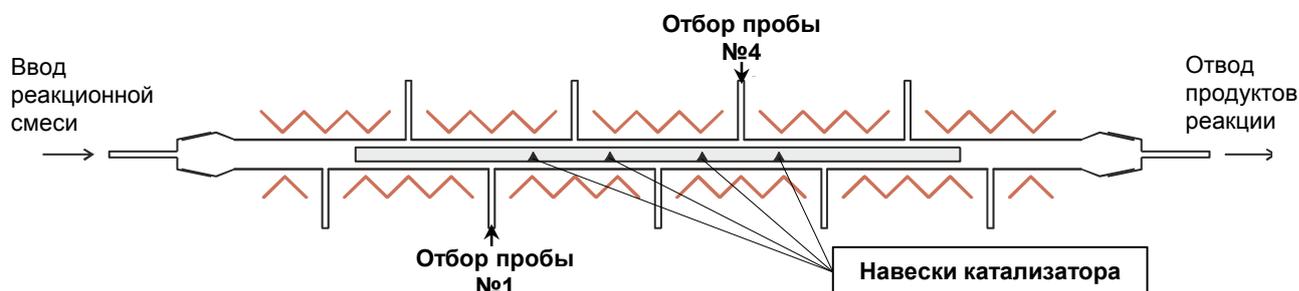


Рисунок 2.3 – Схема горизонтального кварцевого реактора с дискретной загрузкой катализатора (4 отдельные навески)

Состав реакционного газа на выходе из промежуточных пробоотборников (№1, №4) анализировали с помощью двухканального газового хроматографа «ХРОМОС» с пламенно-ионизационным детектором. Синтез УНМ проводили в течение 40 мин. По завершении эксперимента полученный продукт охлаждали в потоке аргона, вынимали вкладыш из реактора и осуществляли выгрузку каждого образца УНВ по отдельности, не допуская их смешивания.

2.4. Нарботка опытных партий УНВ и композитов УНВ/МВ

2.4.1. Синтез образцов УНВ на установке с вращающимся реактором

Синтез образцов УНВ, в том числе укрупнённых партий, проводили на установке с вращающимся реактором, специально разработанной для этой цели [350]. Схема реактора представлена на рисунке 2.4.

Съёмный реактор представляет собой металлический сосуд (1) с горловиной (2) и хвостовиком (12). Реактор размещается в стационарной печи (11) и фиксируется с помощью гайки (3) к полуму валу (6). Хвостовик центрируется при помощи опоры (7). Вращение реактора внутри печи осуществляется приводом (4). Основание (8) может быть закреплено в наклонном положении под углом до 8° относительно рамы (10) при повороте на оси (13). Для герметизации патрубков с входящей и выходящей газовой смесью и термопарного кармана (9) служит сильфонный узел с шаровым уплотнением (5).

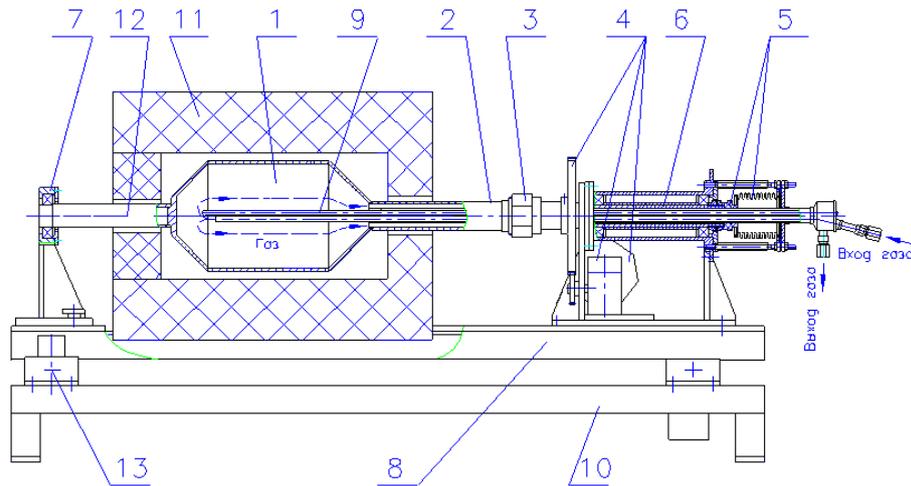


Рисунок 2.4 – Схема установки с вращающимся реактором:

- (1) – корпус реактора; (2) – горловина; (3) – накидная гайка; (4) – электропривод с зубчатой парой; (5) – шаровое уплотнение вала; (6) – вал полый;
 (7) – опора съёмная; (8) – основание; (9) – термопарный карман;
 (10) – рама; (11) – печь; (12) – хвостовик; (13) – ось

Объём реакторной ёмкости составлял 0.3 л. Для синтеза УНВ в реактор загружали навеску катализатора в количестве 0.5-5 г. Реактор фиксировали в рабочем положении, включали вращение (12 об/мин) и нагревали в потоке аргона (30 л/ч) для удаления воздуха. По достижении заданной температуры (550-700 °С) в реактор подавали водород (30 л/ч) и выдерживали в течение 15 мин для восстановления катализатора. Далее водород переключали на поток реакционной смеси, содержащей углеводороды C_1-C_4 . Скорость подачи реакционной смеси составляла 10-50 л/ч. Все эксперименты проводили при атмосферном давлении. Продолжительность синтеза варьировали в интервале от 2 до 48 ч. По окончании эксперимента реактор, заполненный углеродным продуктом, продували аргоном и охлаждали до комнатной температуры. Образец УНМ извлекали из реактора и взвешивали с целью определения выхода углеродного продукта.

2.4.2. Синтез УНВ на установке с горизонтальной загрузкой катализатора

Синтез образцов УНВ также осуществляли на установке с горизонтальной загрузкой катализатора, размещаемого на кварцевой пластине в реакторе

(кварцевая труба). Управление температурой процесса осуществляется при помощи разъемной печи XD-1200NT (Brother, Китай), внутри которой расположен реактор с образцом (рисунок 2.5).

На кварцевой пластине размещали навеску катализатора (рисунок 2.6А) и помещали в реактор. Далее в потоке инертного газа (аргон) осуществляли нагрев образца до температуры реакции, после чего в поток подавали водород с целью восстановления образца. После восстановления в реактор подавали реакционную смесь необходимого состава.



Рисунок 2.5 – Горизонтальная трубчатая печь XD-1200NT (Brother, Китай)

В результате разложения углеродсодержащего газа происходило накопление углеродного наноматериала на катализаторе (рисунок 2.6Б). Полученный углеродный материал охлаждали в потоке инертного газа до комнатной температуры, выгружали и взвешивали для определения выхода углеродного продукта (Y_C , г/г_{кат}).

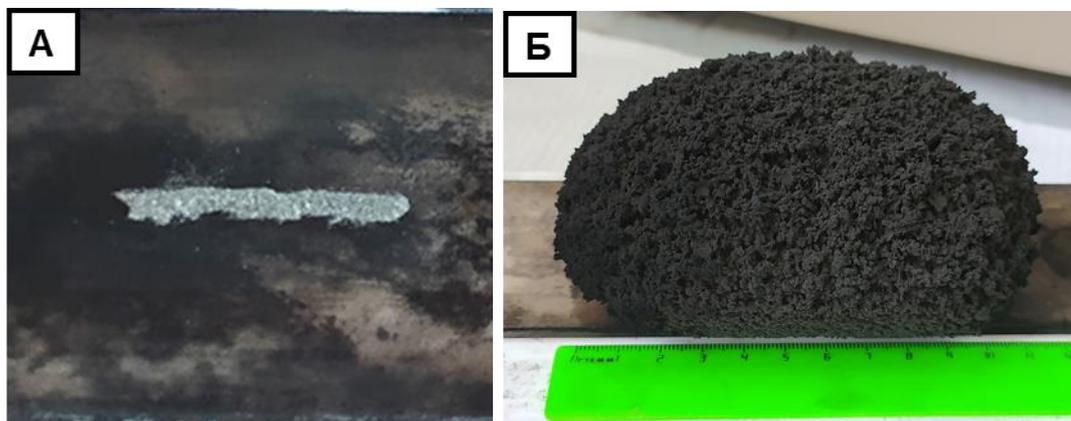


Рисунок 2.6 – Внешний вид образца катализатора на кварцевой пластине (А) и углеродного продукта (Б), полученного на нём в результате эксперимента

2.4.3. Нарботка опытных образцов иерархических композитов УНВ/МВ на установке с вращающимся реактором

Нарботку опытных образцов модифицированных макроволокон УНВ/МВ (иерархических композитов) производили на установке с вращающимся реактором, описанной в разделе 2.3.1 [134]. Температуру процесса варьировали в интервале 500-700 °С. Нагрев образца в реакторе производили в потоке аргона с 30-минутной задержкой на отметке 350 °С для разложения предшественника катализатора. Далее, по достижении заданной температуры реакции, проводили восстановление нанесённого катализатора в потоке водорода (15 мин), после чего в реактор подавали реакцию смесь в течение 5-30 мин. В ходе синтеза использовали функцию вращения реактора (12 об/мин) для обеспечения равномерного нанесения УНВ на поверхность МВ. По окончании процесса реактор охлаждали до комнатной температуры в потоке аргона; полученный образец композита УНВ/МВ выгружали и взвешивали.

2.4.4. Методика удаления частиц катализатора из состава УНВ

Для удаления частиц катализатора из состава углеродного наноматериала использовали два различных способа:

- Выдерживание в разбавленной соляной кислоте («мягкая» отмывка);
- Кипячение в азотной кислоте («жёсткая» отмывка).

В первом варианте 25 г углеродного продукта помещали в разбавленную соляную кислоту (12%) объёмом 200 мл и выдерживали в течение 24 ч. Затем углеродный материал отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН и сушили при 90 °С (1 ч) и 120 °С (1 ч).

Во втором случае 25 г образца помещали в 20%-ный раствор азотной кислоты объёмом 200 мл и подвергали кипячению в течение 1 ч. После отмывки образец УНВ отфильтровывали, обильно промывали дистиллированной водой и сушили в указанном температурном режиме.

2.5. Методы исследования физико-химических свойств предшественников, катализаторов и углеродных наноматериалов

2.5.1. Элементный анализ образцов

Химический состав синтезированных сплавов и катализаторов определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на спектрофотометре ICE-3000 (Solaar). Перед измерением навеску образцов растворяли в азотной кислоте, упаривали до минимального объёма и переносили в мерную колбу.

2.5.2. Исследование состава образцов методом рентгенофлуоресцентного анализа

Элементный состав образцов (в том числе, примеси в составе углеродных наноматериалов) определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре последовательного анализа ARL ADVANT'X. Порошкообразный образец (0.5 г) помещался в кассету для анализа порошков и далее – в камеру спектрометра, заполненную гелием, после чего проводились измерения. Для перекрытия диапазона элементов от F до U, для каждого образца проводили 5 сканов. Концентрацию элементов в составе пробы рассчитывали с помощью программного модуля QuantAS.

2.5.3. Исследование образцов методом рентгенофазового анализа

Фазовый состав образцов модельных сплавов Ni-M и углеродных наноматериалов, полученных с их использованием, изучали методом рентгенофазового анализа (РФА). Исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 («Shimadzu», Япония) с излучением CuK_α (Ni-фильтр) при длине волны 1.54178 Å. Для определения фазового состава выполняли сканирование в диапазоне углов 2Θ от 20° до 107° с шагом 0.1° . Идентификацию фаз проводили с использованием данных из картотеки PDF [351]. Для более точного расчёта параметров ячейки проводили сканирование в диапазоне углов $2\Theta = 137^\circ\text{--}148^\circ$ с шагом 0.02° и временем накопления в одной точке 5 с. Параметры кристаллической ячейки (ПКЯ) твёрдых растворов определяли по положению рефлекса 331, пользуясь программой PowderCell 2.4 [352]. Средний

размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния, ОКР) вычисляли по уравнению Шеррера из интегрального уширения отдельных рефлексов (111, 200 и 220 – для сплавов; 002 – для углерода) после исключения инструментального вклада [353]. Расчёт ОКР и описание дифракционных рефлексов функцией Пирсона проводили с помощью программы WinFit 1.2.1 [354].

Состав биметаллических фаз в сплавах определяли из удельного атомного объёма металлов в соответствующих фазах $v = V/z$ (где v – удельный атомный объём, V – объём кристаллической ячейки, z – количество атомов в ячейке) с использованием калибровочных зависимостей, построенных на основании кристаллографических данных известных металлических фаз [351].

Анализ фазового состава образцов массивных сплавов (нихром) до и после обработки выполняли при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 («Shimadzu», Япония) с излучением CuK_α (Ni-фильтр) при длине волны 1.54178 Å. Образец проволоки Ni-Cr (8-10 кусочков проволоки, $d = 0.1$ мм, 12 мм в длину) помещали на пластину SiO_2 монокристалла. Рентгенограммы записывали с шагом 0.1° в диапазоне от 5° до 100° .

Рентгенофазовый анализ образцов нанесённых катализаторов проводился на дифрактометре ДРОН-RM4 с использованием излучения CuK_α с длиной волны 1.54178 Å. Сканирование по точкам с шагом 0.05° (обзорная дифрактограмма) и 0.02° (в дальних углах для уточнения параметра ячейки), время накопления в каждой точке – 3 и 10 с, соответственно. Идентификацию фаз проводили путём сопоставления положения и интенсивности дифракционных пиков с данными картотеки JCPDS [355]. Параметры кристаллической ячейки полученных твёрдых растворов вычисляли по положению рефлекса (400). Средний размер ОКР определяли из интегральной ширины рефлексов (100), (200) и (220) с использованием уравнения Шеррера [353].

2.5.4. Исследование топологии поверхности образцов методом атомно-силовой электронной микроскопии

Исследование топологических изменений на поверхности образцов нихрома (проволока $d = 0.1$ мм), обработанного в реакционной смеси $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$,

проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Solvent P47 Bio, NT-MDT (Россия). Образец проволоки разрезали на фрагменты длиной 1 мм и закрепляли при помощи двухстороннего скотча. Сканирование поверхности образца производилось после фокусировки кантилевера. Полученные снимки рельефа поверхности обрабатывали при помощи встроенного программного продукта NT-MDT Image Analysis.

2.5.5. Исследование морфологии и вторичной структуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии

Исследование образцов нанесённых катализаторов, массивных сплавов и углеродных наноматериалов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6460 (JEOL, Япония), оснащённом приставкой для проведения энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA (Oxford Instruments, Великобритания). Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволял исследовать морфологию и вторичную структуру образцов, а также получать информацию об элементном составе отдельных участков образца. Микрофотографии поверхности образцов получены на увеличении от $1\ 000\times$ до $100\ 000\times$.

Исследование структуры полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных введением УНВ-композиатов, проводили на электронном микроскопе JSM 7800F (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением в 2 кВ. Образцы ПКМ для исследования готовили методом низкотемпературного скола (ударным разрушением композиатов, замороженных в жидком азоте) [356].

2.5.6. Исследование морфологии и первичной структуры образцов методом просвечивающей электронной микроскопии

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволял изучать первичную структуру образцов. Образцы исследовали на комплексной установке, включающей электронный микроскоп JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением 0.14 нм, оснащённый приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС). Метод ЭДС позволяет идентифицировать химические элементы с порядковым номером выше 4. Используемый спектрометр EDAX «Phoenix» с Si (Li)

детектором обладал разрешением 130 эВ при локальности электронного зонда до 10 нм. Относительная погрешность вычисления атомной доли компонента не превышала 20%. Для анализа структуры образца получали электронно-микроскопические изображения на увеличениях 10.000-150.000 х. Снимки высокого разрешения отдельных участков образца записаны на увеличении от 400 000 до 800 000 х.

2.5.7. Исследование структуры образцов УНМ методом просвечивающей электронной микроскопии на ультратонких срезах

Детальное исследование внутреннего устройства углеродных нитей проводили методом ПЭМ на ультратонких срезах. Для этого сначала навеску углеродного наноматериала (2-5 мг) инкорпорировали в эпоксидную смолу (EPON 812). После отверждения эпоксидной смолы приготовленный композит «УНМ/эпоксидная смола» нарезали на тонкие слайсы (толщина среза составляла 50-70 нм) с использованием ультрамикротомы Reichert Ultracut E. Полученные ультратонкие срезы закрепляли на стандартных медных сетках и исследовали методом ПЭМ на электронном микроскопе JEM-1400 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ.

2.5.8. Исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния

Образцы УНМ с графитоподобной структурой исследовали методом КР-спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния образцов записывали на КР-спектрометре Bruker RFS 100/S FT-Raman. Для возбуждения использовали лазер Nd:YAG с длиной волны 1064 нм. Спектры КР снимали с разрешением 8 см^{-1} .

Образцы УНМ, полученные с использованием модельных Ni-Mo сплавов, исследовали с помощью КР-спектрометра Horiba Jobin Yvon HR800 (Horiba), оснащённого микроскопом Olympus BX41 (Olympus), 1024-пиксельным CCD-детектором и лазером Nd:YAG с длиной волны 532 нм и мощностью 15 мВт. Спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния с использованием объектива SLMPlan N 50 × с размером пятна ~ 2 мкм. Мощность лазера

дополнительно ослаблялась до уровня ниже 0.8 мВт с целью предотвращения термического разложения образцов.

2.2.9. Исследование образцов методом ферромагнитного резонанса

Метод ферромагнитного резонанса (ФМР) применяли для исследования характеристик процесса углеродной эрозии металлических сплавов. В качестве исходных материалов использовали следующие массивные металлы и сплавы: никелевая лента (марки НП2Э), проволока нихрома (Х20Н80), хромель (НХ 9), алюмель (НМцАК2-2-1) и копель (МНМц43-0,5). Образцы подвергали контакту с реакционной смесью, содержащей пары 1,2-ДХЭ, H_2 и аргон, в результате чего происходила их частичная дезинтеграция с образованием углеродного продукта.

Перед началом измерений проводили гомогенизацию исследуемого образца (около 10 мг) путём предварительного растирания в ступке. После этого из полученной массы отбирали навеску образца в количестве 0.5-1 мг и помещали в кварцевую ампулу для измерений.

Спектры ФМР образцов сплавов (до и после обработки в реакционной смеси) регистрировали при комнатной температуре на экспериментальной установке, описанной в работе [357]. Установка выполнена на базе спектрометра ЭПР «ERS-221». Обработку полученных спектров ФМР проводили с использованием программы EPR_CAD.

2.5.10. Измерение текстурных характеристик катализаторов, углеродных наноматериалов и композитов УНВ/МВ

Определение текстурных характеристик катализаторов и углеродных наноматериалов (удельная площадь поверхности, объём пор, средний диаметр пор) проводили методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Методика измерения основана на анализе изотерм адсорбции азота (аргона) при температуре 77 К. Измерения проводили на автоматизированном приборе ASAP-2400 (Micromeritics, США), управляемом с персонального компьютера.

Перед началом измерений все образцы подвергали предварительной подготовке путём нагревания в динамическом вакууме. Температура дегазации образцов составляла 300 °С. Дегазацию проводили до момента достижения

устойчивого остаточного давления ниже $5 \cdot 10^{-2}$ Торр. По окончании дегазации ампулы охлаждали до комнатной температуры, заполняли гелием до атмосферного давления и перемещали в измерительный блок.

Измерение изотерм проводили волюмометрическим методом путём периодической дозировки газообразного азота в ампулу с образцом до установления адсорбционного равновесия. Удельную поверхность образца ($S_{БЭТ}$, м²/г) рассчитывали методом БЭТ, согласно которому изотерма адсорбции описывается следующим выражением:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C_{БЭТ} P / P_0}{(1 - P / P_0) [1 + (C_{БЭТ} - 1) P / P_0]}, \quad (2.3)$$

где P/P_0 – относительное давление адсорбата; n_m – емкость монослоя (количество адсорбата в монослое); $C_{БЭТ}$ – энергетическая константа уравнения БЭТ. Удельную поверхность образца рассчитывали, исходя из величины площадки, ω , занимаемой одной молекулой адсорбата в заполненном монослое:

$$A_{БЭТ} = \omega \cdot n_m \cdot N_A, \quad (2.4)$$

где N_A – число Авогадро.

Для адсорбции азота при 77 К величину ω принимали равной 0.162 нм².

2.5.11. Методика исследования прочности закрепления УНВ в составе композитов УНВ/МВ

Перед испытаниями монослой модифицированного углеродного или минерального волокна (УНВ/МВ) закрепляли на поверхности стандартной медной сетки для ПЭМ (75 mesh, SPI, США) при помощи цианоакрилатного клея (рисунок 2.7). После высыхания клея избыток образца удалялся острым лезвием, после чего сетку с образцом продували в потоке сжатого воздуха для удаления незакреплённых фрагментов и исследовали методом ПЭМ [358].

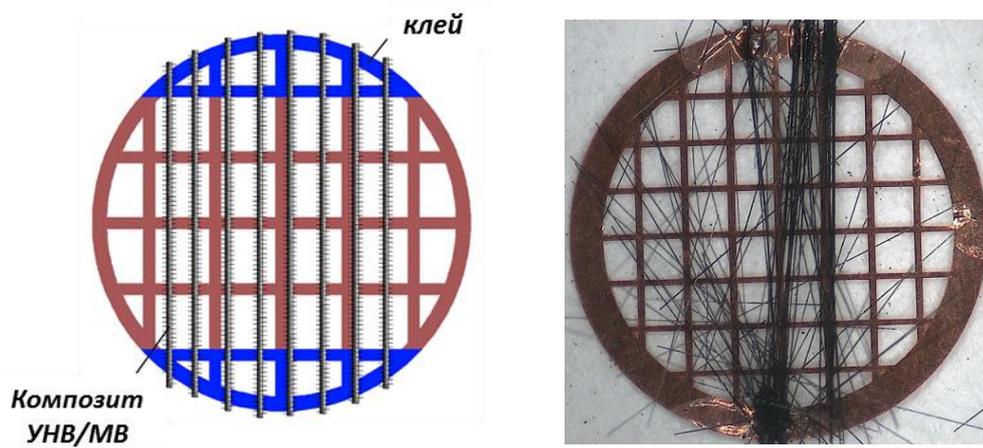


Рисунок 2.7 – Схематическая иллюстрация (слева) и фотография медной сетки с закреплённым на ней образцом композита УНВ/МВ (справа)

Далее, четыре медных сетки с разными образцами УНВ/МВ закрепляли в специальном металлическом держателе (рисунок 2.8) и погружали в ультразвуковую ванну (Сапфир, Россия, 50 Вт, 0.5 л, 35 кГц). Держатель с четырьмя сетками располагали в центре ультразвуковой ванны, как показано на рисунке 2.9. Таким образом, конструкция держателя обеспечивала возможность проведения УЗ-обработки сразу нескольких образцов в приблизительно одинаковых условиях.

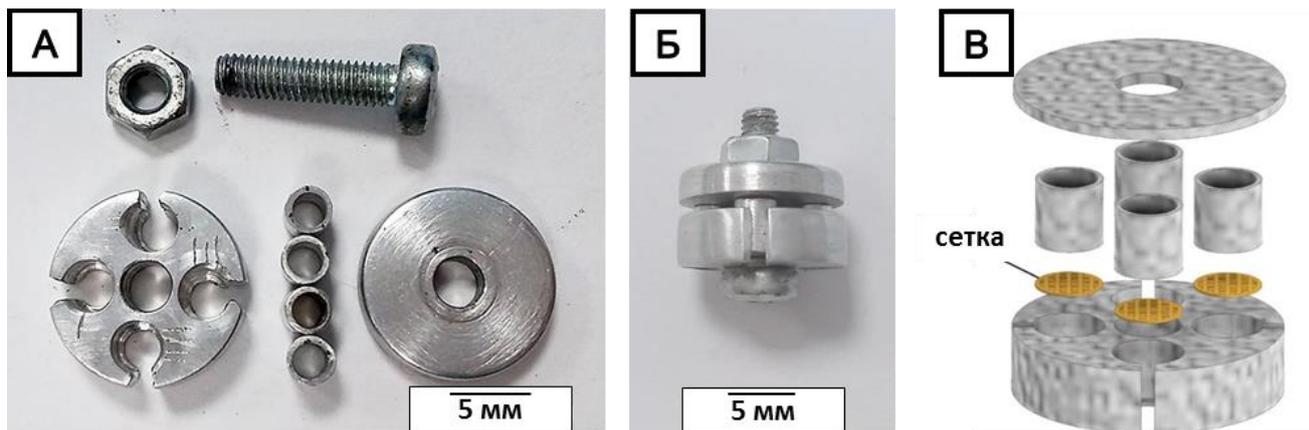


Рисунок 2.8 – Фотография держателя для четырёх медных сеток с образцами УНВ/МВ в разобранном (А) и собранном (Б) состоянии, а также схема сборки (В)

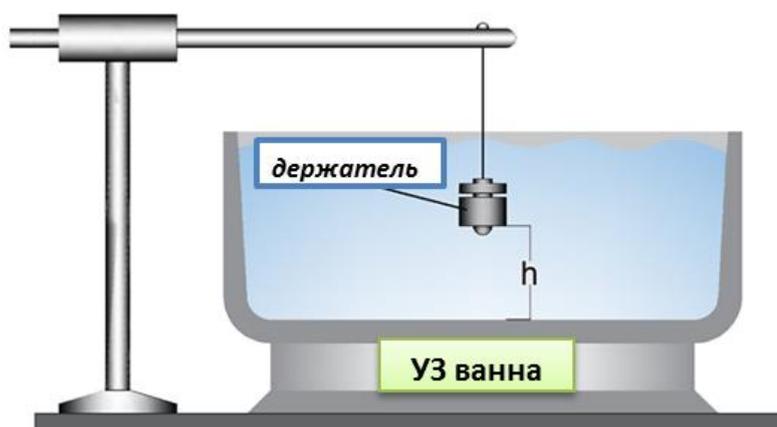


Рисунок 2.9 – Схема УЗ-обработки держателя с четырьмя образцами УНВ/МВ в ультразвуковой ванне. Метод позволяет варьировать положение держателя (параметр h), время УЗ-обработки и мощность ультразвукового воздействия

Перед ультразвуковой обработкой сетки с образцами на некоторое время помещали в воду, после чего сушили и исследовали методом ПЭМ с целью разделения эффектов УЗ-обработки и «смачивания-сушки».

После 1-минутной УЗ-обработки сетки высушивали и устанавливали в держатель ПЭМ в прежней ориентации, чтобы иметь возможность исследования тех же самых участков поверхности образцов. Эксперимент повторяли несколько раз, увеличивая время обработки образца ультразвуком.

Количественное исследование прочности закрепления слоя УНВ в гибридных системах проводили с помощью погруженного ультразвукового аппарата (УЗТА-0.4/22-ОМ-1, Россия) с максимальной мощностью 400 Вт при частоте 22 кГц. В ходе экспериментов варьировали мощность обработки при фиксированном времени (5 мин). Испытания проводили в водной среде, после чего коллоидный раствор декантировали, а образец высушивали и анализировали.

2.6. Методы изготовления композиционных материалов, модифицированных УНВ, и испытания их физико-механических свойств

2.6.1. Композиционные материалы на основе цементного камня

2.6.1.1. Методика приготовления водных суспензий УНВ

Навеску образца УНВ (~ 200 мг) помещали в мерный стакан и заливали дистиллированной водой объёмом 200 мл (рисунок 2.10А). Далее в стакан со смесью УНВ и воды помещали рабочий элемент ультразвуковой установки УЗТА-0.4/22-ОМ-1 (Россия), закреплённый на штативе. Максимальная мощность УЗ-диспергатора составляла 400 Вт (100%). УЗ-обработку проводили в течение 12 мин при мощности в 40%, 70% и 100%. Методика приготовления суспензий УНВ/Н₂О была одинакова как для исходных образцов УНВ, так и для отмытых в кислоте.

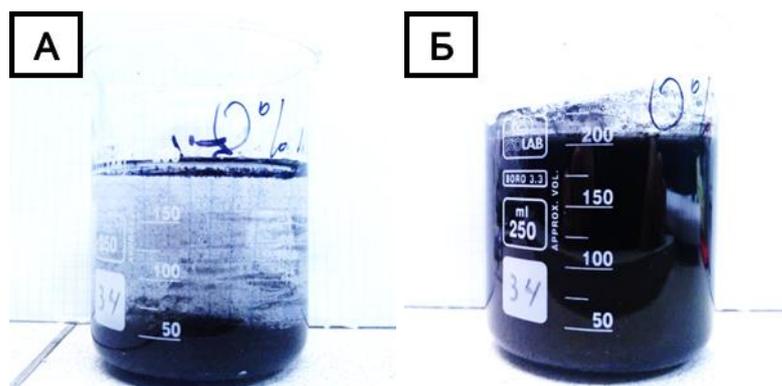


Рисунок 2.10 – Приготовление суспензии УНВ/Н₂О: (А) до обработки ультразвуком; (Б) после обработки ультразвуком

По окончании обработки измеряли температуру полученной суспензии УНВ/Н₂О (рисунок 2.10Б). Суспензию отстаивали в течение 2 ч, образовавшийся осадок (недиспергированная часть образца УНВ) декантировали, после чего стакан с влажным осадком помещали в сушильный шкаф (120 °С, 4 ч). После сушки определяли массу сухого осадка, что позволяло рассчитывать концентрацию УНВ в полученной суспензии УНВ/Н₂О.

2.6.1.2. Методика изготовления образцов цементного камня с добавкой УНВ

Для приготовления модифицированных образцов цементного камня использовали портландцемент марки ПЦ400Д20, изготовленный на Топкинском

цементном заводе (г. Топки, Кемеровская область). Образцы цементного камня готовили в соответствии с требованиями ГОСТ 310.1-76, 26633-91, 31108-2003 и 23732-79 [359-362]. Навеску цемента в количестве 500 г высыпали в чашу, предварительно протёртую влажной тканью. Затем в цементе делалось углубление, в которое вливали воду в количестве 150 мл, содержащую модифицирующие добавки. Углубление засыпали цементом и через 30 с после добавления воды тесто сначала осторожно перемешивали, а затем энергично растирали лопаткой. Продолжительность перемешивания и растирания составляла 5 мин с момента добавления воды. Далее из полученного цементного теста формовали образцы-кубики размером 20×20×20 мм. Уплотнение образцов проводили на встряхивающем столике, количество встряхиваний – 30 раз.

Содержание добавки УНВ в составе модифицированных образцов цемента составляло 0.01, 0.05 и 0.1 масс.%. Перед введением образцы УНВ подвергали кратковременному помолу в планетарной мельнице (1 мин). Образцы УНВ вводили в цементное тесто вместе с водой затворения. Дополнительно была изготовлена серия образцов с добавлением гиперпластификатора Sika ViscoCrete-20 GOLD (1 масс.%). Также для сравнения было приготовлено два образца: без добавки УНВ и с добавкой активированного угля марки БАУ-А.

2.6.1.3. Испытания образцов цементного камня на прочность

Определение предела прочности на сжатие модифицированных образцов цементного камня проводили согласно ГОСТ 23789-79 [363]. Для проведения испытания образец центрировался на опорной плите пресса. Скорость нарастания нагрузки при испытании составляла 10 кг/см² в секунду. Предел прочности на сжатие для каждого образца вычисляли как частное от деления величины нагрузки, при которой наблюдалось разрушение образца, на рабочую площадь пластины. Среднее значение предела прочности определяли по результатам пяти измерений, исключая наибольшее и наименьшее значение.

2.6.1.4. Определение прочности образцов бетона на сжатие

Испытания прочности образцов модифицированного бетона на сжатие проводили с использованием гидравлического пресса П-10 (рисунок 2.11) в

соответствии с ГОСТ 10180-90 [364]. Для испытаний отбирали образцы наиболее правильной формы. Далее грани образцов зачищали на шлифовальном диске до достижения ровности их граней. После этого образцы поочерёдно закрепляли в гидравлическом прессе и подвергали раздавливанию до появления деформации в виде разлома (растрескивания).

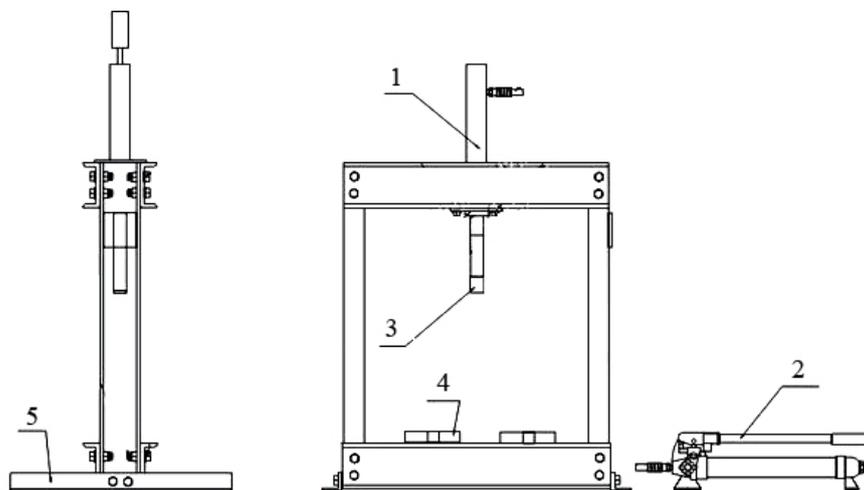


Рисунок 2.11 – Силовая схема гидравлического пресса П-10:

- (1) – гидроцилиндр; (2) – ручной насос; (3) – прессовая насадка;
(4) – плита; (5) – рама пресса

Прочность образца на сжатие (R) определяли как отношение разрушающей нагрузки (F , МПа) к площади рабочего сечения образца (A , см²). Среднее значение компрессионной прочности вычисляли по пяти измерениям, отбрасывая минимальное и максимальное значение R_i .

2.6.1.5. Термические методы исследования образцов цементного камня

Термическое исследование образцов цементного камня (ТГ, ДСК) проводили с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449С (Германия). Возраст образцов цементного камня, изученных методом термического разложения, составлял от 96 до 100 дней. Навеску образца (35-45 мг) помещали в корундовый тигель и производили нагрев в потоке воздуха от 20 до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин.

Методы ТГ и ДСК также использовали для изучения влияния УНВ на характер тепловыделения в ходе гидратации цемента. С этой целью в

термический анализатор Netzsch STA 449C помещали навеску образца свежеприготовленного цементного теста. Температура образца в ходе измерений поддерживалась на уровне 25 °С. Время измерений для всех образцов составляло 1450 мин.

2.6.2. Модифицирование смазочных материалов

2.6.2.1 Методика модифицирования индустриального масла

Для испытаний использовались образцы УНВ стопчатой и перистой морфологии, предварительно отмытые от частиц катализатора. Методика отмывки описана в разделе 2.3.6. Образцы УНВ использовали для приготовления суспензии на основе моторного масла 5W40 Супер-Лукойл на ультразвуковой установке «Волна-М» УЗТА-1/22-ОПД (интенсивность излучения 100 Вт/см²) в следующем режиме: диспергирование при 30% мощности 90 с; охлаждение 5 мин; диспергирование при мощности 60% в течение 90 с. Доля УНВ в составе полученной суспензии-концентрата составляла 1 масс.%. Затем полученную смесь разбавляли индустриальным маслом марки И20А до концентрации УНВ равной 0.012 масс.% и проводили испытания.

2.6.2.2 Методика триботехнических испытаний масел

Испытания модифицированного моторного масла проводили на машине трения «Г-3». В эксперименте использовали пару трения «сталь-сталь». Кинематическая схема машины трения для проведения испытаний на изнашивание в режиме трения скольжения представлена на рисунке 2.12.

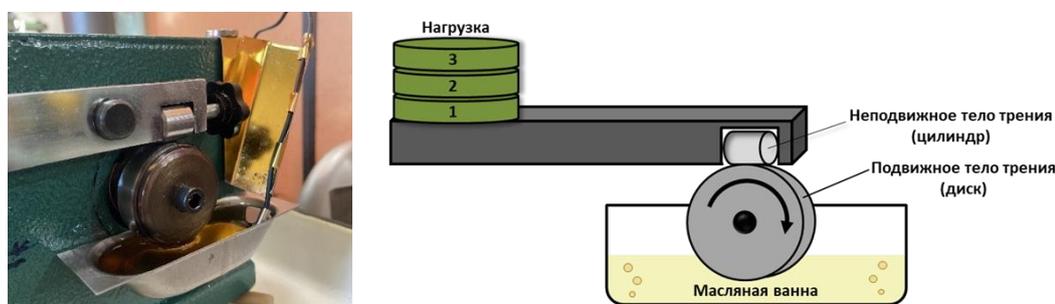


Рисунок 2.12 – Кинематическая схема машины трения для проведения испытаний на изнашивание в режиме трения скольжения. Р – нагрузка, изменяемая ступенчато (от 6.5 до 70 кг)

Эксперимент заключался в истирании вращающегося валика торцевой поверхностью цилиндра, закреплённого вертикально на рычаге и прижатого к валику массой рычага и сменного груза. Валик частично погружён в масляную ванну. Стержень и диск вращения (диаметр 40 мм) были выполнены из стали марки 45. Поверхность трения перед каждым испытанием зачищали наждачной бумагой, после чего тела трения притирались с малой нагрузкой в течение часа и взвешивались. В эксперименте прижимную нагрузку (P) на тела трения изменяли ступенчато в следующем режиме: 10 мин – 6.5 кг, 10 мин – 23 кг, 10 мин – 32 кг, 30 мин – 40 кг, 30 мин – 60 кг, 30 мин – 75 кг. Скорость вращения диска – 5 об/с, объём масляной ванны – 25 мл. Общее время испытаний составляло 120 мин. Для исключения попадания в зону трения продуктов износа ко дну масляной ванны прикрепляли постоянный магнит. После проведения испытания производили взвешивание тел трения для определения износа (в мг), а также проводили измерение площади пятна контакта (в мм^2).

2.6.3. Модифицирование полиэтилена добавкой УНВ

2.6.3.1 Непосредственное введение УНВ в состав трубного полиэтилена

Для исследования возможности применения УНВ в качестве модифицирующей добавки использовали полиэтилен марки ПЭ80Б. ПЭ80Б – полиэтилен низкого давления средней плотности класса ПЭ80 (ТУ 2243-046-00203521-2004). Материал представляет собой гранулы чёрного цвета размером 2-5 мм. Количество вводимых углеродных нановолокон составляло 0.5 и 1.0 масс.%, при этом использовали УНВ трёх структурных типов: коаксиально-конические, стопчатые и перистые. Образцы УНВ добавляли к расплаву полиэтилена в роторном смесителе при температуре 180 °С и перемешивали в течение 10 мин. Далее смесь измельчали до размеров стандартного гранулированного материала (2-5 мм) и экструдировали при 180 °С на пластикордере Brabender (Германия).

2.6.3.2 Получение предсинтезированных композитов ПЭ/УНВ для введения в состав полиэтилена

Для обеспечения равномерности распределения углеродной добавки в полимерной матрице были синтезированы композиты ПЭ/УНВ (мастербатч) посредством выращивания слоя полиэтилена на поверхности УНВ. В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен марки ПЭ2НТ11 (ПАО «Казаньоргсинтез»). Образец УНВ готовили методом каталитического пиролиза смеси углеводородов C_2-C_4 на катализаторе $Ni-Cu-Al_2O_3$ при $650\text{ }^\circ C$. Синтез УНВ проводили в горизонтальной проточной печи XD-1200NT (Brother, Китай), оборудованной кварцевым реактором (раздел 2.3.2).

Для получения полимерного слоя на поверхности УНВ использовали композитный $MgBu_2/TiCl_4$ катализатор, синтез осуществляли из C_2H_4 в стальном реакторе, снабжённом автоматизированной системой поддержания давления этилена и регистрации его расходования во время реакции с расчётом скорости полимеризации. Реакцию проводили до получения заданного количества ПЭ, обеспечивающего необходимую концентрацию УНВ в составе мастербатча.

Полиэтиленовые композиты (с добавкой мастербатча ПЭ/УНВ) получали с использованием лабораторного пластикордера Brabender PL2200 (Германия) путём смешения в расплаве компонентов, с последующим экструдированием лент при температуре $180\text{ }^\circ C$ при скорости вращения валков смесителя 30 об/мин и шнеков экструдера – 10-15 об/мин.

2.6.4. Полимерные композиционные материалы, модифицированные добавкой иерархических композитов УНВ/МВ

2.6.4.1 Композиты на основе трубного полиэтилена

Основой для разработки композитов трубного назначения был выбран полиэтилен марки ПЭ80Б. Дополнительно использовали полиэтилен с индексом «100» четырёх различных производителей: ПЭ2НТ11-9 (ОАО «Казаньоргсинтез», Россия), LH4100BL («Daelim Industrial», Корея); PE6949Cblack (486H3) (ОАО «Нижнекамскнефтехим», Россия); H1000PC («SCG Plastics», Тайвань).

Методика изготовления дисперсно-армированных композитов аналогична промышленной технологии получения полиэтиленовых наполненных материалов [365]. Углеродный наполнитель (УНВ, либо композиты УНВ/МВ) вводили в состав полиэтилена методом перегрануляции. Формование гранул и их экструдирование для получения опытных образцов композитов осуществляли на пластикордере Brabender (Германия). Схема процесса приведена на рисунке 2.13.

2.6.4.2 Композиты на основе политетрафторэтилена

Образцы полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) получали путём сухого смешения компонентов в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 3000 об/мин. Образцы для испытаний изготавливали по стандартным методикам (ГОСТ 11262-80 [366]).



Рисунок 2.13 – Схема процесса изготовления ПКМ на основе полиэтилена

2.6.4.3 Композиты на основе бутадиен-нитрильного каучука

Композиционные материалы на основе бутадиен-нитрильных резин марки БНКС-18АН изготавливали по рецептуре, принятой для базовой резины [367]. Количество УНВ/МВ варьировали в диапазоне 0.03-3 масс.%. Смешение проводили на пластикордере Brabender (Германия) с использованием миксера В50 ЕНТ с овальными (тангенциальными) роторами, а также на лабораторных вальцах Polymix 110L фирмы Brabender (Германия).

2.6.5. Методы испытания физико-механических свойств образцов полимерных композиционных материалов

Прочностные свойства полиэтиленовых композитов при растяжении и сжатии определяли на универсальной разрывной машине UTS-2 (Германия). Испытания проводили в соответствии с нормами ГОСТ 11262-80 [366], 4651-82 [368], 9550-81 [369] при комнатной температуре. Прочность композитов измеряли при пределе текучести, максимальной прочности и прочности при разрыве. Также методика позволяла измерять модуль упругости и удлинение образца в момент разрыва. При исследовании прочностных характеристик при сжатии определяли прочность при пределе текучести и модуль упругости.

Скорость движения траверса при исследовании прочностных характеристик при растяжении составляла 50 мм/мин, при сжатии – 2 мм/мин. Исследование при растяжении осуществляли на образцах-лопатках типа 5 (ГОСТ 11262-80) [366]. Схема лопатки представлена на рисунке 2.14. Для исследования на сжатие использовали цилиндрические образцы высотой 15 мм и диаметром 16 мм. Количество образцов составляло от 5 до 15 штук, в зависимости от сходимости получаемых результатов.

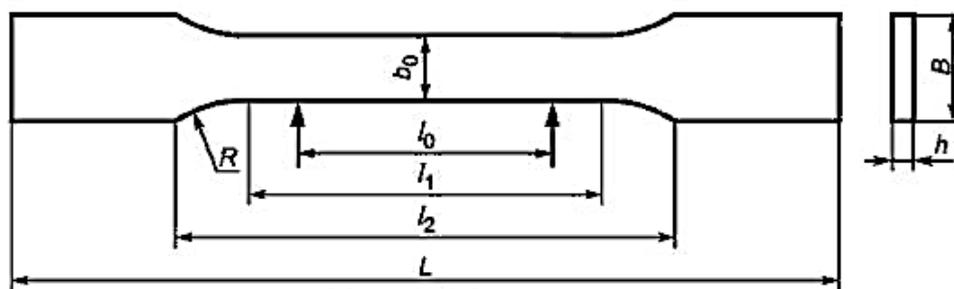


Рисунок 2.14 – Образец-лопатка для испытаний на растяжение [366].

l_0 – расчётная длина, l_1 – длина рабочей зоны, l_2 – расстояние между захватами,

L – длина образца, R – радиус скругления, B – ширина лопатки,

b_0 – расчётная ширина, h – толщина

Испытания образцов ПКМ на абразивный износ производили на машине AP-40 по методике, описанной в ГОСТ 11012-69 [370]. Для исследования использовали цилиндрические образцы высотой 15 мм и диаметром 16 мм. Образец, зажатый в патрон, истирался с использованием наждачной бумаги 14A2-

40НМ, натянутой на барабан. При вращении барабана патрон перемещался подобно резцу токарного станка таким образом, что истирание происходило всё время по свежей поверхности наждака. Обработка результатов проводилась по результатам исследования пяти образцов ПКМ.

Физико-механические характеристики бутадиен-нитрильных резин измеряли в соответствии с ГОСТ 270-75 [371] на разрывной машине «Shimadzu Autograph» (Япония). Исследования износостойкости образцов композитов при абразивном износе проводили на машине трения МИ-2 (Россия) согласно ГОСТ 426-77 [372].

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ХЛОРЗАМЕЩЁННЫХ, НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

3.1. Введение

Расширение ассортимента функциональных углеродных наноматериалов представляется одним из актуальных направлений современной химии и материаловедения. Класс углеродных материалов характеризуется большим разнообразием структур, среди которых особое место занимают углеродные нановолокна (УНВ), привлекающие внимание в качестве модифицирующих добавок в составе различных композиционных изделий [16]. Наиболее удобным и технологичным способом получения УНВ является каталитическое разложение углеводородов по механизму карбидного цикла [90]. Структурный тип УНВ определяется взаимной ориентацией базальных плоскостей графита в углеродной нити. На структуру образующихся углеродных нановолокон влияет состав катализатора, условия проведения процесса пиролиза, а также природа разлагаемого предшественника [18]. Понимание закономерностей влияния каждого из факторов и их осознанный выбор при синтезе УНВ позволит тонко настраивать структуру и свойства получаемых углеродных нановолокон.

В качестве предшественника углерода при получении УНМ наиболее часто используют углеводороды и их смеси как наиболее доступные. В то же время отметим, что ежегодно в России на факельное дожигание направляется порядка 20 млрд. м³ попутного нефтяного газа (ПНГ), что наносит ущерб экологии регионов добычи и экономике в целом. Согласно оценкам, упущенная экономическая выгода от невовлечения ПНГ в переработку превышает 130 млрд. рублей [373]. Таким образом, развитие каталитических технологий переработки природного газа и ПНГ с получением ценных химических продуктов и материалов приобретает в настоящее время особую актуальность. Значительный интерес в этом отношении вызывает разработка промышленного способа каталитического разложения ПГ и ПНГ с получением УНВ. С другой стороны, каталитическое разложение углеводородов может также рассматриваться в

качестве альтернативного способа получения водорода без примесей оксидов углерода, что значительно повышает экономическую привлекательность данного метода [373-375].

Не менее острую проблему представляет собой огромное количество хлорорганических отходов, накопленных за десятилетия работы предприятий химической промышленности хлора. В качестве примера можно привести отходы производства ВХ, где на каждую тонну выпускаемого мономера приходится 5-7 кг отходов, представляющих собой сложную смесь хлорзамещённых углеводородов [376]. В 1997 году В. В. Чесноков и соавторы запатентовали способ переработки таких отходов по механизму карбидного цикла [12]. В результате переработки образуются так называемые «перистые» углеродные нити, характеризующиеся дефектной упаковкой графеновых пакетов, и развитой удельной поверхностью [377]. Дальнейшее развитие каталитического метода разложения хлорзамещённых углеводородов позволит не только приблизиться к решению острой проблемы утилизации опасных отходов, но также получить из них углеродные нановолокна с необычной структурой и текстурными свойствами.

Настоящая глава посвящена исследованию закономерностей роста и формирования углеродных нановолокон различной структуры, в зависимости от параметров процесса КП, а также природы разлагаемого сырья. Обоснован выбор условий для получения структурных типов УНВ с различной степенью упорядоченности и установлено влияние процесса газификации углерода с образованием метана на структуру и текстурные свойства УНВ. Найдены основные факторы, обуславливающие предпочтительный маршрут переработки хлоруглеводородов по пути гидродехлорирования или разложения по механизму карбидного цикла.

3.2. Закономерности формирования структуры УНВ из углеводородов в зависимости от состава реакционной смеси

В данном разделе представлены результаты исследования закономерностей формирования УНВ, а также влияния состава модельной смеси C_1-C_4

углеводородов на структурные особенности и текстурные характеристики получаемых углеродных нановолокон.

Как уже отмечено, повышение глубины переработки ПНГ является одной из актуальных проблем нефтегазодобывающей отрасли. Известно, что состав попутного газа может варьировать в широких пределах, в зависимости от места и сезона добычи. Концентрация метана – основного компонента природного газа и ПНГ – изменяется в диапазоне от 50 до 95 об.% [378]. Цель исследования заключалась в том, чтобы выявить основные факторы, определяющие структурные особенности УНВ, и сформировать подходы к переработке реальных углеводородных смесей с целью получения углеродного продукта с желаемыми или предсказуемыми свойствами. Данный подход может быть положен в основу ресурсосберегающей каталитической технологии переработки углеводородов C_1 - C_4 с получением УНМ и водородсодержащего газа (ВСГ).

3.2.1. Теоретические предпосылки исследования

Метан по своим свойствам существенно отличается от всех остальных представителей гомологического ряда углеводородов. Известно, что молекула CH_4 очень стабильна [379, 380]. Реакция разложения метана на углерод и водород относится к эндотермическим процессам, тогда как все остальные углеводороды разлагаются с выделением теплоты. Реакция разложения метана до очень высокой температуры (900 °C и выше) является обратимой, что подразумевает одновременное присутствие в условиях равновесия и метана, и водорода [381]. Равновесная степень превращения метана растёт с температурой, однако всегда существует термодинамическое ограничение, не позволяющее достигать 100%-ной конверсии метана с образованием углерода и водорода.

Состав реакционной среды оказывает решающее влияние на морфологию и структуру углеродных нитей, образующихся при разложении углеводородов [382]. Следует также отметить одно важное обстоятельство: при каталитическом разложении любых углеводородов C_{2+} с образованием углерода и водорода всегда будет иметь место побочная реакция гидрирования углерода (реакция 3.1) с образованием метана (газификация углерода). Далее будет показано, что данный

процесс играет ключевую роль в «разрыхлении» упаковки графеновых слоёв в теле углеродной нити, обуславливая образование перистых нитей с высокой удельной поверхностью [20, 107, 383].



В исследуемом интервале температур каталитического пиролиза (400-800 °С) реакция 3.1 является обратимой. Это объясняет возникновение движущей силы процесса газификации углерода, который в той или иной степени осуществляется при разложении всех углеводородов, за исключением самого метана.

В процессе разложения смеси пропана и бутана образование водорода происходит в соответствии с уравнениями реакции 3.2 и 3.3.



Таким образом, можно выделить несколько принципиально важных факторов, которые в совокупности будут определять структурные особенности получаемых углеродных материалов:

1. Концентрация метана в составе углеводородной смеси (ПНГ);
2. Степень превращения углеводородного сырья;
3. Температура проведения процесса.

Следует уточнить, что давление, безусловно, также будет иметь влияние, однако данный параметр в эксперименте оставался приблизительно постоянным ($p = 1$ атм) При увеличении степени превращения УВ сырья концентрация H_2 возрастает, «запуская» тем самым реакцию газификации углерода, что в свою очередь отражается на характере структурирования (степени дефектности упаковки) растущих углеродных нитей, а значит, и на текстурных свойствах получаемого углеродного наноматериала.

3.2.2. Влияние состава реакционной смеси на текстурные свойства УНВ

Влияние состава реакционной смеси на текстурные свойства УНВ изучали в специальном эксперименте с использованием горизонтального реактора с

дискретной (точечной) загрузкой катализатора. Схема реактора и порядок загрузки катализатора описаны в Главе 2 (рисунок 2.3). В качестве катализатора применяли Ni-Cu-Al₂O₃, разложение углеводородов проводили при 600 °С. В эксперименте использовали смесь насыщенных углеводородов C₂-C₄, природный газ (ПГ, 92% CH₄) и водород.

На рисунке 3.1 представлены результаты измерения удельной поверхности углеродных материалов в зависимости от состава реакционной смеси и местоположения пробы катализатора в реакторе.

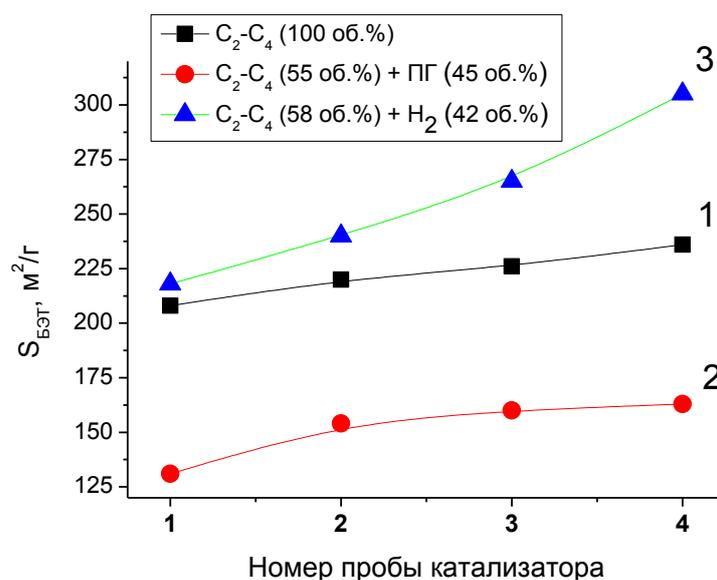


Рисунок 3.1 – Зависимость удельной поверхности образцов УНВ, полученных разложением УВ-смеси на катализаторе Ni-Cu-Al₂O₃ при 600 °С, от состава смеси и местоположения навески в горизонтальном проточном реакторе:

- (1) – C₂-C₄ (100 об.%) ; (2) – C₂-C₄ (55 об.%) + ПГ (45 об.%) ;
 (3) – C₂-C₄ (58 об.%) + H₂ (42 об.%)

Как видно из рисунка 3.1, во всех случаях удельная поверхность образцов углеродного продукта возрастает по мере удаления навески катализатора от входа в реактор. Это коррелирует с концентрацией водорода, которая растёт по мере увеличения конверсии углеводородов. В таблице 3.1 приведены данные хроматографического анализа (рисунок 3.1, кривая 1) состава реакционной смеси до (проба №1) и после реакции (проба №4).

Таблица 3.1 – Результаты анализа состава реакционной смеси (пробы №1 и №4)

№	Анализируемый газ	Содержание, об.%	
		Проба №1	Проба №4
1	Водород	0	53.6
2	Метан	0	9.2
3	Этилен	0	1.0
4	Этан	3.5	3.2
5	Пропан	81.5	27.9
6	Бутан (изобутан и <i>n</i> -бутан)	15.0	5.1

Видно, что в результате разложения исходной смеси C_2-C_4 , помимо водорода, также образуется метан (9.2 об.%) и небольшое количество этилена (1 об.%). Общая конверсия углеводородов к моменту достижения пробы №4 составляет 36%. Возрастание концентрации водорода по длине реактора (от 0 до 54 об.%) приводит к образованию углеродного продукта с более развитой поверхностью, что объясняется увеличением вклада реакции (3.1).

Экспериментальные данные показывают, что влияние реакции газификации углерода может быть подавлено путём добавления метана (природного газа) в состав реакционной смеси C_2-C_4 . Как следует из рисунка 3.1, (кривая 2), добавление 45 об.% природного газа (92 % CH_4) в реакционный поток приводит к существенному снижению удельной поверхности образцов УНВ. Отметим, что при этом тенденция к возрастанию величины $S_{БЭТ}$ по длине реактора сохраняется.

Напротив, увеличение концентрации H_2 в реакционной зоне приводит к противоположному эффекту. Как следует из рисунка 3.1 (кривая 3), добавление H_2 к смеси C_2-C_4 способствует ускорению процесса газификации углерода и, как следствие, ведёт к образованию продукта с более высокой удельной поверхностью. Концентрация H_2 в исходной смеси составляла 42 об.%. Удельная поверхность образцов УНВ, полученных в данных реакционных условиях, достигает максимальных значений (220-305 m^2/g).

Для более наглядной демонстрации влияния процесса гидрирования углерода на текстурные свойства получаемого углеродного продукта была построена зависимость удельной поверхности образцов от величины произведения реакции (Π). Значения Π вычисляли по уравнению (3.4):

$$\Pi = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} \quad (3.4)$$

где Π – произведение реакции, атм^{-1} ;

$p(H_2)$ – парциальное давление водорода в смеси, атм. ;

$p(CH_4)$ – парциальное давление метана в смеси, атм.

На рисунке 3.2 представлен график зависимости удельной поверхности образцов УНВ от значения Π .

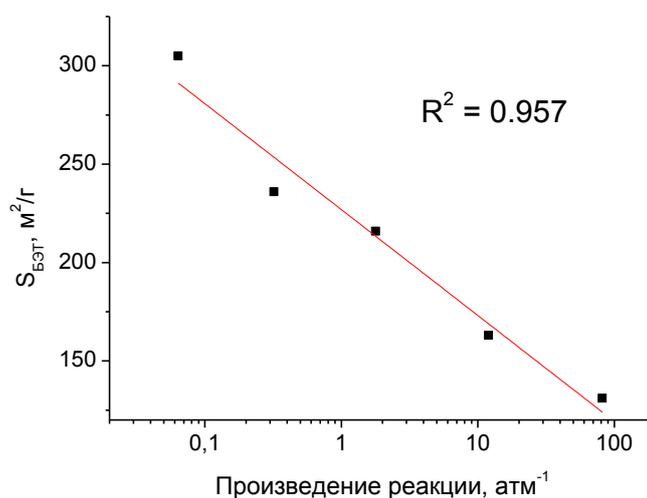


Рисунок 3.2 – Зависимость удельной поверхности образцов УНВ от произведения реакции газификации углерода (Π). Значения Π вычислены по данным хроматографического анализа состава реакционного газа

Для всех образцов произведение реакции рассчитывали исходя из результатов анализа состава газа, поступающего на соответствующий образец УНВ. Из рисунка 3.2 следует, что изменение состава реакционной смеси в сторону уменьшения значения Π (т.е. увеличения движущей силы реакции образования метана) приводит к возрастанию удельной поверхности образцов

вследствие возможного разупорядочения структуры УНВ [107, 384]. Отметим, что коэффициент корреляции составил $\sim 95\%$ ($R^2 = 0.957$).

3.2.3. Исследование зависимости структуры УНВ от состава реакционной смеси методом ПЭМ

Изучение структуры полученных образцов УНВ методом ПЭМ показало, что наряду с увеличением удельной поверхности происходит существенное изменение в характере упаковки углеродных нановолокон. На рисунке 3.3 приведены снимки ПЭМ углеродных образцов, полученных при варьировании состава реакционной смеси. Как следует из представленных данных, добавление CH_4 к смеси $\text{C}_2\text{-C}_4$ ведёт к росту практически бездефектных углеродных нитей с плотноупакованными графеновыми слоями (рисунок 3.3 А).

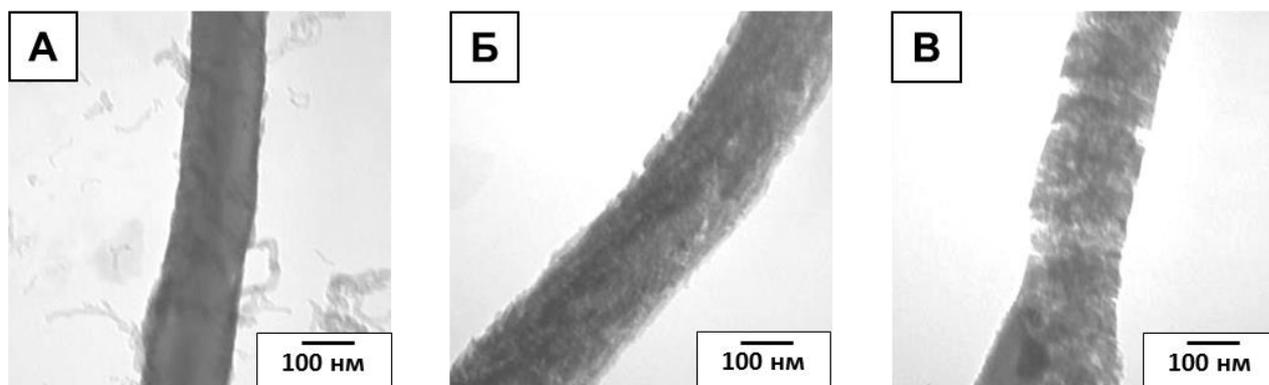


Рисунок 3.3 – Снимки ПЭМ углеродных нитей, полученных на $\text{Ni-Cu-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при $600\text{ }^\circ\text{C}$ путём разложения:

(А) – модельной смеси $\text{C}_2\text{-C}_4$ (55 об.%) и ПГ (45 об.%), $S_{\text{БЭТ}} = 131\text{ м}^2/\text{г}$;

(Б) – модельной смеси $\text{C}_2\text{-C}_4$, $S_{\text{БЭТ}} = 211\text{ м}^2/\text{г}$;

(В) – модельной смеси $\text{C}_2\text{-C}_4$ (58 об.%) и H_2 (42 об.%), $S_{\text{БЭТ}} = 305\text{ м}^2/\text{г}$

Разложение чистой смеси $\text{C}_2\text{-C}_4$ (без добавки метана) приводит к образованию углеродных нитей с дефектной поверхностью и сбивчивой упаковкой графеновых пакетов (рисунок 3.3 Б). Добавление избытка водорода в реакционную смесь $\text{C}_2\text{-C}_4$ способствует образованию классических турбостратных (перистых) нитей с максимально разрыхлённой, дефектной структурой (рисунок 3.3 В).

Далее рассмотрим более детально структурные особенности углеродных нитей, получаемых в процессе каталитического разложения C_2 - C_4 углеводородов. Как показано выше, отсутствие CH_4 в исходной реакционной смеси обуславливает протекание реакции гидрирования отлагающегося углерода, что приводит к формированию нитей с разрыхлённой, перистой структурой.

На рисунке 3.4 приведен снимок фрагмента углеродной нити длиной около 12 мкм, образовавшейся в течение ~20 минут реакции. Скорость роста нити, по оценкам, составляет примерно 0.6 микрон/мин. На снимке также приведены данные по концентрации метана и водорода в начальный и конечный момент роста углеродной нити.

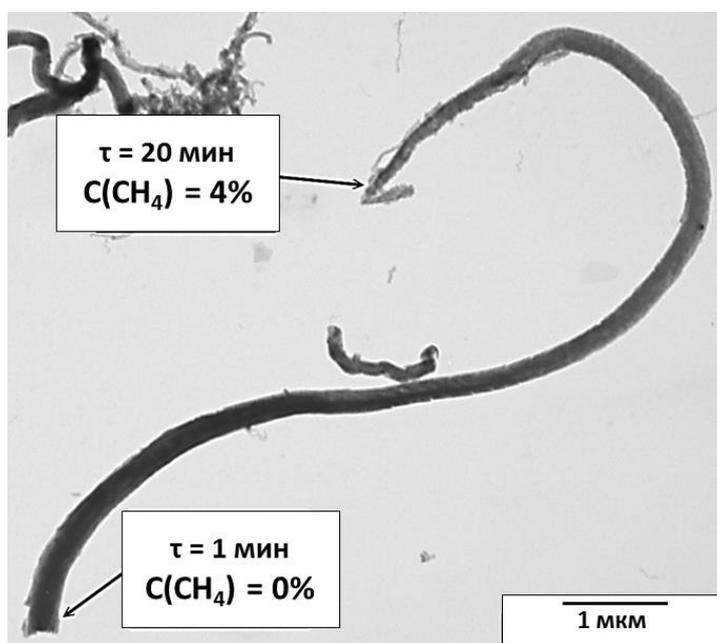


Рисунок 3.4 – Снимок ПЭМ фрагмента углеродной нити, полученной в условиях изменяющегося состава реакционной среды. Исходная УВ-смесь: C_2 - C_4 , 600 °С, катализатор Ni-Cu- Al_2O_3

На рисунке 3.5 представлен набор снимков ПЭМ, демонстрирующий в деталях динамику изменения морфологии углеродной нити, показанной на рисунке 3.4. Видно, что на начальном этапе роста углеродная нить (рисунок 3.5 А) характеризуется достаточно чёткой упаковкой графеновых слоёв. Данный участок нити соответствует первым минутам её роста ($\tau = 1 \div 5$ мин), когда концентрация

CH_4 близка к нулю, а доля H_2 в газовой фазе не превышает 5 об.% по причине незначительной конверсии $\text{C}_2\text{-C}_4$ смеси.

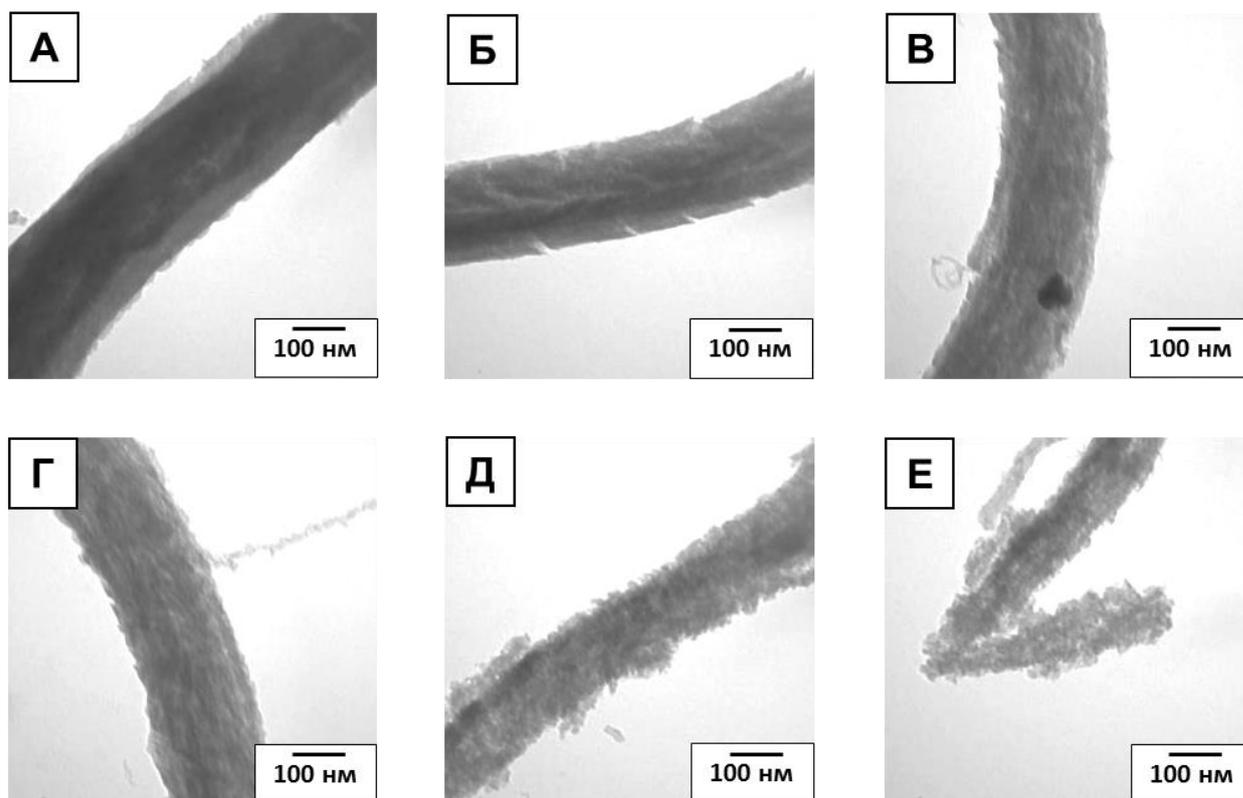


Рисунок 3.5 – Детализация различных участков углеродной нити, представленной на рисунке 3.4. Данные ПЭМ

Снимки, представленные на рисунках 3.5 Б и 3.5 В, соответствуют примерно середине длины анализируемого фрагмента углеродной нити ($\tau = 9\div 14$ мин). Нетрудно заметить, что по мере роста нановолокна происходит постепенно нарастающее разрыхление упаковки графеновых слоёв. Края нити становятся более дефектными (с «зазубринами»), снижается степень структурированности. Также следует отметить, что диаметр нити по мере роста уменьшается. Данный факт объясняется тем, что активная частица Ni-Cu сплава постепенно теряет активный компонент вследствие диспергирования с образованием более мелких частиц. Одну из таких частиц можно видеть на рисунке 3.5 В.

Набор из последних трёх снимков ПЭМ (рисунок 3.5 Г, Д, Е) соответствует «хвостовой» части исследуемой углеродной нити ($\tau = 15\div 20$ мин). Очевидно, что её структура становится ещё более дефектной, составленной из нагромождения

отдельных пакетов графена с множественными пропусками в упаковке. Нить становится тоньше почти в 2 раза, разделяясь на отдельные «косички» – более тонкие нановолокна. По-видимому, это происходит в результате дробления исходной металлической частицы Ni-Cu сплава на более мелкие фрагменты, которые в дальнейшем играют роль независимых центров роста УНВ.

В завершающей фазе роста данной углеродной нити, когда её структура уже почти соответствует перистому типу, зафиксировано увеличение концентрации метана до 9 об.%, а водорода – до 54 об.%. Полученный результат позволяет предположить, что нарастающий вклад реакции газификации углерода может иметь определяющее значение для формирования разрыхлённых, дефектных углеродных нитей с высокими текстурными характеристиками. Влияние данного процесса на структуру УНВ выражается в образовании большого числа дефектов и пропусков в упаковке, возникающих в результате «травления» отдельных фрагментов углеродной нити вследствие газификации углерода. Структурная неупорядоченность перистых нитей, определяющая высокие текстурные показатели углеродного материала, является следствием прерывистого характера диффузии атомов углерода через металлическую частицу [20].

3.2.4. Движущая сила реакции газификации углерода как фактор, влияющий на структуру УНВ

Итак, характер структурирования (разрыхления, дефектности) получаемого углеродного продукта определяется степенью отклонения реакции гидрирования углерода от равновесия. Численно движущая сила реакции (Δ) выражается как разность между значением константы равновесия реакции при данной температуре (K_p) и текущим значением произведения реакции (Π):

$$\Delta = K_p - \Pi \quad (3.5)$$

Произведение реакции (Π) вычисляется по формуле (3.4).

Рассмотрим три различных ситуации.

1. $\Delta > 0$. Устойчивая тенденция к образованию дефектных углеродных нитей с высокой удельной поверхностью (перистый тип УНВ).

Это означает, что в данных условиях существует тенденция протекания реакции с образованием метана, т.е. расходования водорода на гидрирование углерода. В случае, когда начальная концентрация $C(\text{CH}_4) = 0$, $\Delta = K_p$, т.к. $P = 0$, а значит, движущая сила реакции газификации углерода максимальна. Например, при $600\text{ }^\circ\text{C}$ движущая сила составит 2.02 атм^{-1} , что совпадает с теоретическим значением константы равновесия.

2. $\Delta < 0$. Область формирования углеродных нановолокон с высокой степенью структурированности.

В этих условиях будет преобладать обратная реакция разложения метана на углерод и водород. Реакция гидрирования углерода будет подавлена. Такой случай реализуется при разложении природного или попутного нефтяного газа с высоким содержанием метана (70-95 об.%). Чем дальше система находится от равновесия реакции $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$, тем меньше вклад процесса гидрирования углерода и тем, соответственно, более совершенен характер упаковки графеновых слоёв в теле образующихся углеродных нитей.

3. $\Delta \sim 0$. Образуются углеродные нити с промежуточной структурой.

При $\Delta \sim 0$ система $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ находится вблизи равновесия, когда ни та, ни другая реакция не имеет явного доминирования. Разложение метана и его образование за счёт обратной реакции можно считать условно равновероятными процессами. В таких условиях происходит формирование УНВ промежуточной структуры, морфологию которых нельзя чётко отнести к тому или иному типу.

3.2.5. Структурные типы УНВ и текстурные свойства

Примеры снимков СЭМ углеродных нановолокон различной структуры приведены на рисунке 3.6. Можно видеть пучки УНВ, полученные на катализаторе $\text{Ni-Cu-Al}_2\text{O}_3$ путём разложения углеводородной смеси $\text{C}_2\text{-C}_4$ с добавлением H_2 при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Нитевидная природа углеродного продукта вполне очевидна из представленных данных СЭМ. В то же время, данный метод не обеспечивает необходимый уровень увеличения, позволяющий различить структурный тип полученных нитей. Более детальное исследование структурных и морфологических особенностей УНВ выполнено с помощью метода ПЭМ (ВР).

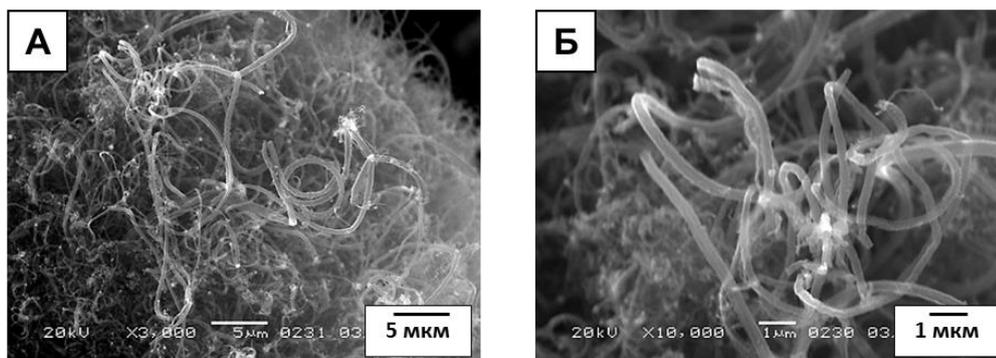


Рисунок 3.6 – Микроснимки СЭМ углеродных нитей неупорядоченной структуры (перистый тип). Катализатор Ni-Cu-Al₂O₃, C₂-C₄/H₂, 700 °С

Микрофотографии ПЭМ углеродных нановолокон, снятые при различном увеличении, показаны на рисунке 3.7. Углеродные нити характеризуются турбостратной структурой, для которой присущ неупорядоченный характер упаковки [69]. Установлено, что турбостратные (перистые) УНВ являются преимущественной структурой, образующейся в результате разложения смесей углеводородов C₂₊ на нанесённом Ni-Cu катализаторе при T > 600 °С. Следует отметить, что углеродные нити с подобной разупорядоченной структурой также формируются в результате разложения хлоруглеводородов [19, 129].

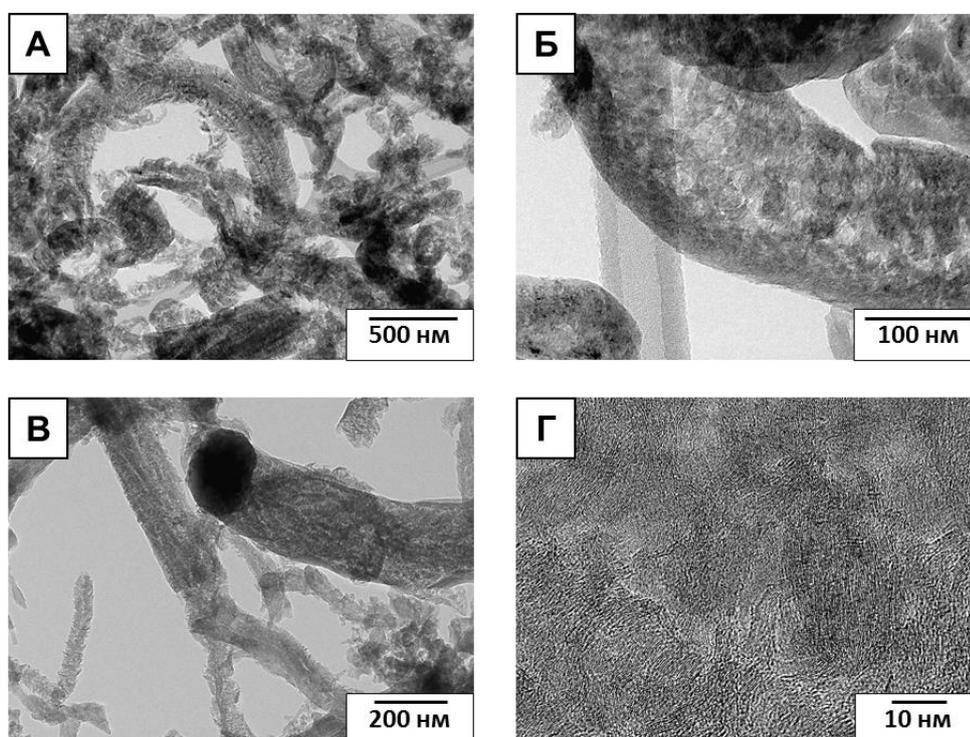


Рисунок 3.7 – Микроснимки ПЭМ и ПЭМВР для углеродных нановолокон перистого типа. Катализатор Ni-Cu-Al₂O₃, разложение смеси C₂-C₄, 700 °С

Тонкую структуру различных типов УНВ можно видеть из набора микроснимков ПЭМВР, представленных на рисунке 3.8. Первые две структуры УНВ, известные как *коаксиально-коническая* (или «селёдная кость», рисунок 3.8 А) и *стопчатая* (или «стопка книг», рисунок 3.8 Б), следует отнести к хорошо структурированным нитям с правильно упакованными слоями графена. Последние два снимка ПЭМ (рисунок 3.8 В, Г) соответствуют плохо структурированному (турбостратному) типу УНВ с неупорядоченной упаковкой.

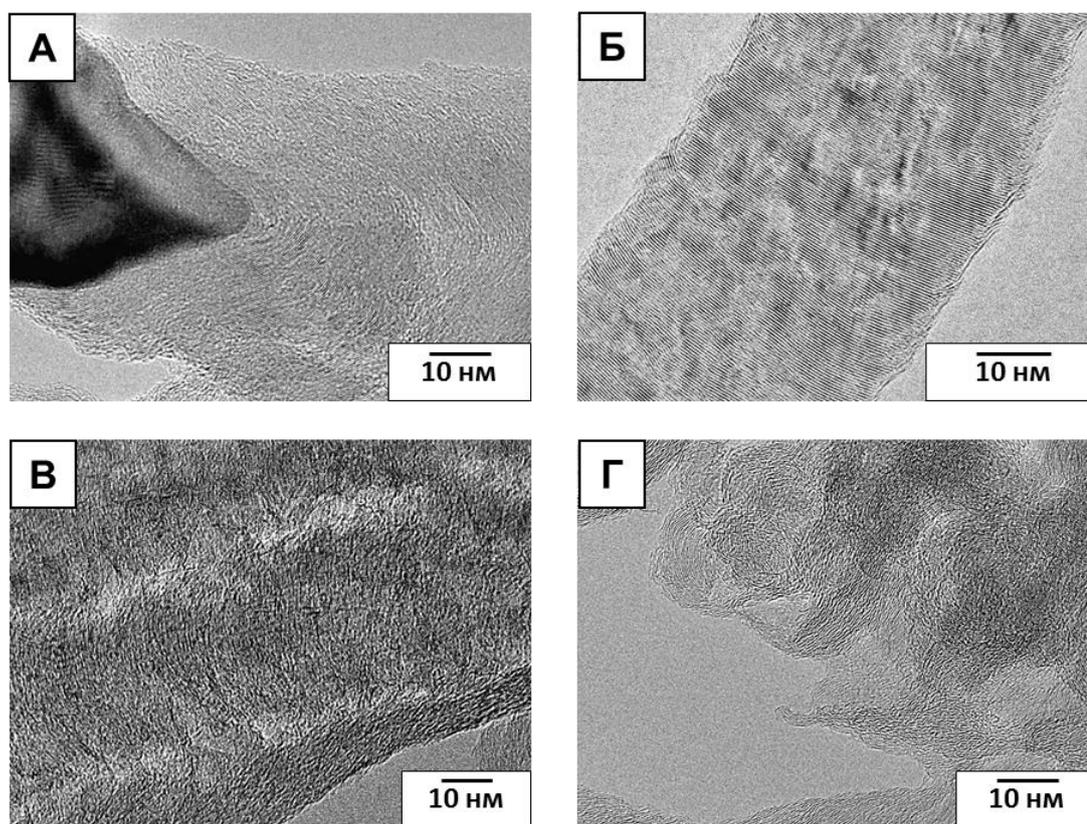


Рисунок 3.8 – Структура углеродных нитей различного типа (данные ПЭМВР).

Хорошо структурированные: (А) – *коаксиально-конические* (CH_4 , 550 °С, Ni- Al_2O_3); (Б) – *стопчатые* (CH_4 , 600 °С, Ni-Cu- Al_2O_3).

Разупорядоченные: (В) и (Г) – *перистые нити* (C_2 - C_4 , 650 °С, Ni-Cu- Al_2O_3)

В таблице 3.2 представлены текстурные характеристики, рассчитанные по изотермам адсорбции/десорбции N_2 (метод БЭТ) для образцов УНВ различного структурного типа. Соответствующие изотермы приведены на рисунке 3.9.

Таблица 3.2 – Текстуальные характеристики (метод БЭТ) образцов УНВ различного структурного типа

№	Катализатор	Реакционный газ	Температура реакции, °С	Структура УНВ	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г
1	Ni	C ₂ -C ₄	600	Коаксиально-коническая	98	0.23
2	Ni-Cu	CH ₄	550	Стопчатая	89	0.35
3	Ni-Cu	C ₂ -C ₄ /H ₂	700	Перистая	315	0.65

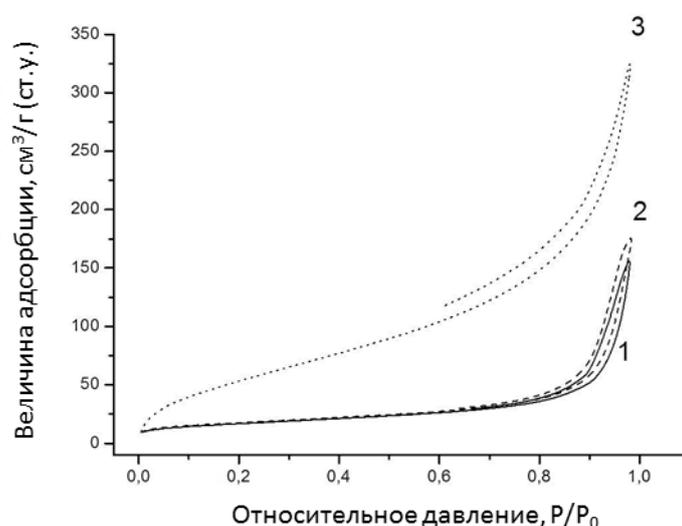


Рисунок 3.9 – Изотермы адсорбции/десорбции N₂ для различных структурных типов УНВ: (1) – *Стопчатый* (Ni-Cu, CH₄, 550 °С); (2) – *Коаксиально-конический* (Ni, C₂-C₄, 600 °С); (3) – *Перистый* (Ni-Cu, C₂-C₄, 700 °С)

Из таблицы 3.2 видно, что самые высокие значения $S_{\text{БЭТ}}$ характерны для неупорядоченных и плохо структурированных углеродных нитей (перистый тип), в то время как хорошо упакованные (коаксиально-конические и стопчатые) углеродные нити характеризуются невысокими значениями $S_{\text{БЭТ}}$ (в районе 100 м²/г). Аналогичную тенденцию можно наблюдать в поведении общего объема пор: при переходе от структурированных к неупорядоченным нитям $V_{\text{пор}}$ возрастает в 2-3 раза.

Влияние температуры реакции на величину $S_{\text{БЭТ}}$ образцов УНВ можно видеть из данных, представленных в таблице 3.3. Увеличение температуры с

500 °С до 700 °С ведёт к росту конверсии C₂-C₄ углеводородов и повышению концентрации водорода в продуктах реакции. В результате этого растёт вклад «обратного» гидрирования (газификации) углерода, что и приводит к росту углеродных нитей с выраженной дефектной упаковкой графеновых слоёв. Разупорядочение структуры УНВ сопровождается ростом значений удельной поверхности углеродного наноматериала.

Таблица 3.3 – Влияние температуры процесса на текстурные характеристики УНВ. Разложение смеси C₂-C₄/H₂ на катализаторе Ni-Cu-Al₂O₃

№	Температура реакции, °С	Структура УНВ	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , Å
1	500	Перистые + коаксиально-конические	208	0.59	122
2	600	Перистые	307	0.58	87
3	700	Перистые	314	0.65	83

3.2.5.1. Влияние кислотной отмывки УНВ

Углеродный наноматериал, получаемый методом каталитического пиролиза углеводородов, всегда содержит в своём составе частицы исходного катализатора (дисперсный металл и минеральный носитель). Содержание остаточного катализатора определяется выходом углеродного продукта (г/г_{кат}). В ряде случаев для последующего использования УНВ требуется удаление металлических частиц из его состава (например, для модифицирования смазок [385]). Как правило, для этой цели используют кислотное травление [385, 386].

Ниже приведён пример, иллюстрирующий влияние кислотной обработки на удельную поверхность УНВ перистого типа. Изучено два варианта отмывки: *мягкий* (в 12% соляной кислоте) и *жёсткий* (кипячение в 20% HNO₃). Как видно из таблицы 3.4, в обоих случаях кислотная обработка УНВ приводит к некоторому увеличению значений S_{БЭТ} (на 6-12%).

Наиболее заметное влияние на текстурные свойства перистых углеродных нитей оказала окислительная обработка в концентрированной азотной кислоте (таблица 3.4). Известно, что такой вариант обработки приводит к окислению поверхности углеродных материалов и часто используется на практике для функционализации УНТ и УНВ кислородсодержащими группами [386-389].

Таблица 3.4 – Влияние кислотной обработки УНВ (перистый тип) на величину $S_{БЭТ}$ и остаточное содержание катализатора (по данным РФЛА). Образец УНВ получен разложением C_2-C_4 смеси на катализаторе $Ni-Cu-Al_2O_3$ при $700\text{ }^\circ C$

№	Условия обработки	Время обработки, ч	Содержание катализатора, масс. %	$S_{БЭТ}$, m^2/g
1	Исходный образец УНВ	-	1.08	314
2	Травление в HCl (12 %)	24	0.14	333
3	Кипячение в HNO_3 (20 %)	1	0.02	349

Снимки ПЭМ полученного углеродного продукта (исходного и подвергнутого кислотной обработке) представлены на рисунке 3.10. В обоих случаях кислотная отмывка приводит практически к полному удалению каталитических частиц из состава углеродного наноматериала (металлические частицы на снимках ПЭМ не обнаруживаются, рисунок 3.10). Таким образом, можно сделать вывод, что данный вид обработки не оказывает заметного влияния на исходную морфологию УНВ, позволяя удалять металлические частицы катализатора из состава углеродного материала без повреждения нитевидной структуры.

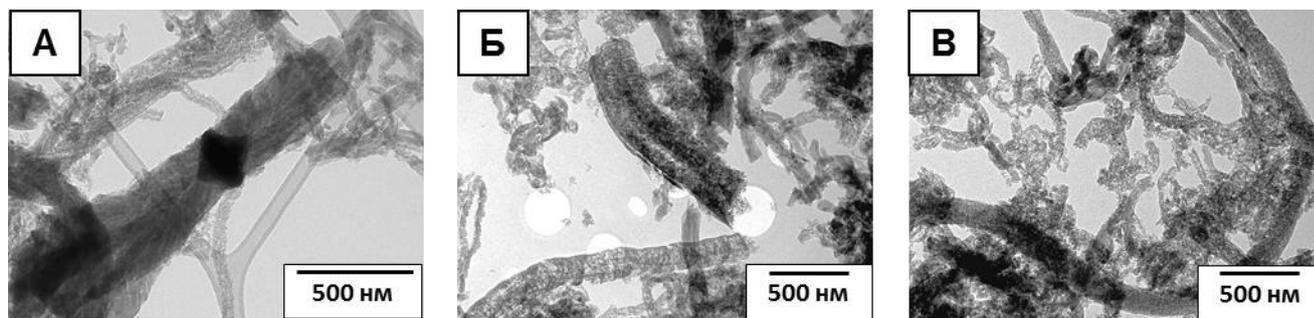


Рисунок 3.10 – Снимки ПЭМ углеродных нановолокон перистой структуры до обработки (А) и после травления в 12% HCl (Б) и 20% HNO₃ (В)

3.2.6. Заключение

Специальным образом организованный эксперимент на горизонтальном проточном реакторе с дискретной загрузкой катализатора позволил установить основные тенденции изменения структуры и текстуры УНВ в зависимости от состава смеси углеводородов C₁-C₄. На основе результатов исследований можно заключить, что процесс разложения смеси углеводородов C₁-C₄ может приводить к образованию трех различных структурных вариантов УНВ:

- Структурированные углеродные нити (Тип 1);
- Дефектные (турбостратные, перистые) углеродные нити (Тип 2);
- Углеродные нити промежуточной структуры (Тип 3).

Первый тип УНВ образуется при разложении смесей с высоким содержанием метана (70-90 об.%). Морфология нитей характеризуется высокой степенью структурированности и правильным характером упаковки графеновых слоёв.

Второй тип углеродных нитей может быть получен при разложении фракции углеводородов C₂-C₄, при небольшой концентрации метана в реакционном потоке, а также с добавлением водорода в состав реакционной смеси. И наконец, третья разновидность УНВ по своей структуре занимает промежуточное положение между первым и вторым типами УНВ.

Одной из причин возникновения дефектных углеродных нитей перистой структуры служит протекание реакции газификации углерода с образованием метана. Найдено, что степень неупорядоченности находится в корреляции с

движущей силой реакции газификации углерода (Δ), определяемой как степень отклонения данной реакции от равновесных условий. Значение параметра Δ зависит от температуры и соотношения концентраций CH_4 и H_2 в реакционной зоне. Добавление метана в реакционный поток приводит к уменьшению величины Δ (вплоть до полного подавления реакции), в то время как влияние водорода имеет строго противоположный характер.

Анализ результатов позволил сформулировать рекомендации по выбору условий получения структурированных (*коаксиально-конические, стопчатые*) и дефектных углеродных нитей с высокой удельной поверхностью (*перистые*), с использованием Ni- и Ni-Cu-катализаторов и доступного углеводородного сырья. Условия получения УНВ разного типа приведены на схеме (рисунок 3.11).

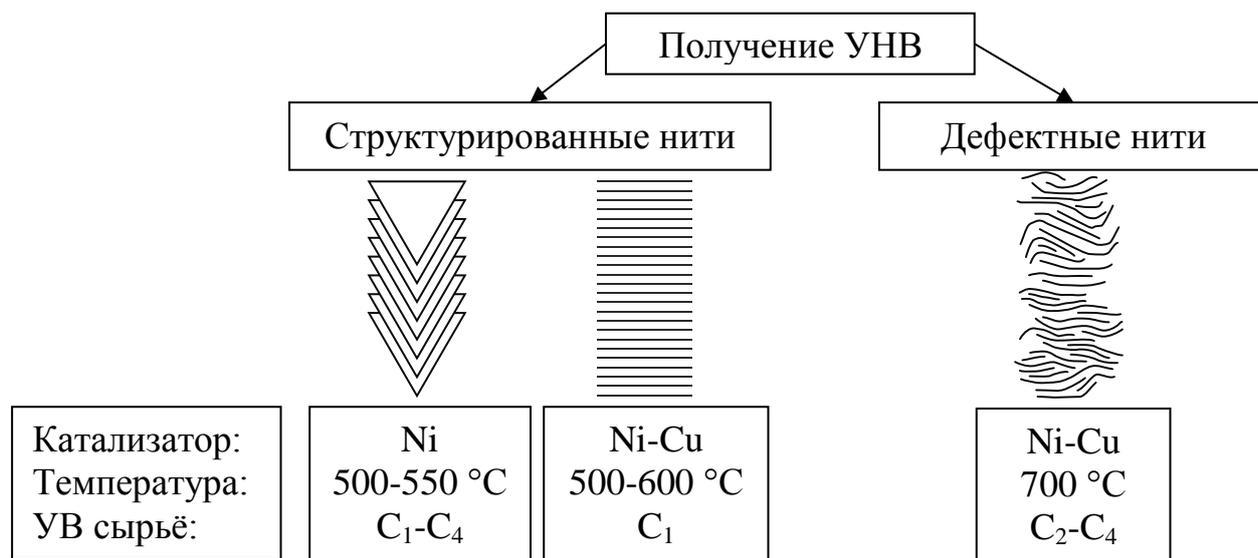


Рисунок 3.11 – Схема получения УНВ заданного структурного типа

Обозначенные условия были использованы для укрупнённой наработки УНВ заданной структуры на установке с вращающимся реактором, с целью изучения их модифицирующего действия в составе композиционных материалов на основе полимеров, смазок и цементного камня (Глава 6).

Результаты, представленные в разделе 3.3, опубликованы в совместных статьях [20, 134, 383, 390, 391] и главе монографии [392].

3.3. Закономерности каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ

3.3.1. Проблема и способы переработки хлорорганических соединений

Хлорорганические соединения, включая хлорзамещённые углеводороды, известны как вредные загрязнители, широко распространённые в атмосфере, сточных водах и загрязнённых почвах. Хлорзамещённые углеводороды широко используются в производстве хладагентов, гербицидов, красителей, средств защиты древесины, регуляторов роста растений, красителей, пестицидов, теплоносителей и диэлектрических жидкостей в трансформаторах [393-396]. Такие соединения опасны для здоровья человека вследствие высокой канцерогенной, мутагенной и тератогенной активности [397]. Накопление хлорорганических отходов (ХОО) при производстве некоторых промышленно важных продуктов (трихлорэтилен, перхлорэтилен, хлорзамещённые метаны и т.д.) вызывает серьёзные экологические проблемы. Например, промышленное получение мономера винилхлорида (ВХ) методом пиролиза 1,2-дихлорэтана (1,2-ДХЭ) сопряжено с накоплением значительного количества ХОО, содержащих 1,2-ДХЭ как основной компонент [114]. В настоящее время следы 1,2-ДХЭ обнаруживаются в пробах окружающего воздуха, а также в земле и питьевой воде [112].

Существует множество различных методов, используемых для переработки хлорорганических соединений, среди которых высокотемпературное термическое сжигание, каталитическое сжигание, электрохимическое восстановление и радиолиз, термическое и каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) и т.д. Каталитическое ГДХ по-прежнему вызывает большой интерес благодаря сравнительно мягким условиям процесса, возможности регулировать селективность по отношению к желаемым продуктам, а также отсутствию токсичных побочных продуктов, таких как фосген и диоксины [111, 398]. Как правило, каталитическое ГДХ ведёт к полному дехлорированию хлоруглеводородов и отходов, что позволяет вернуть образующиеся олефины и

хлороводород в производственный цикл, либо использовать полученную смесь углеводородов в качестве топлива [111].

Нанесённые благородные металлы (Pt, Pd, Rh и Ru) и их сплавы признаны в качестве наиболее эффективных катализаторов ГДХ вследствие их высокой реакционной способности в целевой реакции и хорошей устойчивости к дезактивации, вызванной хлорированием [394, 395, 398-404]. Однако высокие цены и ограниченная доступность драгметаллов делают их промышленное применение нецелесообразным. В настоящее время большое внимание уделяется более распространённым и доступным металлам, таким как Ni и Fe. Катализаторы на основе никеля, нанесённые на различные подложки (оксиды металлов, углерод, оксид графена и т.д.) в последние десятилетия интенсивно изучаются в реакции каталитического ГДХ различных хлорорганических реагентов [399, 405-410]. Одной из основных проблем на пути практического внедрения Ni-катализаторов для процесса ГДХ является их склонность к дезактивации. Основными причинами дезактивации катализатора считаются два фактора:

1. Блокировка активной поверхности металла вследствие отложения кокса;
2. Химическая модификация катализатора, связанная с образованием хлоридов в результате взаимодействия с HCl. Приводит к превращению активного металла в неактивную хлоридную форму [401, 406].

С целью улучшения каталитических свойств и стабильности никелевые катализаторы часто модифицируют добавлением Pd [403, 411, 412], Fe [413-415], Mo [399, 400, 416], Cu [417, 418] и т.д.

С другой стороны, Ni и его сплавы широко используются в качестве катализаторов для синтеза углеродных наноматериалов (УНМ) методом КП [419]. Известно, что каталитический пиролиз также эффективен для переработки различных хлорзамещённых углеводородов [19, 73, 79]. Также установлено, что никель является наиболее производительным и стабильным среди других металлов подгруппы железа (Fe, Co и Ni), которые обычно используются в составе катализаторов пиролиза [377]. КП хлорорганических соединений происходит в соответствии с механизмом «карбидного цикла», известным для

разложения незамещённых углеводов [420]. Как будет показано, процесс КП хлорзамещённых углеводов и их смесей приводит к образованию нитевидного углеродного материала с уникальными структурными особенностями и высокими текстурными свойствами. Таким образом, одна и та же каталитическая система на основе никеля может быть активной в процессах ГДХ и каталитического пиролиза, оба из которых представляют большой интерес с точки зрения дальнейшего развития технологий промышленного дехлорирования для защиты окружающей среды.

Настоящий раздел исследования посвящён изучению взаимосвязи между двумя «смежными» процессами дехлорирования: каталитическим ГДХ (превращением в углеводороды) и каталитическим пиролизом (разложением с образованием УНМ). Оба метода весьма эффективны с точки зрения обезвреживания хлорорганических отходов с образованием ценных продуктов. Для обоих маршрутов можно использовать один и тот же нанесённый катализатор на основе никеля. В качестве модельных соединений были выбраны 1,2-дихлорэтан (1,2-ДХЭ), хлороформ (ХФ) и хлорбензол (ХБ), поскольку все они являются продуктами промышленного синтеза и содержатся в составе ХОО. Влияние условий реакции (температуры и концентрации водорода в составе реакционной смеси) на селективность катализатора $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ изучено для каждого реагента. Полученные результаты позволили определить основные параметры и конкретные условия для реализации того или иного пути реакции.

3.3.2. Процесс восстановления оксидного предшественника $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$

Образец $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ (оксидная форма катализатора, содержащая 90 масс.% Ni) готовили путём совместного осаждения нитратов никеля и алюминия. Перед началом реакции требуется активация катализатора посредством восстановления (перевод в металлическое состояние). С целью нахождения оптимальных условий активации $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ образец исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в среде водорода. Полученные ТГА- и ДТГ-профили представлены на рисунке 3.12А.

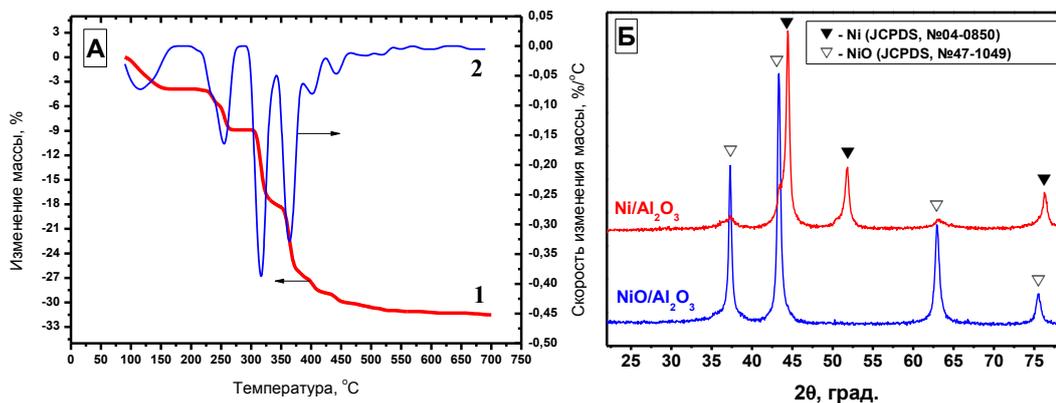


Рисунок 3.12 – Данные ТГА в атмосфере водорода для восстановления оксидного предшественника 90%NiO-Al₂O₃ (А) и дифрактограммы для исходного и восстановленного образца катализатора (Б)

Как следует из ТГА-профиля, потеря массы представлена четырьмя основными пиками в области 120, 255, 320 и 365 °С (рисунок 3.12А). Первый низкотемпературный эффект (~120 °С) вызван десорбцией влаги. Второй пик при 255 °С может быть связан с восстановлением высокодисперсных частиц оксида никеля размером около 5 нм [421]. Самая высокая скорость потери массы зафиксирована при 320 °С, что соответствует восстановлению дисперсных частиц NiO с высокой удельной поверхностью (более 150 м²/г) [421-423]. Появление следующего пика в области 365 °С можно объяснить восстановлением более крупных частиц оксида никеля (около 40 нм), взаимодействующих с оксидом алюминия [421]. Небольшой пик потери массы в области 400 °С характерен для наиболее крупных частиц NiO на поверхности Al₂O₃ [423]. Отметим, что процесс восстановления образца 90%NiO-Al₂O₃ почти полностью завершится при температуре 500 °С, при этом общая потеря массы образца составляет 32%.

Фазовый состав образцов до и после ТГА-исследования изучали методом РФА. Как следует из дифрактограмм (рисунок 3.12Б), восстановление NiO приводит к появлению дисперсных частиц никеля в металлическом состоянии. С учётом полученных данных, все образцы в дальнейшем подвергали активации в потоке H₂ при 500°С в течение 30 мин. Восстановленный катализатор содержал Al₂O₃ (10 масс.%) и никель (90 масс.%) в виде дисперсных металлических частиц.

3.3.3. Термодинамический анализ реакции хлорида никеля с водородом

В результате ГДХ хлорзамещённых углеводородов образуется хлористый водород, взаимодействующий с металлическим никелем, что может приводить к образованию фазы хлорида никеля, особенно в условиях недостатка водорода. Это явление часто служит основной причиной дезактивации катализаторов дехлорирования. Слой NiCl_2 , образующийся на поверхности металла, блокирует доступ газофазных реагентов к активным центрам катализатора, ответственным за целевую реакцию. Процесс дезактивации никелевого катализатора чувствителен к двум основным факторам: температуре и концентрации водорода (парциальному давлению) в реакционной смеси. Проведённый термодинамический расчёт позволил обосновать выбор условий, в которых никель должен быть устойчив к химической коррозии под действием HCl . Реакция хлорида никеля с водородом является обратимой:



Расчёт выполнен в приближении, что теплоёмкость веществ (C_p°) не изменяется с температурой. Результаты представлены на рисунке 3.13 в виде температурной зависимости константы равновесия реакции (3.6).

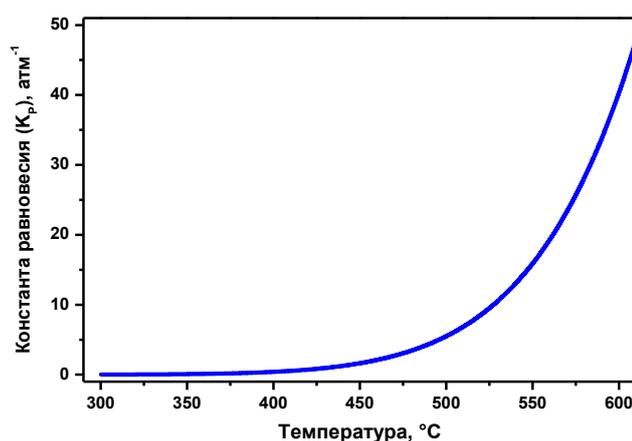


Рисунок 3.13 – Температурная зависимость константы равновесия для обратимой реакции $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$. Термодинамический расчёт

Как следует из представленных данных, значение константы равновесия (K_p) превышает 1 атм^{-1} при температуре выше 450°C . Таким образом, при $T > 450^\circ\text{C}$ хлорид никеля должен подвергаться восстановлению с образованием

металла, что означает возможность стабилизации работы катализатора. Данный теоретический результат нашёл экспериментальное подтверждение при исследовании процесса разложения 1,2-ДХЭ на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах. Следует отметить, что среди перечисленных металлов Ni имеет наименьшую склонность к хлорированию, что позволяет использовать никелевые катализаторы в реакциях дехлорирования в более широком температурном диапазоне [108]. При этом процесс хлорирования никеля при $T < 450^\circ\text{C}$, ведущий к дезактивации, может быть подавлен посредством добавления избытка водорода в реакционную смесь, что повлечёт за собой смену маршрута реакции (переход в режим ГДХ).

3.3.4. Гидродехлорирование $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

Рассмотрим процесс ГДХ 1,2-ДХЭ на катализаторе Ni-Al₂O₃ при соотношении $[\text{H}_2]:[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2] = 10:1$ в диапазоне температур 350-650 °С. Данные по конверсии 1,2-ДХЭ и селективности приведены в таблице 3.5. Диаграмма распределения продуктов реакции представлена на рисунке 3.14.

Таблица 3.5 – Каталитические свойства Ni-Al₂O₃ в процессе газофазного ГДХ 1,2-ДХЭ при различных температурах. $[\text{H}_2]:[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2] = 10:1$

Температура, °С	Конверсия 1,2-ДХЭ, %	Селективность, %		
		Углерод	СН ₄	С ₂ Н ₄ + С ₂ Н ₆
400	98.0	0	8.1	91.9
500	99.6	0.5	47.3	52.2
600	99.4	5.0	76.1	18.9

Как видно, этан и этилен являются основными продуктами процесса ГДХ в диапазоне 350-400 °С, при этом селективность по отношению к С₂ углеводородам (С₂Н₄ + С₂Н₆) резко снижается при повышении температуры (таблица 3.5). Очевидно, что в условиях большого избытка Н₂ скорость реакции гидрирования этилена с образованием этана резко возрастает с температурой. Таким образом, металлический никель проявляет каталитическую активность в обеих реакциях:

гидродеchlorирования 1,2-ДХЭ и гидрирования этилена с образованием этана [424, 425].

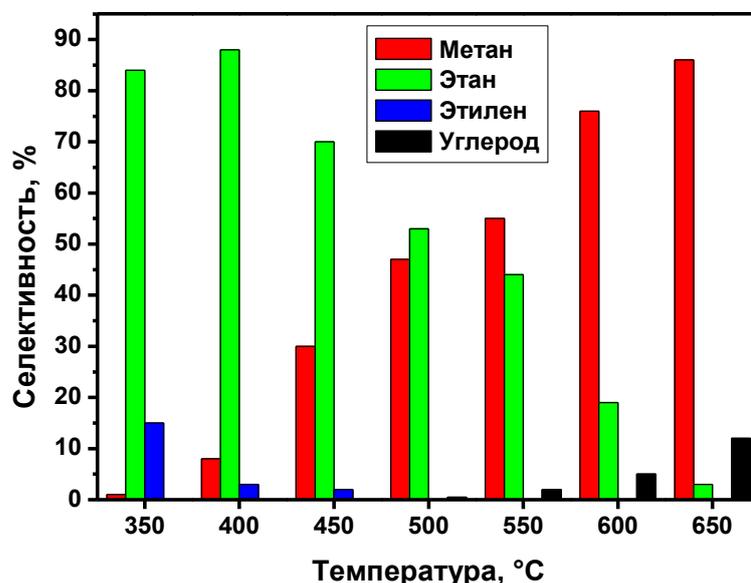


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость селективности по отношению к продуктам реакции гидродеchlorирования 1,2-ДХЭ на катализаторе Ni-Al₂O₃.

Молярное соотношение [H₂]: [C₂H₄Cl₂] = 10:1; время контакта τ = 0.3 с

Следует отметить, что с повышением температуры реакции селективность по метану заметно возрастает: с 1% при 350°C до 86% при 650°C (рисунок 3.14). В этом случае наблюдается значительное накопление углеродных отложений на катализаторе при 550 °C. Селективность по углеродному продукту также растёт с температурой, достигая 11% при 650 °C. Образование углерода объясняется разложением 1,2-ДХЭ в соответствии с механизмом карбидного цикла [18, 420].

Переработка 1,2-ДХЭ с получением этилена в качестве основного продукта представляется перспективным направлением. В ряде исследований Cu и Au дополнительно вводились в состав никелевого катализатора для улучшения его селективности по отношению к этилену. В данной работе изучена возможность повышения выхода C₂H₄ в гидродеchlorировании 1,2-ДХЭ при 350 °C и различной концентрации H₂ в реакционной смеси (25-90 об.%). Из рисунка 3.15 следует, что при минимальном соотношении концентраций [H₂]/[C₂H₄Cl₂] = 3/1 селективность по этилену достигает 96%. Дальнейшее снижение содержания водорода в

реакционной смеси приводило к дезактивации катализатора вследствие образования фазы хлорида никеля.

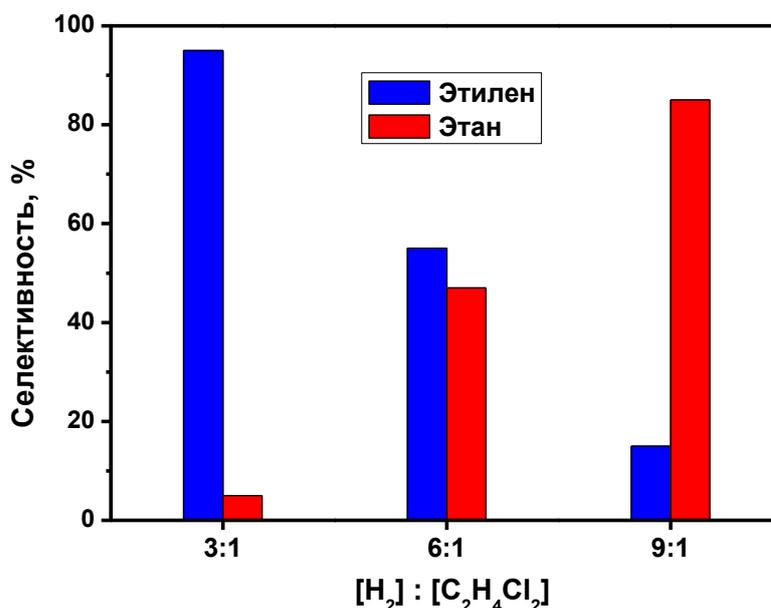


Рисунок 3.15 – Влияние избытка H₂ на селективность катализатора Ni-Al₂O₃ по этилену и этану. Реакционные условия: гидродеchlorирование 1,2-ДХЭ, 350 °С, время контакта $\tau = 0.4$ с

Описанные результаты получены при времени контакта $\tau = 0.4$ с. Экспериментально установлено, что данное значение τ близко к оптимальному: как увеличение, так и уменьшение времени контакта приводило к снижению выхода этилена. Степень превращения 1,2-ДХЭ в этих условиях составила 90%. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, описанными для аналогичных условий процесса [111].

Зависимость селективности по углероду и углеводородам от концентрации H₂ в реакционной смеси H₂/C₂H₄Cl₂ представлена на рисунке 3.16. Процесс изучали при температуре 500 °С. Можно видеть, что даже в отсутствии водорода в реакционной смеси не удаётся достичь 100%-ной селективности по углеродному продукту. Данный факт можно объяснить «внутримолекулярным» избытком водорода в молекуле C₂H₄Cl₂ ($\alpha = 2$): освобождающийся водород может принимать участие в реакции газификации углерода с образованием метана.

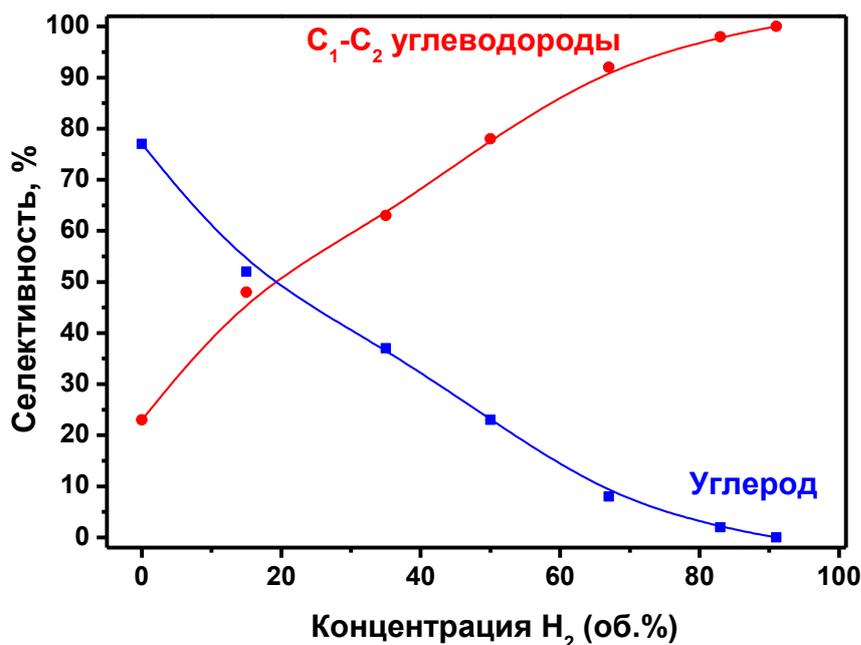


Рисунок 3.16 – Влияние концентрации водорода в реакционной смеси $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ на селективность катализатора $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ по углероду и углеводородам $\text{C}_1\text{-C}_2$.
 $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$.

Для концентрации H_2 в диапазоне 10-30 об.% можно предположить существование переходной области, где вклад обоих механизмов сопоставим. При увеличении содержания H_2 до 80 об.% и выше механизм «карбидного цикла» подавляется, и конверсия 1,2-ДХЭ протекает в основном по пути образования углеводородов.

3.3.5. Гидродехлорирование CHCl_3

Процесс дехлорирования CHCl_3 на катализаторе $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ при различных концентрациях водорода в реакционной смеси является ещё одним примером, иллюстрирующим взаимосвязь между двумя маршрутами. В продуктах дехлорирования CHCl_3 обнаружены два основных углеродсодержащих компонента: графитоподобный углерод и CH_4 . Следует отметить, что конверсия CHCl_3 во всех случаях превышала 98%.

Результаты экспериментов по дехлорированию CHCl_3 представлены на рисунке 3.17. Для хлороформа (CHCl_3) значение атомного отношения $[\text{H}]:[\text{Cl}]$ (α) составляет 1:3, тогда как для эквимольной смеси с водородом ($[\text{H}_2]:[\text{CHCl}_3] = 1:1$) значение $\alpha = 1$ (3:3). Видно, что при $\alpha \leq 2$ селективность как по углероду, так

и по метану близка к нулю. Этот диапазон значений α соответствует области дезактивации катализатора, происходящей в результате хлорирования никеля. Следовательно, для эффективного разложения хлорзамещённых углеводородов на Ni-содержащем катализаторе необходимо соблюдать условие: $\alpha \geq 2$. Полученный результат полностью согласуется с экспериментальными данными по разложению $C_2H_4Cl_2$ в атмосфере аргона ($\alpha = 2$).

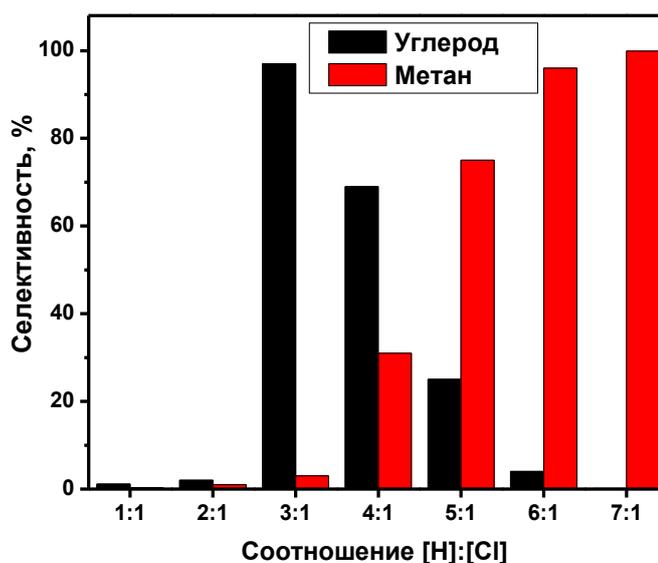


Рисунок 3.17 – Зависимость селективности реакции от молярного соотношения [H]:[Cl] (α) в составе реакционной смеси $[CHCl_3+H_2]$. Ni-Al₂O₃, T = 500 °C

В диапазоне значений $\alpha = 2-3$ основным продуктом реакции являлся углеродный наноматериал, что указывает на преобладание МКЦ. При увеличении α до 5 происходит быстрый переход от механизма карбидного цикла к маршруту ГДХ, о чём свидетельствует резкое повышение селективности по метану. Дальнейшее увеличение содержания H₂ в реакционной смеси приводит к подавлению процесса осаждения углерода и абсолютному доминированию ГДХ. Следует отметить, что маршрут МКЦ реализуется в узком диапазоне концентраций водорода, за пределами которого происходит либо дезактивация катализатора, либо переход к механизму ГДХ.

3.3.6. Гидродехлорирование C_6H_5Cl

В данном разделе представлены результаты экспериментов по переработке хлорбензола на катализаторе Ni- Al_2O_3 при 350 и 500 °С и различном содержании водорода в смеси Ar/ H_2 / C_6H_5Cl . Результаты даны в таблице 3.6 и на рисунке 3.18.

Как следует из таблицы 3.6, при 500 °С и эквимолярном соотношении $[H_2]:[ХБ] = 1$ процесс дехлорирования ХБ приводит к образованию углерода в качестве основного продукта. Таким образом, в этих условиях разложение ХБ по МКЦ полностью преобладает. Также видно, что селективность по бензолу, близкая к 100%, может быть достигнута при 350 °С и эквимолярном соотношении H_2 и ХБ в разбавленной реакционной смеси. В этом случае конверсия ХБ снижалась до 88%. Полная замена инертного газа на водород в реакционной смеси при 350 °С привела к увеличению конверсии ХБ до 100% с почти количественным выходом бензола (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Каталитические свойства Ni- Al_2O_3 в реакции ГДХ хлорбензола (ХБ) при различных температурах и концентрациях водорода

Состав смеси (об. ч.)			Температура, °С	Конверсия ХБ, %	Селективность, %		
Ar	H_2	C_6H_5Cl			C	CH_4	C_6H_6
8	1	1	500	96	88.5	8.5	3.0
8	1	1	350	88	0	следы	~100
0	9	1	350	100	0	0.2	99.8

Зависимость селективности дехлорирования ХБ от концентрации H_2 показана на рисунке 3.18. Реакцию проводили при температуре 500 °С. Видно, что в случае разложения ХБ без добавления водорода селективность по углероду составляет 90%. С увеличением содержания водорода в реакционной смеси селективность по углероду резко снижается. Как и в предыдущих случаях, селективность по метану имеет тенденцию к увеличению с ростом концентрации H_2 вследствие ускорения процесса газификации углерода. Интересная особенность реакции состоит в том, что зависимость селективности по бензолу от концентрации H_2 проходит через максимум (рисунок 3.18). Такое поведение

характерно для промежуточных продуктов в цепочке последовательных превращений [426, 427]. По-видимому, на первой стадии происходит образование бензола в результате ГДХ хлорбензола, после чего уже идёт разложение бензола на никеле с образованием УНМ.

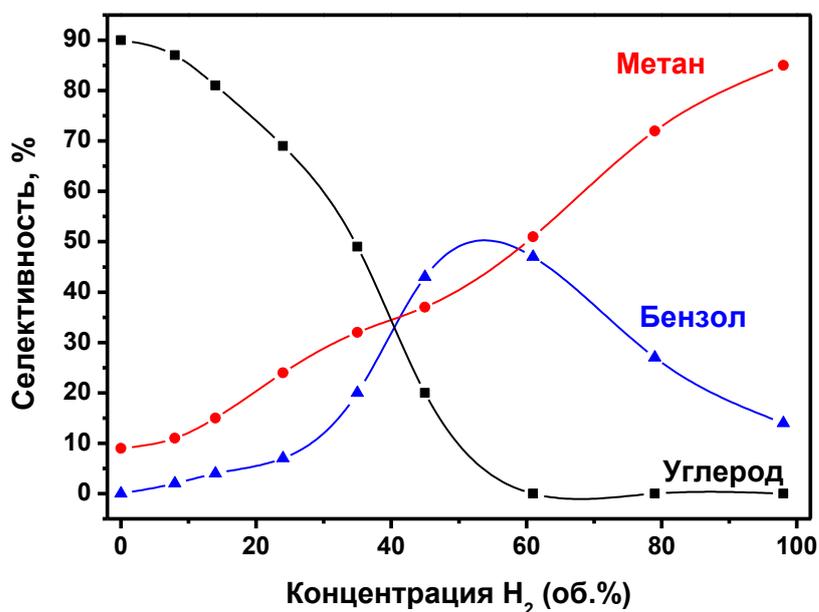


Рисунок 3.18 – Влияние объёмной доли водорода в реакционной смеси H_2/C_6H_5Cl на селективность по углероду, бензолу и метану. $Ni-Al_2O_3$, $T = 500\text{ }^\circ C$

3.3.7. Структура и морфология углеродных отложений

Как правило, углеродный продукт, получаемый в результате каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводородов, характеризуется «перистой» морфологией, на что указывает рыхлая, неупорядоченная структура УНВ. Как считается в литературе, формирование дефектных углеродных нитей обусловлено присутствием хлора в реакционной системе [19, 73, 428]. Данный аспект будет подробно рассмотрен в Главе 5.

Морфология и структура углеродных отложений, образующихся в результате разложения хлорзамещённых углеводородов на катализаторе $Ni-Al_2O_3$, сопоставлена на рисунках 3.19-3.21. Видно, что морфология УНМ в основном представлена длинными и переплетёнными нитями. Диаметр нитей определяется

размером активных частиц никеля. Один из таких активных кристаллов Ni показан стрелкой на рисунке 3.19Б.

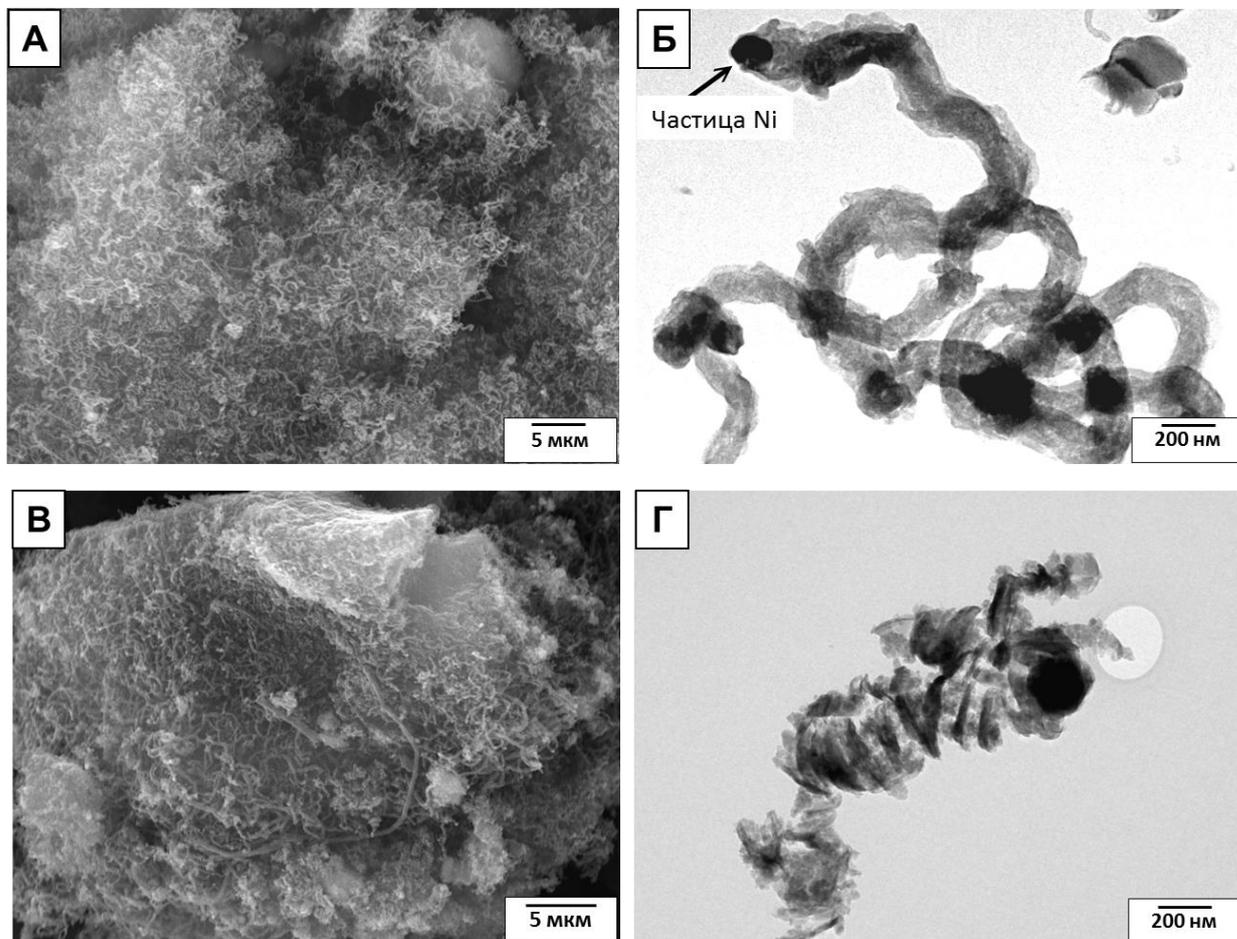


Рисунок 3.19 – Снимки СЭМ (А, В) и ПЭМ (Б, Г) углеродного продукта, полученного в результате разложения $C_2H_4Cl_2$ на $Ni-Al_2O_3$ при $550\text{ }^\circ C$:
(А, Б) без добавления H_2 ; (В, Г) в присутствии H_2 (40 об.%)

Из снимков на рисунках 3.19Б,Г и 3.21А видно, что активные частицы расположены на концах растущих углеродных нитей. Таким образом, в данном случае система $Ni-Al_2O_3$ ведёт себя как классический катализатор процесса газофазного осаждения углерода, превращая хлорзамещённые углеводороды в углеродный наноматериал [73, 377].

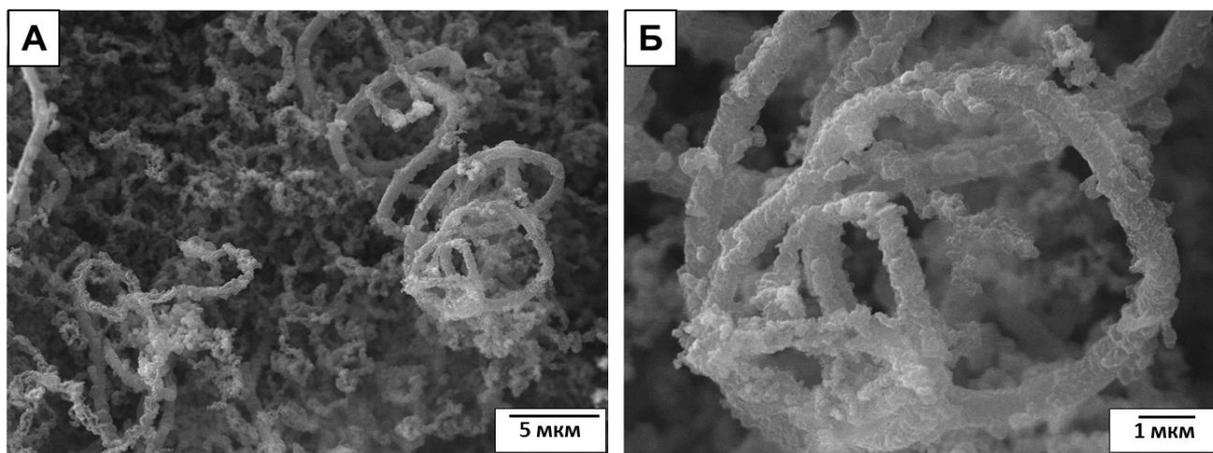


Рисунок 3.20 – Снимки СЭМ углеродных нановолокон, образовавшихся на катализаторе Ni-Al₂O₃ в результате разложения CHCl₃ (T = 550 °C) в присутствии H₂ (40 об.%), при различных увеличениях: (А) ×1000; (Б) ×5000

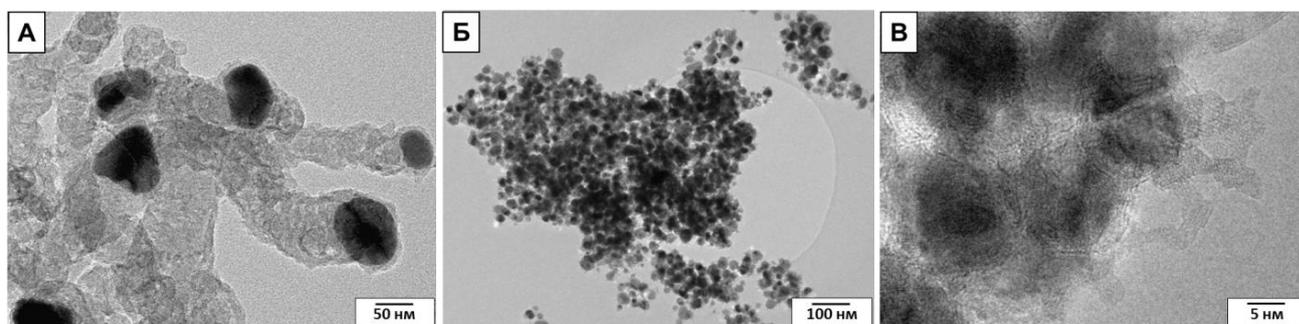


Рисунок 3.21 – Снимки ПЭМ углеродных отложений, полученных на катализаторе Ni-Al₂O₃ в ходе дехлорирования C₆H₅Cl при 550 °C: (А) без добавления H₂; (Б), (В) в присутствии избытка H₂ (50 об.%)

Сравнение снимков ПЭМ, приведённых на рисунке 3.19Б,Г, позволяет сделать вывод о влиянии водорода в составе реакционной смеси Ar/C₂H₄Cl₂ на структуру УНВ. Видно (рисунок 3.19Г), что вторичная структура углеродной нити, образовавшейся в присутствии H₂, имеет дискретное, «мозаичное» строение [73]. В то же время, добавление избытка водорода в реакционную смесь Ar/C₆H₅Cl приводит к практически полному подавлению процесса отложения углерода (рисунок 3.21Б,В).

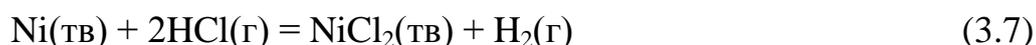
Рассмотрим основные реакции, которые могут происходить в ходе дехлорирования 1,2-ДХЭ на никелевом катализаторе. В зависимости от условий

процесса (температуры и соотношения H_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ в реакционной смеси) возможна реализация одного из трёх маршрутов:

1. Образование фазы хлорида никеля (*деактивация катализатора*);
2. *Гидродехлорирование* с получением смеси углеводородов;
3. *Каталитический пиролиз* с образованием углеродного продукта.

Маршрут (1): Деактивация катализатора в результате хлорирования

В ходе контакта дисперсного никеля с хлорорганическими соединениями может происходить деактивация вследствие химической модификации хлором:



Направление протекания данного процесса определяется отношением произведения реакции (Π) и константы равновесия (K_p):

$$\Pi = \frac{p(\text{H}_2)}{p^2(\text{HCl})} [\text{атм}^{-1}], \quad (3.8)$$

где $p(\text{H}_2)$ и $p(\text{HCl})$ – парциальное давление H_2 и HCl , соответственно.

$$K_p = \frac{\rho(\text{H}_2)}{\rho^2(\text{HCl})} = e^{-\Delta G_T^\circ/RT} [\text{атм}^{-1}], \quad (3.9)$$

где $\rho(\text{H}_2)$ и $\rho(\text{HCl})$ – парциальное равновесное давление H_2 и HCl , соответственно; ΔG° – изменение энергии Гиббса реакции.

Произведение реакции Π необходимо сравнить со значением константы равновесия (K_p). В равновесии значения Π и K_p одинаковы: $\Pi = K_p$. Неравенство $\Pi < K_p$ означает тенденцию к образованию NiCl_2 . Хлорирование никеля приводит к блокировке поверхности частиц и деактивации катализатора.

Добавление H_2 в реакционную смесь ведёт к росту значения Π , обеспечивая тем самым условие: $\Pi < K_p$, что означает преобладание реакции восстановления NiCl_2 до металлического никеля.

Маршрут (2): Каталитическое гидродехлорирование

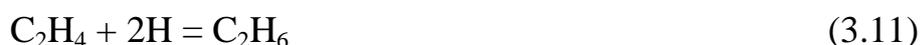
Данный режим реализуется при температурах ниже 400°C и требует присутствия водорода в реакционной смеси. Как известно, реакция дехлорирования может протекать по двум различным путям [429]. Первый

вариант представляет собой процесс гидродехлорирования, приводящий к образованию насыщенных углеводородов (этана). Второй путь реакции известен как «отрыв хлора с помощью водорода» и преимущественно приводит к получению ненасыщенных углеводородов (этилена). Существование двух путей реакции ГДХ подтверждено исследованиями кинетики дехлорирования 1,2-ДХЭ в присутствии H_2 на катализаторе Pd-Ag/SiO₂ [430, 431].

М. Флид и соавторы предложили механизм гидродехлорирования 1,2-ДХЭ в присутствии нанесённого Ni-катализатора [111], где на первой стадии происходит замена связей C-Cl на связи C-H с образованием этилена:



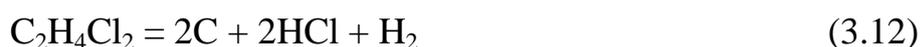
Протекание реакции (3.10) подразумевает одновременное расщепление обеих связей C-Cl в результате взаимодействия молекулы $C_2H_4Cl_2$ с одной молекулой H_2 . Также возможен последующий процесс гидрирования этилена до этана, катализируемый тем же самым металлическим никелем [426]:



Таким образом, этилен появляется в качестве промежуточного продукта в ходе дехлорирования 1,2-ДХЭ по механизму ГДХ. Следовательно, должны существовать оптимальные условия реакции для достижения максимального выхода этилена. Этилен, получаемый в результате каталитической переработки отходов, может быть использован вместе с HCl в качестве реагента в промышленном синтезе 1,2-ДХЭ методом оксихлорирования [111].

Маршрут (3): Каталитический пиролиз по МКЦ

Механизм «карбидного цикла», предложенный Буяновым Р. А., лежит в основе каталитического пиролиза углеводородов с образованием нитевидных углеродных структур [18]. Углеродный продукт, получаемый в результате разложения хлорзамещённых углеводородов, назван «перистым углеродом» в силу особенностей его морфологии [73, 377]. Брутто-реакцию каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ на Ni-катализаторе можно записать следующим образом:



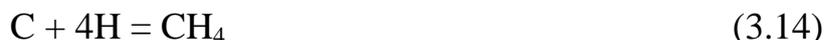
Согласно механизму карбидного цикла, реакция (3.12) протекает через образование нестабильного карбида никеля $[\text{Ni}_3\text{C}]$, дальнейшее разложение которого в конечном итоге приводит к образованию зародышей графитоподобной фазы и росту углеродных нитей [18]:



Следует отметить, что превращение Ni в карбид $[\text{Ni}_3\text{C}]$ экспериментально наблюдалось в ходе ГДХ CHClF_2 и CCl_2F_2 [73, 403, 408, 409]. Так, присутствие гексагональной фазы Ni_3C установлено в составе образцов катализаторов Ni/C после реакции гидродеchlorирования 1,2-ДХЭ и CCl_2F_2 [409]. Аналогичное наблюдение описано в статье Morato и соавторов для Ni-Al катализаторов, нанесённых на активированный уголь и изученных в реакции ГДХ CHClF_2 и CCl_2F_2 при 250-290 °C [408].

Ранее сообщалось, что углеродный продукт, полученный в результате КП хлорэтана на нанесённых Ni-катализаторах при 400-800 °C, представлен неравномерно упакованными и фрагментированными нитями, похожими на бамбук, и сегментированными волокнами с большим количеством дефектов [73]. Предполагается, что наличие хлора в реакционной системе вызывает флуктуации в характере переноса атомов углерода к местам формирования углеродных нитей, что в конечном итоге приводит к образованию неупорядоченной структуры [428].

Избыток водорода в реакционной смеси в значительной степени влияет на структуру получаемых углеродных нитей. Добавление водорода приводит к ускорению процесса газификации углерода в соответствии с уравнением:



Реакция (3.14) также катализируется металлическим никелем, активным в образовании атомарных форм водорода путём диссоциации молекул H_2 . Это явление объясняет присутствие CH_4 в составе газофазных продуктов разложения 1,2-ДХЭ при 400°C и выше (рисунки 3.14 и 3.16). Как уже упоминалось в разделе 3.2, газификация углеродного продукта оказывает значительное влияние на его структуру и текстурные характеристики. Вследствие большой степени

разупорядочения полученные углеродные наноматериалы обладают высокой удельной поверхностью и пористостью (до $400 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.7 \text{ см}^3/\text{г}$). Такие текстурные свойства делают этот вид УНВ очень перспективным материалом для различных областей применения, включая хранение водорода, литий-ионные аккумуляторы, упрочнение бетона, модификацию масел и т.д. [247, 296, 324, 432].

3.3.8. Заключение

На основании полученных результатов можно предложить три основных фактора, определяющих направление взаимодействия хлоруглеводородов с Ni-содержащим катализатором:

- Температура реакции;
- Концентрация водорода в реакционной смеси;
- Внутримолекулярное соотношение $\alpha = [\text{H}]:[\text{Cl}]$ для молекулы реагента.

Показано, что в составе катализатора Ni-Al₂O₃ (90 масс.% Ni) дисперсные частицы никеля способны осуществлять процесс газофазного дехлорирования (1,2-ДХЭ, ХФ и ХБ) в двух принципиально различных режимах:

1. *Режим каталитического гидродехлорирования.* Результатом ГДХ является замена связей С-Cl на С-Н или С-С в молекуле хлорзамещённых углеводородов. Данный маршрут характеризуется высокой селективностью по углеводородам (включая олефины) и преобладает при низких и умеренных температурах, в условиях значительного избытка водорода в реакционной смеси.

2. *Режим каталитического пиролиза.* В основе маршрута лежит механизм карбидного цикла. Полное разрушение всех связей в молекуле хлорзамещённых углеводородов приводит к образованию углеродного наноматериала в качестве основного продукта. Данный маршрут осуществляется при высоких температурах (выше $450 \text{ }^\circ\text{C}$) без добавления водорода (для хлорзамещённых углеводородов с внутримолекулярным соотношением $\alpha > 1$). Появление водорода в реакционной смеси (или продуктах реакции) приводит к частичной газификации осаждённого углерода с образованием метана.

Следует также упомянуть третий вариант взаимодействия катализатора с реакционной смесью. Данная стехиометрическая реакция некаталитического

характера приводит к образованию хлорида никеля. Условия для протекания этой реакции определяются значением произведения реакции $\Pi = p(\text{H}_2)/p^2(\text{HCl})$. В случае когда $\Pi < K_p$, происходит процесс объёмного хлорирования никеля. Химическая модификация металлической поверхности хлором нежелательна, так как ведёт к дезактивации катализатора.

Вклад каждого маршрута в общий процесс в конечном итоге определяет состав продуктов реакции и скорость накопления углерода. Представление о характере реакций и механизме переработки хлорорганических отходов позволит регулировать селективность в отношении желаемых продуктов и определять оптимальные параметры для переработки хлорорганических отходов различного состава. Способ ГДХ может быть рекомендован для переработки отдельных хлорзамещённых углеводородов с получением соответствующих насыщенных углеводородов и олефинов. Режим КП подходит для случая утилизации многокомпонентных отходов, состоящих из смеси различных хлоруглеводородов. В результате каталитического пиролиза отходов образуется нитевидный углеродный продукт с развитой поверхностью, который может быть использован в качестве адсорбента, носителя катализатора или компонента в составе композиционных материалов.

Результаты, представленные в разделе 3.3, опубликованы в совместных статьях [433, 434] и главе монографии [6].

3.4. Выводы

Подводя итоги проведенному исследованию, можно заключить следующее:

1. Проведена серия экспериментов по разложению модельных смесей углеводородов $[\text{C}_1 + \text{C}_2\text{-C}_4/\text{H}_2]$ в горизонтальном реакторе с дискретной загрузкой катализатора (Ni-Cu- Al_2O_3) и промежуточным контролем состава реакционной смеси. Показано, что степень структурированности углеродных нитей и их текстурные свойства изменяются по мере увеличения конверсии углеводородов и роста концентрации водорода в реакционной смеси. В зависимости от состава реакционного газа, возможно образование *хорошо структурированных* и *турбостратных* углеродных нитей, а также УНВ *промежуточной* структуры.

2. Установлена корреляция степени дефектности и текстурных характеристик образующихся углеродных нановолокон с движущей силой реакции газификации углерода (Δ), определяемой как степень отклонения данной реакции от равновесия. Чем больше величина Δ , тем выше удельная поверхность углеродного продукта и степень дефектности УНВ. Вклад процесса газификации углерода может быть уменьшен путём добавления метана в реакционный газ, и наоборот, усилен за счёт введения водорода в реакционную смесь.

3. Изучен процесс каталитического газофазного дехлорирования 1,2-ДХЭ, ХФ и ХБ на катализаторе Ni-Al₂O₃ (90 масс.% Ni) в широком интервале температур и концентрации H₂ в реакционной смеси. Показано, что наряду с температурой реакции и C(H₂), характер взаимодействия катализатора с хлорзамещённым реагентом зависит от внутримолекулярного соотношения $\alpha = [\text{H}]:[\text{Cl}]$ для молекулы C_nH_nCl_k.

4. Показано существование трёх принципиально различных маршрутов взаимодействия хлорзамещённых углеводородов с катализатором:

А) *Дезактивация катализатора вследствие образования NiCl₂*. Возможность образования хлорида никеля по реакции $\text{Ni} + 2\text{HCl} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2$ определяется соотношением $\Pi < K_p$, где $\Pi = p(\text{H}_2)/p^2(\text{HCl})$ (Π – произведение реакции).

Б) *Каталитическое гидродехлорирование*. В результате ГДХ образуются насыщенные углеводороды и олефины. Данный маршрут преобладает при низких и умеренных температурах, в условиях избытка H₂ в реакционной смеси. Рекомендован для переработки индивидуальных хлоруглеводородов с получением соответствующих углеводородов и олефинов.

В) *Каталитическое разложение по механизму карбидного цикла*. Продуктом разложения хлоруглеводородов является углеродный материал волокнистой природы. Маршрут осуществляется при $T \geq 500^\circ\text{C}$, добавление водорода в реакционную смесь требуется для реагентов с $\alpha < 1$. Данный режим подходит для утилизации многокомпонентных хлорорганических отходов.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УГЛЕРОДНОЙ ЭРОЗИИ МАССИВНЫХ СПЛАВОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ХЛОРЗАМЕЩЁННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

4.1. Введение

Явление углеродной эрозии (углеродного распыления металлов) массивных металлов и сплавов, наблюдаемое в углеродсодержащей атмосфере при высокой температуре, активно исследуется в течение нескольких десятилетий [13, 210, 212, 213, 215, 217, 435-446]. На сегодняшний день в литературе накоплено много информации, посвящённой особенностям процесса УЭ, происходящего с массивными сплавами на основе железа [212, 436-443] и никеля [210, 443-445] в различных реакционных условиях. Процесс УЭ выступает в качестве основной причины, приводящей к разрушению материала реакторов, контактирующих с синтез-газом ($\text{CO} + \text{H}_2$), природным газом (CH_4), а также углеводородами C_{2+} [232, 447, 448].

Как будет далее показано, процесс УЭ может быть спровоцирован также в случае каталитического разложения хлоруглеводородов в присутствии массивных металлов/сплавов. Таким образом, список известных реакций, вызывающих углеродную эрозию, может быть дополнен ещё одним примером, в котором 1,2-ДХЭ представляет собой модельный хлорзамещённый углеводород:



В отличие от реакций восстановления CO или разложения метана, реакция (4.1) не имеет термодинамических ограничений и теоретически может осуществляться даже при комнатной температуре. Присутствие хлора в реакционной системе создаёт очень агрессивную среду, приводящую к быстрой химической коррозии и дезинтеграции массивных сплавов на основе никеля за очень короткое время [81, 233]. Обнаружено, что обработка массивного сплава Ni-Cr в реакционной смеси $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к его полному разрушению в течение нескольких часов, что значительно быстрее (на 1-2 порядка), по сравнению с использованием CO , CO_2 и CH_4 в смеси с

водородом. Предлагаемый подход может быть положен в основу способа каталитической переработки хлорзамещённых углеводородов и отходов на их основе [219, 233, 234].

Спонтанная дезинтеграция массивных сплавов на основе железа и никеля сопровождается появлением большого количества дисперсных металлических частиц. Как правило, образующиеся частицы далее выступают в роли активных центров, катализирующих рост углеродных структур [15, 223], нанотрубок [224, 227, 230] и нановолокон [124, 225, 226, 231-234, 447-451]. Подход, основанный на использовании УЭ, также позволяет получать различные гибридные металл-углеродные композиты [226, 227, 231, 447, 448].

Как показано в предыдущей главе, углеродный материал, получаемый в результате каталитического разложения хлорзамещённых углеводородов, характеризуется своеобразным структурным устройством и развитой поверхностью (до 400 м²/г) [124, 384, 450]. Таким образом, явление углеродной эрозии может быть целенаправленно использовано в качестве нового подхода для синтеза УНВ методом каталитического пиролиза хлоруглеводородов.

Настоящая глава посвящена исследованию процесса углеродной эрозии массивных никелевых сплавов, протекающего в ходе каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводородов и отходов на их основе. Предложена концепция самоорганизующегося катализатора (СОК), формирующегося в результате дезинтеграции массивных сплавов никеля в агрессивной реакционной среде. С применением метода ПЭМ, специально адаптированного под изучение макрообъектов (проволока), детально изучен начальный этап УЭ и предложена схема протекания процесса. Отдельное внимание уделено особенностям морфологии, структуры и текстуры полученного углеродного наноматериала.

4.2. Физико-химические аспекты углеродной эрозии массивных сплавов никеля при контакте с хлорзамещёнными углеводородами

Как правило, процесс углеродного распыления массивных металлов и сплавов протекает достаточно медленно, позволяя материалу промышленных реакторов работать продолжительное время до момента замены. Тем не менее,

полное разрушение массивных изделий в углеродсодержащей атмосфере – это лишь вопрос времени. Усилия многих учёных и инженеров направлены на создание новых составов и покрытий, позволяющих как можно сильнее замедлить нежелательный процесс УЭ и продлить тем самым срок службы металлических изделий [208, 444, 452]. Например, устойчивость нихрома к разрушению под действием УЭ объясняется наличием плотной оксидной плёнки Cr_2O_3 на его поверхности [212, 217, 453]. Как только защитное покрытие повреждается, углерод устремляется через открывшуюся «брешь» в объём сплава, вызывая его дальнейшее разрушение.

В данной работе был изучен другой важный аспект описанного явления. Исследования, напротив, были сосредоточены на поиске условий, в которых обеспечивается максимально быстрое развитие процесса УЭ, вплоть до полного разрушения массивного сплава. В результате этого система переходит в новое качество, представленное совокупностью дисперсных металлических частиц, закреплённых в структуре растущих углеродных нитей. В настоящем разделе обсуждено влияние температуры и концентрации водорода в реакционной смеси $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ на скорость УЭ массивных сплавов никеля, а также представлены данные ПЭМ (ЭДС) и ФМР-диагностики образцов после взаимодействия.

4.2.1. Кинетические закономерности протекания углеродной эрозии

Результаты кинетических исследований представлены на рисунке 4.1. Очевидно, что взаимодействие массивного сплава Ni-Cr (нихром, марка Н80Х20) с агрессивной реакционной средой характеризуется выраженным индукционным периодом (ИП). В случае неактивированной поверхности нихрома продолжительность ИП может достигать трёх часов. Следует отметить, что экспериментальная кривая для необработанного сплава Ni-Cr, представленная на рисунке 4.1, оказалась хорошо воспроизводимой в одних и тех же условиях реакции.

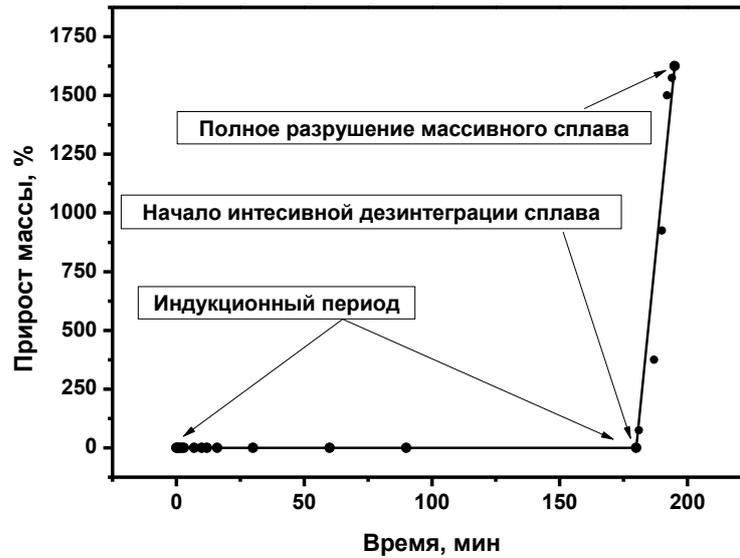


Рисунок 4.1 – Кинетика углеродной эрозии сплава Ni-Cr (нихром, Н80Х20), подвергнутого контакту с реакционной смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ при $550\text{ }^\circ C$

Резкое увеличение массы образца в конце индукционного периода соответствует началу интенсивной деградации сплава с образованием УНВ. Процесс разрушения проволоки продолжается вплоть до полной дезинтеграции массивного сплава Ni-Cr, что соответствует $\sim 1600\%$ прироста массы образца на кинетической кривой (рисунок 4.1). На данном этапе систему можно назвать «самоорганизующимся» или «самодиспергирующим» катализатором, получаемым путём углеродной эрозии.

Рисунок 4.2 иллюстрирует влияние хлора на скорость углеродной эрозии массивного сплава Ni-Cr. Следует отметить, что необработанная проволока нихрома оказалась неактивной в разложении чистого этана, о чём говорит отсутствие каких-либо изменений массы образца за 2 часа реакции (рисунок 4.2, кривая 3). Кривая 1 характеризует скорость накопления углеродного продукта в ходе разложения паров $C_2H_4Cl_2$ (7 об.%) на нихромовой проволоке, предварительно активированной в кислоте. Точка перегиба на кривой 2 указывает момент переключения реакционного потока со смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ на поток чистого этана.

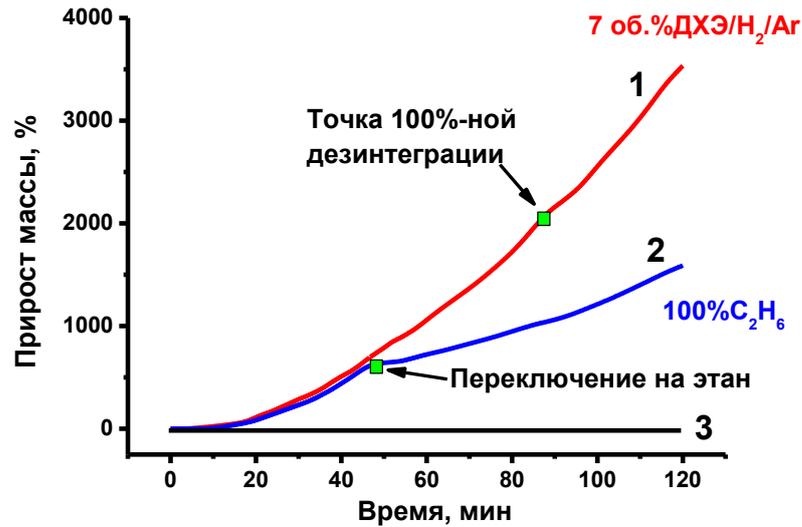
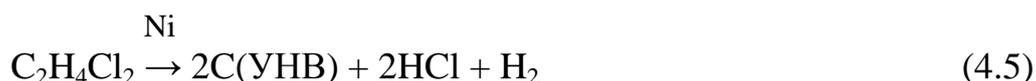
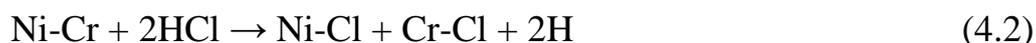


Рисунок 4.2 – Кинетические кривые накопления УНВ на сплаве Ni-Cr (600 °C) при: (1) разложении смеси №1 (7 об.% ДХЭ, 37 об.% H₂, 56 об.% Ar); (2) переключении со смеси №1 на C₂H₆ (100 об.%) ; (3) разложении C₂H₆ (100 об.%). Предварительная активация: кислотное травление

Видно, что в результате переключения реакционной смеси наблюдается уменьшение наклона кривой, что свидетельствует о падении скорости накопления углерода (рисунок 4.2, кривая 2). Можно предположить, что в данном случае разложение этана осуществляется исключительно на дисперсных металлических частицах, уже отделившихся от поверхности сплава Ni-Cr, тогда как дальнейшая дезинтеграция нихрома в атмосфере C₂H₆, по-видимому, происходит намного медленнее.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что наличие хлора в составе разлагаемого реагента оказывает ускоряющее влияние на процесс дезинтеграции сплава, в то время как углеродная эрозия сплава Ni-Cr, подвергнутого контакту с незамещёнными углеводородами (CH₄, C₂H₄, C₂H₆), происходит крайне медленно. Появление HCl в составе реакционного газа, изначально содержащего избыток H₂, обеспечивает возникновение обратимого процесса хлорирования-дехлорирования, который приводит к быстрой химической коррозии поверхности сплава Ni-Cr, облегчая тем самым дальнейшее продвижение УЭ вглубь массивного сплава. Предполагается, что действие

окислительно-восстановительной пары (HCl/H₂) вызывает быструю коррозию сплава Ni-Cr согласно следующей схеме.



Процесс начинается с контакта сплава Ni-Cr с хлороводородом (4.2), который образуется в небольшой концентрации в результате частичного разложения 1,2-ДХЭ в избытке H₂ при 550 °С. В результате реакции (4.2) происходит химическое расслоение сплава Ni-Cr, чему также способствует различие в скорости хлорирования-дехлорирования для Ni и Cr. Высокая концентрация водорода в реакционной смеси (~ 40 об.%), предотвращает полное хлорирование Ni и Cr, как это показано реакциями (4.3) и (4.4). Взаимодействие активных доменов никеля с молекулами C₂H₄Cl₂ (4.5) происходит в соответствии с МКЦ, что приводит к зарождению и росту графитоподобных нитей. Активные частицы в конечном итоге покидают поверхность, играя роль каталитических центров синтеза УНВ.

Таким образом, для превращения массивного сплава в перспективный катализатор, активный в разложении углеводородов, необходимо обеспечить эффективное протекание процесса его саморазрушения (углеродной эрозии). Именно присутствие атомов Cl в составе замещённых углеводородов значительно облегчает процесс УЭ за счёт коррозионной активности образующегося хлороводорода. Также следует подчеркнуть, что добавление избытка водорода в реакционную смесь является необходимым условием для эффективного протекания углеродной эрозии массивных сплавов и их последующей дезинтеграции с образованием СОК [81].

4.2.2. Роль водорода в составе реакционной смеси

Данный раздел посвящён исследованию влияния водорода, добавляемого в реакционную смесь $C_2H_4Cl_2/Ar$, на скорость процесса УЭ нихрома. Результаты представлены на рисунке 4.3. Очевидно, что в случае отсутствия водорода в реакционной среде процесс углеродной эрозии массивного сплава практически подавлен (рисунок 4.3, кривая 1).

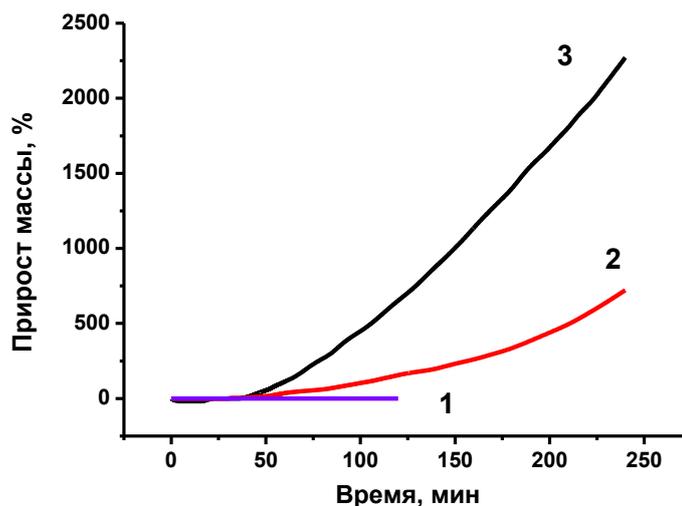


Рисунок 4.3 – Зависимость скорости накопления УНВ от концентрации H_2 (x, об.%) в реакционной смеси $7\% C_2H_4Cl_2/x\% H_2/Ar$ (бал.):

(1) x = 0 об. % H_2 ; (2) x = 18 об. % H_2 ; (3) x = 38 об. % H_2 .

Сплав Ni-Cr (H80X20), T = 550 °C.

Образец активирован обработкой в смеси ($HCl+HNO_3$, конц.)

Добавление избытка водорода в количестве 18-38 об. % приводит к быстрому протеканию углеродной эрозии сплава, что ведёт к интенсивному накоплению углеродного продукта на образце (рисунок 4.3, кривая 2 и 3). С одной стороны, повышение содержания водорода способствует более эффективному удалению хемосорбированного хлора с поверхности массивного сплава, обеспечивая тем самым доступ к очередной порции реагента (1,2-ДХЭ). В то же время, присутствие водорода в газовой атмосфере может вызывать водородную коррозию металлических изделий, известную под названием «водородно-индуцированное растрескивание» или «охрупчивание» [454]. Как правило,

водородному охрупчиванию подвержены высокоуглеродистые стали, контактирующие с водородом при $T > 200^\circ\text{C}$. Процесс водородной коррозии связан с газификацией углерода, растворённого в сплаве, с образованием CH_4 . Нарастание давления метана, накапливающегося в структуре сплава, в конечном итоге приводит к образованию микротрещин и разрушению изделия [454-457].

Роль водорода может быть проиллюстрирована ещё одним экспериментом, результат которого представлен на рисунке 4.4.

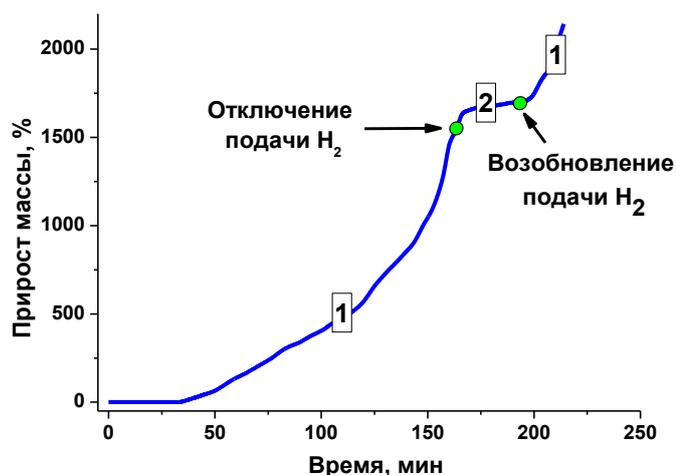


Рисунок 4.4 – Влияние водорода на скорость протекания процесса УЭ нихрома ($T = 550^\circ\text{C}$): Область (1) – подача 7% $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/38\% \text{H}_2/55\% \text{Ar}$; область (2) – отключение подачи H_2 (7% $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/93\% \text{Ar}$).

Предварительная активация: кислотная обработка

В начале опыта проволоку нихрома приводили в контакт с реакционной смесью $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ (38% H_2) до момента выхода скорости прироста массы образца на постоянный уровень. После этого поток водорода отключали (сохраняя подачу $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{Ar}$), что приводило к фактической остановке процесса отложения углеродного продукта. Возобновление подачи H_2 способствовало восстановлению скорости прироста массы до прежнего уровня (рисунок 4.4). Таким образом, присутствие избытка водорода в реакционной смеси с парами 1,2-ДХЭ является необходимым для быстрого протекания углеродной эрозии и последующей дезинтеграции массивных никелевых сплавов с образованием углеродного наноматериала.

4.2.3. «Температурное окно» протекания углеродной эрозии

Влияние температуры на скорость дезинтеграции массивного сплава Ni-Cr, сопровождающейся осаждением УНМ, представлено на рисунке 4.5. Видно, что кинетические кривые накопления углерода, снятые при 550, 650 и 700 °С (кривые 2, 3 и 4), характеризуются наличием хорошо выраженного индукционного периода (ИП), длительность которого имеет тенденцию к сокращению с повышением температуры (от 40 до ~6 мин). По окончании ИП следует стадия интенсивного накопления углеродного продукта, о чём свидетельствует резкое увеличение прироста массы (рисунок 4.5). Разрушение проволоки нихрома сопровождается отрывом дисперсных металлических фрагментов, которые в дальнейшем играют роль независимых частиц, катализирующих рост углеродных нитей [219].

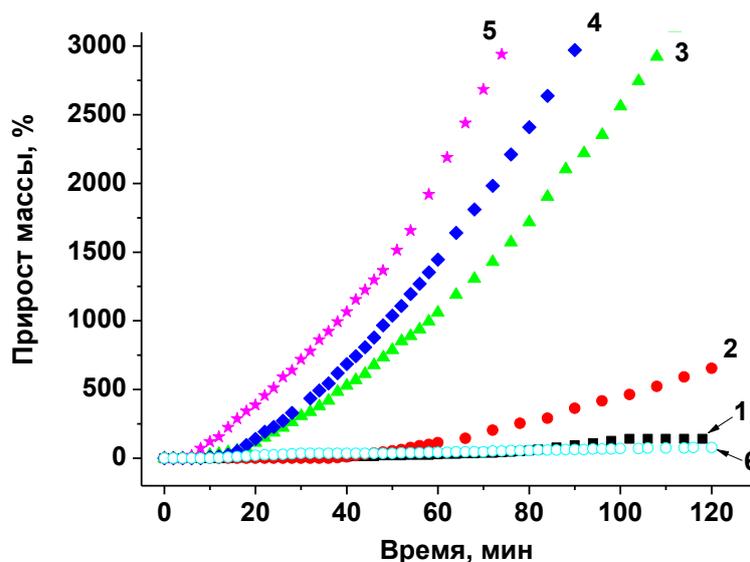


Рисунок 4.5 – Кинетические кривые накопления углеродного продукта на нихроме (Н80Х20) в зависимости от температуры:

(1) 450 °С; (2) 550 °С; (3) 600 °С; (4) 650 °С; (5) 700 °С; (6) 750 °С.

Реакционная смесь: 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/55% Ar. Предварительная активация в кислоте (смесь HCl+HNO₃, 20 °С, 2 мин)

Прежде всего, следует отметить, что процесс дезинтеграции нихрома при T = 450 °С практически подавлен (рисунок 4.5, кривая 1). Разложение молекул 1,2-ДХЭ при этой температуре сопряжено с химической модификацией активной

поверхности хемосорбированным хлором, что предотвращает дальнейшее развитие процесса углеродной эрозии. Это наблюдение хорошо согласуется с термодинамическими расчётами для обратимого процесса хлорирования никеля [108]. Таким образом, стабильная работа никелевого катализатора ожидается при $T \geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Наиболее эффективным образом процесс углеродной эрозии сплава Ni-Cr протекает в интервале температур 550-700 °C (рисунок 4.5). Установлено, что дальнейшее повышение температуры вызывает резкие изменения характера УЭ. Из рисунка 4.5 (*кривая б*) видно, что процесс осаждения углерода практически полностью подавляется при повышении температуры до 750 °C. Наблюдаемый факт можно объяснить значительной разницей в скоростях разложения 1,2-ДХЭ и диффузии атомов углерода в объёме никеля. Такой дисбаланс приводит к быстрому «зарастанию» поверхности массивного сплава аморфными углеродными отложениями, которые препятствуют дальнейшей реализации процесса УЭ. Следует отметить, что полученные данные находятся в согласии с работами других авторов, которые также указывают на экстремальный характер зависимости скорости УЭ никелевых сплавов от температуры [217, 221, 437]. В частности, при обработке массивного сплава Ni-Cr (Инконель) в смеси $\text{CO}/\text{H}_2 = 50/50$ максимальная скорость углеродной эрозии наблюдалась при $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ [217].

Влияние температуры реакции на особенности протекания УЭ также можно видеть на рисунке 4.6. При 700 °C процесс развивается стремительно: величина ИП не превышает 10 мин, и за 30 мин реакции выход УНВ достигает 17 г/г_{кат} (рисунок 4.6, *кривая 1*). Во втором эксперименте температуру специально повышали (с 700 до 750 °C) спустя 35 минут взаимодействия (рисунок 4.6, *кривая 2*). Видно, что выход температуры за пределы «рабочего окна» приводит к заметному снижению скорости накопления УНМ. По-видимому, прирост массы образца в этом случае происходит с участием активных частиц, которые успели сформироваться при $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ в первой фазе процесса (35 мин). Подавление процесса УЭ при 750 °C (рисунок 4.6, *кривая 3*) связано с быстрым накоплением

плотных углеродных отложений на поверхности нихрома. Наблюдаемое явление можно отнести к характерным причинам, вызывающим дезактивацию катализаторов роста углеродных наноструктур при высоких температурах.

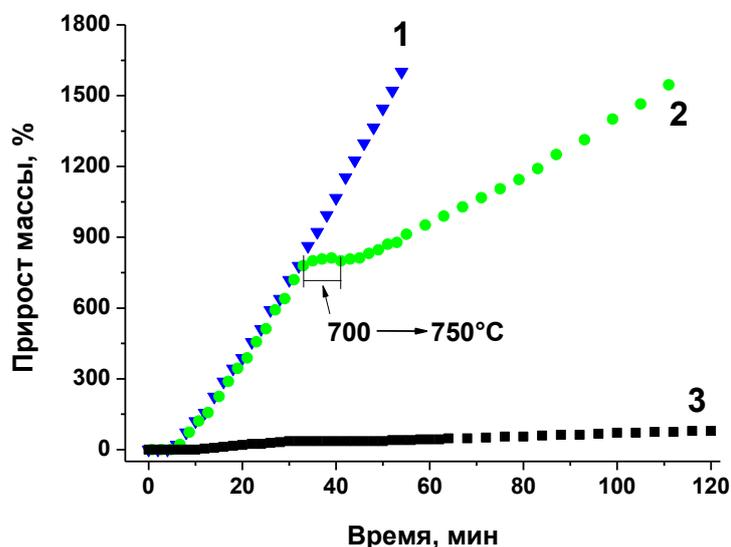


Рисунок 4.6 – Скорость осаждения углеродного продукта на сплаве Ni-Cr в различных температурных режимах:

(1) 700 °C; (2) 700 → 750 °C; (3) 750°C. Реакционная смесь $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$.

Предварительная активация в кислоте (смесь $HCl+HNO_3$, 20 °C, 2 мин)

Обобщение полученных данных о влиянии температуры позволяет разделить процесс углеродной эрозии массивного сплава Ni-Cr (нихром) в присутствии 1,2-ДХЭ на три отдельных температурных режима, что схематично показано на диаграмме (рисунок 4.7):

1. *Низкотемпературная область* ($T < 500$ °C). Процесс углеродной эрозии подавлен или развивается очень медленно вследствие термодинамических ограничений. Поверхность сплава подвергается химической модификации в результате хлорирования при температуре 450 °C и ниже.

2. «Рабочее окно» углеродной эрозии в интервале $T = 550-720$ °C. Соответствует области дезинтеграции массивного сплава Ni-Cr с образованием каталитически активных частиц. В этом случае скорость разрушения сплава ($W_{УЭ}$) сопоставима со скоростью роста углеродного продукта ($W_{УНМ}$).

3. *Высокотемпературная область* ($T > 720$ °С). Преобладает процесс отложения графитоподобного углерода ($W_{УЭ} \ll W_{УНМ}$). Перенос атомов углерода в объёме сплава существенно затруднён вследствие высокой скорости осаждения углерода на металлической поверхности. Это приводит к замедлению и полному подавлению процесса углеродной эрозии сплава.

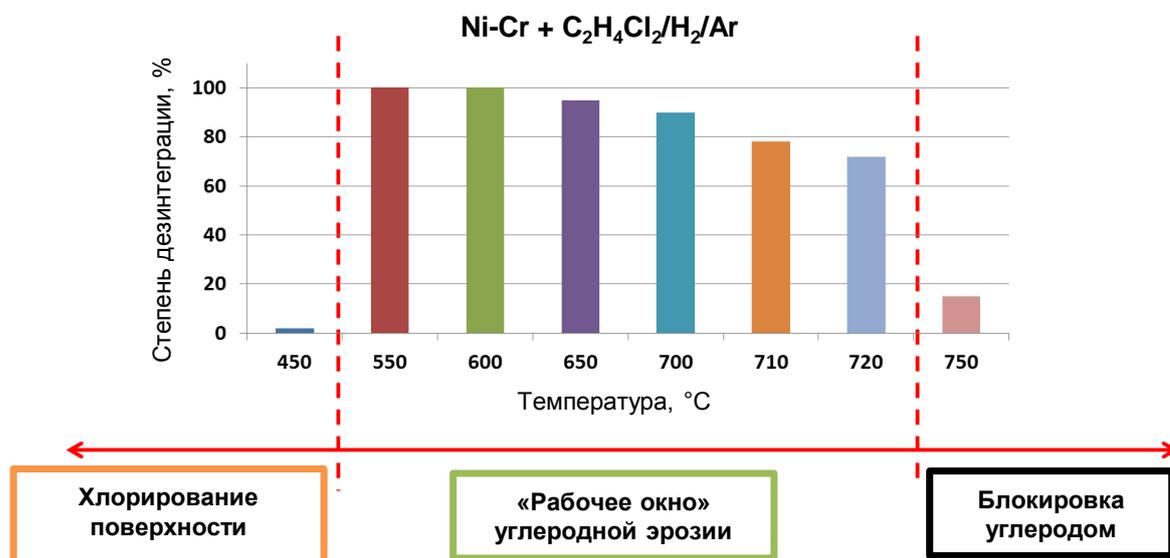


Рисунок 4.7 – Принципиальная схема температурного «рабочего окна» для эффективного протекания углеродной эрозии, основанная на экспериментальных данных. Ni-Cr (нихром Н80Х20), реакционная смесь: 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/Ar.

Способ расчёта степени дезинтеграции описан в разделе 2.3.1

Таким образом, температурное «окно», в пределах которого эффективно осуществляется дезинтеграция сплавов никеля при контакте с 1,2-ДХЭ, находится в интервале 550-700 °С.

4.2.4. Результаты исследования методом ФМР

Метод ферромагнитного резонанса (ФМР) оказался одним из наиболее информативных для исследования ранних этапов углеродной эрозии массивных сплавов на основе никеля. Метод ФМР-диагностики предполагает проведение простых измерений при комнатной температуре, что позволяет осуществлять скрининг сразу нескольких серий образцов для выявления основных закономерностей, указывающих на протекание УЭ с образованием активных металлических частиц [220].

Наиболее удобным объектом для изучения методом ФМР оказался массивный сплав Ni-Cr (нихром марки Н80Х20). Интересно отметить, что исходный сплав (представленный твёрдым раствором хрома в ГЦК решётке никеля) вообще не даёт ФМР-сигнала при комнатной температуре (рисунок 4.8, кривая 1). Этот факт обусловлен высоким содержанием хрома в составе нихрома (~ 20 масс.%). Температура Кюри (область существующего ферромагнитного состояния) для этих сплавов находится в области низких температур (-100 °С и ниже) [357]. Как видно из рисунка 4.8, взаимодействие нихромовой проволоки с реакционной смесью 1,2-ДХЭ/Н₂/Ar приводит к появлению очень интенсивного сигнала, характерного для ферромагнитных никелевых доменов. Наиболее эффективно взаимодействие протекает в области температур 550-720 °С.

На рисунке 4.8 показано влияние температуры реакции на характер ФМР-спектров нихромовой проволоки, подвергнутой контакту с парами 1,2-ДХЭ при различных температурах. Очевидно, что в «рабочем» температурном диапазоне протекания УЭ (550-720 °С) спектры ФМР проявляют доминирующий симметричный сигнал, характерный для дисперсных частиц никеля. Таким образом, процесс УЭ приводит к дезинтеграции исходного твёрдого раствора Ni-Cr с образованием обогащённых никелем активных частиц (доменов), обладающих ферромагнитными свойствами.

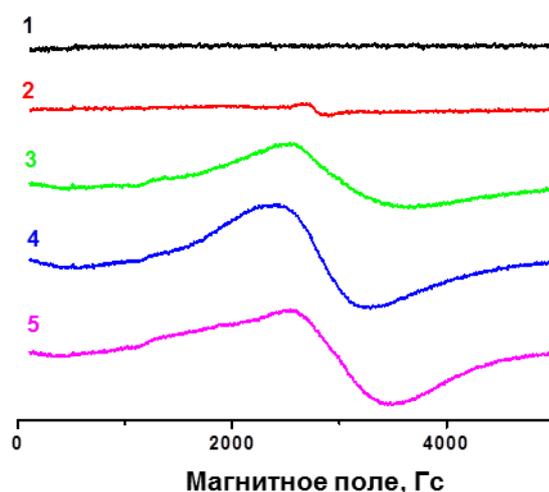


Рисунок 4.8 – Спектры ФМР проволоки нихрома, подвергнутой 2-часовому контакту с реакционной смесью 7%С₂Н₄Сl₂/38%Н₂/55% Ar при различных температурах: (1) до обработки; (2) 450 °С; (3) 550 °С; (4) 650 °С; (5) 700 °С

Следует отметить, что наблюдаемые закономерности применимы и для других типов сплавов на основе никеля (таблица 4.1). Показано, что все исследованные никелевые сплавы (Ni-фольга, хромель, алюмель и нихром), подвергнутые воздействию реакционной смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ в одних и тех же условиях, демонстрируют очень сходные ФМР-спектры [220]. Полученные образцы характеризовались широкой одинарной линией с характерным значением $g \sim 2.3$, присущим никелю. Установлено, что ширина сигнала ФМР колеблется в пределах 500-1100 Гс (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Ширина сигнала ФМР для различных сплавов на основе никеля, подвергнутых углеродной эрозии в реакционной смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$

Исходный образец	T, °C	Время экспозиции, ч	Выход углерода, г/г _{кат}	ΔH , Гс
Ni (никелевая фольга)	550	2	2.3	1100
Ni-Cr-20 (нихром)	550	4	30.7	540
	700	3	169.0	820
Ni-Cr-10 (хромель)	700	3	6.3	730
Ni-Al-Mn (алюмель)	700	3	7.0	780

Независимо от типа исходного массивного сплава на основе никеля, его взаимодействие с парами 1,2-ДХЭ приводит к появлению сходных и достаточно симметричных пиков ФМР-сигнала с широкой одинарной линией и значением $g \sim 2.3$, характерным для никеля. Это указывает на образование достаточно однородных по размеру сферически симметричных частиц, обогащённых никелем. Именно эти частицы в дальнейшем играют роль центров роста УНВ.

4.2.5. Результаты исследования методами ПЭМ и ЭДС

Углеродная эрозия массивных сплавов на основе никеля в большинстве случаев приводит к полному разрушению исходного металлического изделия с образованием дисперсных частиц, катализирующих рост УНВ. Согласно результатам ФМР-исследования, дезинтеграция сплавов на основе никеля тесно

связана с обогащением поверхности сплава ферромагнитным никелем, что свидетельствует о перераспределении компонентов сплава в ходе процесса УЭ.

Для исследования морфологии и локального химического состава дисперсных металлических частиц, образовавшихся в результате фрагментации сплава Ni-Cr (нихром, ~ 20% Cr) в парах 1,2-ДХЭ, использовали метод ПЭМ в сочетании с энергодисперсионным анализом (ЭДС). Наиболее показательные микроснимки ПЭМ (области для проведения измерений ЭДС обведены кружками) представлены на рисунке 4.9. Результаты анализа локального химического состава металлических частиц, образующихся из нихрома, приведены в таблице 4.2.

На основании представленных данных можно сделать вывод, что процесс дезинтеграции твёрдого раствора Ni-Cr, приводящий к появлению дисперсных активных частиц, сопровождается деградацией исходного состава сплава Ni-Cr. В ходе фрагментации основные компоненты сплава Ni₈₀-Cr₂₀ перераспределяются, образуя тем самым металлические частицы двух типов:

1. *Активные частицы роста УНВ.* В основном состоят из никеля (92-97 %) и всегда содержат небольшое количество примеси хрома (0.4-0.6 %). Кроме того, на поверхности таких частиц содержится до 3 ат.% хемосорбированного хлора (таблица 4.2).
2. *Неактивные частицы.* Данные частицы представлены сплавными кристаллами Cr-Ni, обогащёнными хромом (до 85%), которые не принимают видимого участия в процессе синтеза УНВ (*зона 4* на рисунке 4.9 и в таблице 4.2). На поверхности таких частиц также наблюдается аналогичная концентрация хемосорбированного хлора.

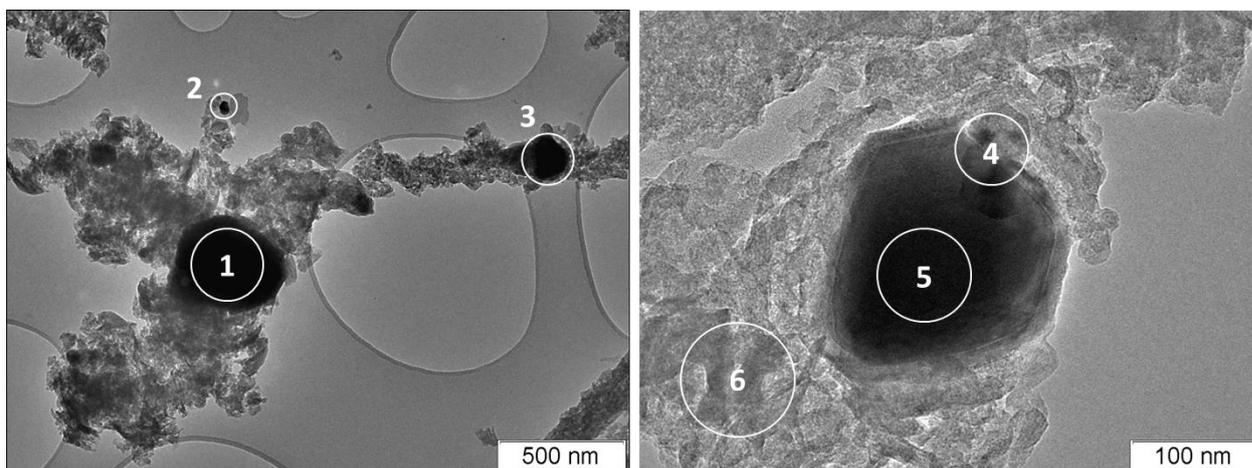


Рисунок 4.9 – Дисперсные частицы, полученные в результате дезинтеграции нихрома (~ 20% Cr) в реакционной смеси 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /Ar (550 °С, 2 ч). Данные ПЭМ. Кружками обозначены области микроанализа методом ЭДС

Таблица 4.2 – Локальный химический состав образца, полученного в результате разложения паров 1,2-ДХЭ на сплаве Ni-Cr (нихром) при 550 °С. Данные ЭДС

Номер области анализа (рисунок 4.9)	Описание	Концентрация элемента, ат.%		
		<i>Cl</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
1, 3, 5	Активные частицы	1.5-3.0	0.4-0.6	92-97
2, 4	Неактивные частицы	1.5-3.0	30-85	15-69
6	Углерод	~1.0	0	0

Атомная концентрация Cl на поверхности углеродных нановолокон (зона 5 на рисунке 4.9 и в таблице 4.2) близка к 1 %. Наблюдаемые значения согласуются с данными других авторов [69, 78, 79], согласно которым концентрация хлора в составе углеродного наноматериала варьирует в пределах 0-2 %, в то время как основная часть хлора обнаруживается в ионном состоянии, связанном с металлическими частицами.

О перераспределении компонентов в массивных сплавах также сообщалось в работах [15, 458-460], где изучался сплав FeCrNi, обладающий высокой устойчивостью к ржавлению. В результате углеродной эрозии этого сплава в атмосфере, содержащей CO и H_2 , хром удалялся из его состава вследствие

образования карбидов хрома. Возможно, что наблюдаемое в данной работе обеднение сплава по хрому в ходе углеродной эрозии также обусловлено образованием карбидных форм.

4.2.6. Заключение

Изучены кинетические аспекты процесса УЭ и дезинтеграции массивных сплавов никеля при разложении 1,2-ДХЭ, в зависимости от температуры и содержания водорода в реакционной смеси. На примере нихрома показано, что процесс УЭ сплава развивается в течение нескольких часов, после чего сменяется быстрым разрушением и интенсивным ростом углеродного продукта. Найден и обоснован температурный диапазон («рабочее окно») эффективного протекания углеродной эрозии. Установлена роль избытка водорода в реакционной смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$, без которого процесс УЭ резко замедляется.

Найдено, что процесс УЭ имеет схожие черты для различных массивных сплавов на основе никеля (нихром, хромель, копель и т.д.) и во всех случаях приводит к их разрушению с образованием ферромагнитных частиц субмикронного размера. Предложен простой и высокочувствительный метод ФМР-диагностики процесса, позволяющий регистрировать протекание УЭ по появлению ферромагнитных доменов никеля. Исследование образцов нихрома (20% Cr), подвергнутого полной дезинтеграции в атмосфере $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$, методами ПЭМ и ЭДС показало, что в ходе УЭ происходит перераспределение компонентов сплава. В результате образуются дисперсные частицы двух типов: активные центры роста УНВ (более 90% Ni с примесью хрома 0.4-0.6%) и неактивные частицы на основе Cr.

Установлено, что использование хлорзамещённых углеводородов в сочетании с избытком водорода позволяет значительно ускорить процесс углеродной эрозии, что приводит к полному разрушению нихромовой проволоки за несколько часов. Быстрый процесс дезинтеграции массивных сплавов можно объяснить присутствием агрессивной коррозионной среды, создаваемой в результате разложения хлорзамещённых углеводородов.

Результаты, представленные в разделе 4.2, опубликованы в совместных статьях [6, 81, 220, 461, 462, 463].

4.3. Изучение ранних этапов углеродной эрозии массивных сплавов на примере нихрома

Несмотря на описанные преимущества использования массивных сплавов на основе Ni для синтеза УНВ из хлоруглеводородов, детальный механизм процесса УЭ по-прежнему остаётся неизученным. Методы электронной микроскопии считаются наиболее информативными для исследования морфологии и структуры катализаторов, а также образующихся на их поверхности твердофазных продуктов, к которым также относятся углеродные наноматериалы, востребованные в различных областях науки и техники [25, 464]. Наиболее детальная информация может быть получена с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В большинстве случаев изучаемые образцы представляют собой порошковые материалы, которые могут быть относительно легко диспергированы ультразвуковой обработкой в жидкой среде, что позволяет их наносить на стандартную сетку ПЭМ для последующего исследования. Однако данный подход к пробоподготовке оказывается неприменимым в том случае, когда исследуемые материалы представляют собой макроскопические объекты (фрагменты фольги, металлической проволоки и т.п.). Какие структурные преобразования происходят на поверхности массивного сплава при его обработке в агрессивной реакционной среде? Каков механизм формирования активных частиц, катализирующих рост углеродных нитей? Для того чтобы ответить на эти вопросы с помощью метода ПЭМ, необходимо было разработать новый подход к подготовке образцов перед съёмкой.

В отличие от сканирующей микроскопии, образец для исследования методом ПЭМ должен быть достаточно тонким и прозрачным для электронного пучка. Как правило, толщина образца не должна превышать 100 нм [465], в то время как самые современные микроскопы обеспечивают возможность исследования массивных образцов толщиной до 10 мкм [466]. Существуют различные варианты подготовки образцов для ПЭМ-исследований, среди которых

ультратонкая нарезка, химическое или плазменное травление, обработка ионным пучком и т.д. Тем не менее, наиболее простое решение было предложено ещё в 1960-е годы. Показано, что механически расщеплённые тонкие пластины являются достаточно тонкими по краям для исследования методом ПЭМ [467]. Эта очевидная идея использована в данной работе для исследования проволоки нихрома (диаметром 0.1 мм), содержащей углеродные наноразмерные структуры на поверхности. Фрагмент металлической проволоки может быть зафиксирован в обычном держателе образца (вместо стандартной 3-миллиметровой медной сетки) и исследован для визуализации рельефа поверхности с нанометровым разрешением.

В настоящем разделе обсуждены результаты исследования начальных стадий углеродной эрозии, происходящей в ходе взаимодействия проволоки нихрома с агрессивной реакционной атмосферой, содержащей пары 1,2-ДХЭ и водород. Изменения фазового состава сплава Ni-Cr изучали методом РФА; метод СЭМ использовался для изучения эволюции вторичной структуры и рельефа поверхности. Метод ПЭМ, специально адаптированный для исследования макрообъектов, оказался наиболее информативным для исследования эволюции поверхности нихрома на ранних стадиях процесса углеродной эрозии.

Для исследования использовали проволоку нихрома марки Н60Х15 и Н80Х20 ("Союзнихром", Россия) диаметром 0.1 мм. Эксперименты проводили на установке с весами Мак-Бейна. Перед каждым экспериментом образец подвергали обработке в потоке водорода при 500 °С в течение 30 мин. Для детального изучения механизма УЭ была приготовлена серия образцов, обработанных в течение различного времени (от 20 с до 120 мин).

4.3.1. Данные метода СЭМ

Образцы проволоки нихрома, подвергнутые воздействию реакционной среды при различном времени контакта (3-180 мин), исследовали методом СЭМ. Полученные снимки представлены на рисунке 4.10.

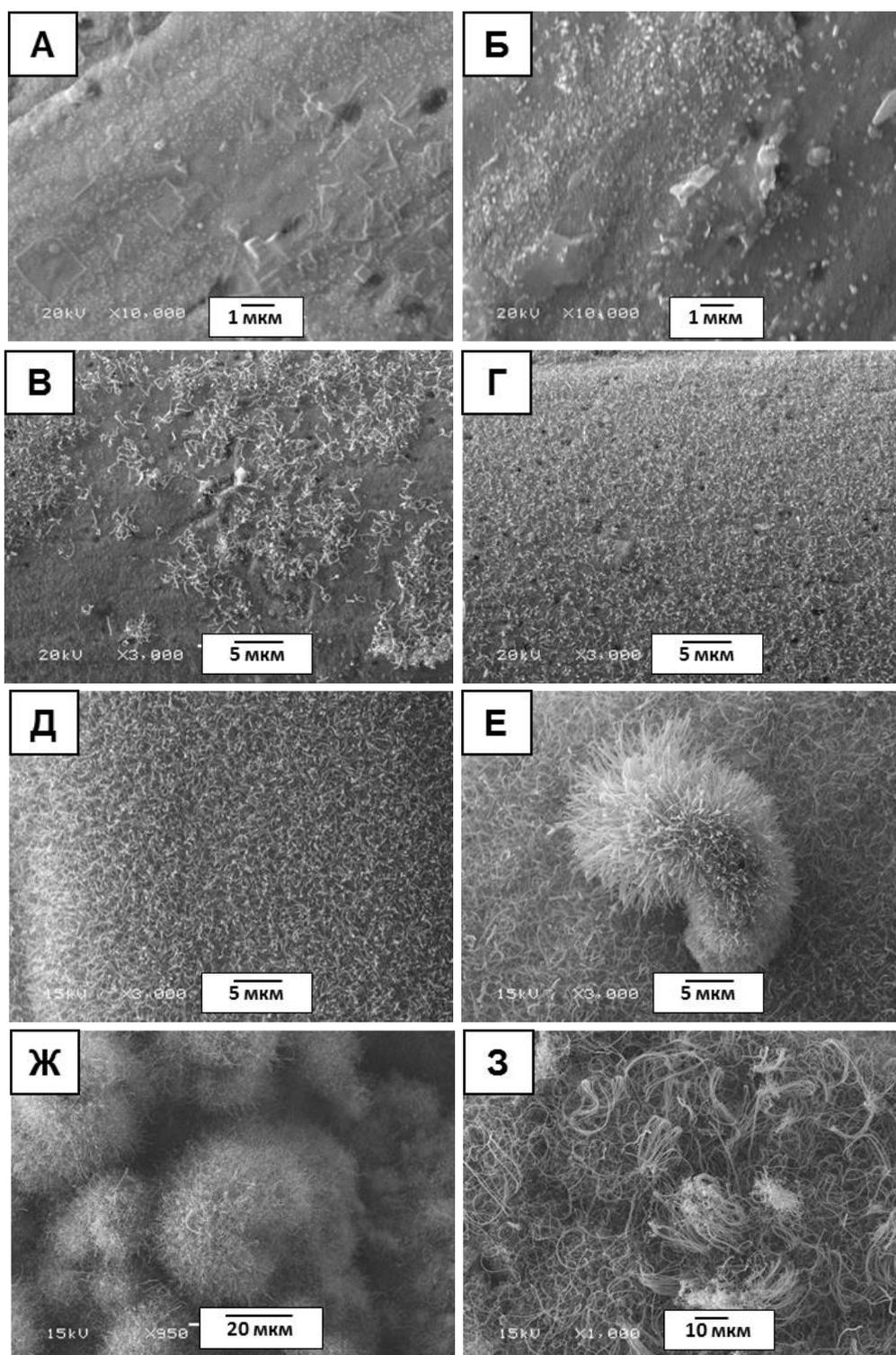


Рисунок 4.10 – Снимки СЭМ проволоки Ni-Cr (H80X20) после контакта с реакционной смесью 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /Ag в течение: 3 мин (А); 7 мин (Б); 12 мин (В); 16 мин (Г); 30 мин (Д); 60 мин (Е); 90 мин (Ж); 180 мин (З)

Видно, что контакт массивного сплава Ni-Cr с парами 1,2-ДХЭ в течение первых 12 мин приводит к появлению на его поверхности явных следов каталитической коррозии. Можно наблюдать небольшие островки, обогащённые

никелем и отделённые от основного сплава Ni-Cr (белые контрастные пятна), а также образующиеся «зачатки» углеродных нитей (рисунок 4.10А–В). При времени экспозиции 16 мин почти вся поверхность сплава равномерно покрывается углеродными нитями (рисунок 4.10Г).

Через 30 мин контакта (рисунок 4.10Д) толщина углеродного покрытия возрастает, углеродный слой становится менее плотным. После 1 ч взаимодействия (рисунок 4.10Е) крупные частицы металла начинают покидать поверхность сплава, играя в дальнейшем роль независимых каталитических центров роста УНВ. Следует отметить, что после 1 часа контакта с реакционной смесью образцы проволоки сохраняют целостность и выглядят лишь слегка потемневшими. Несмотря на кажущийся толстый слой углеродного продукта, массовая доля углерода в этом образце значительно меньше 1 масс.%.

Через 1.5 часа взаимодействия (рисунок 4.10Ж) количество углеродных нановолокон значительно увеличивается, они формируют второй и последующие углеродные слои. После трёх часов контакта индукционный период подходит к концу и практически весь массивный сплав к этому моменту разрушается с образованием дисперсных фрагментов. Рост УНВ принимает массовый характер и продолжается с максимальной скоростью.

4.3.2. Исследование фазового состава образцов

На рисунке 4.11 сопоставлены данные РФА для исходной проволоки сплава Ni-Cr (Н60Х15) и двух образцов, обработанных в условиях реакции в течение 30 и 60 мин. Дифрактограммы всех образцов характеризуются значительным повышением фонового уровня, что вызвано флуоресценцией железа, присутствующего в составе нихрома (~ 15 масс.%). Широкий пик низкой интенсивности в области $2\Theta = 28-30^\circ$ принадлежит дифракционной пластине из монокристалла SiO₂.

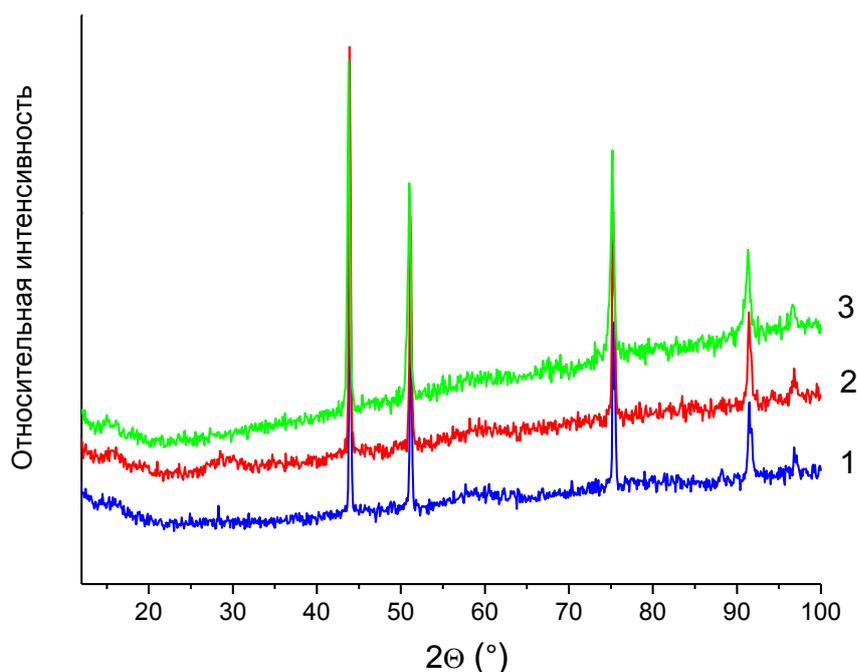


Рисунок 4.11 – Данные РФА для исходного нихрома (1) и обработанного при 550 °С в реакционной смеси 7%С₂Н₄Cl₂/38%Н₂/Аг в течение 0.5 ч (2) и 1 ч (3)

Анализ показал, что все образцы представлены единственной фазой твёрдого раствора на основе ГЦК решётки никеля (пространственная группа Fm3m). Вычисленные значения параметра ячейки практически совпадают для всех образцов (3.568-3.569 Å). Рефлексы для образцов (2) и (3) характеризуются теми же значениями полуширины, что и для исходного образца. Таким образом, обработка нихромовой проволоки в течение 30-60 мин практически не оказывает влияния на фазовый состав и кристаллическую структуру массивного сплава. Присутствия углеродной фазы в образцах (2) и (3) не обнаружено вследствие очень малого количества осаждённого углерода (менее 1 масс.%).

Для более детального изучения механизма поверхностных трансформаций массивного сплава использовали метод ПЭМ, специально адаптированный для исследования макроскопических объектов.

4.3.3. Данные метода ПЭМ, адаптированного для изучения макрообъектов

На рисунке 4.12 представлены снимки ПЭМ для образца исходной проволоки при различных увеличениях. Как следует из полученных снимков, поверхность проволоки является относительно гладкой, без каких-либо острых

выступов и впадин. На рисунке 4.12Б, В также можно видеть присутствие тонкого поверхностного слоя, который принадлежит оксидной фазе, образующейся на поверхности нихрома в результате контакта с атмосферным воздухом.

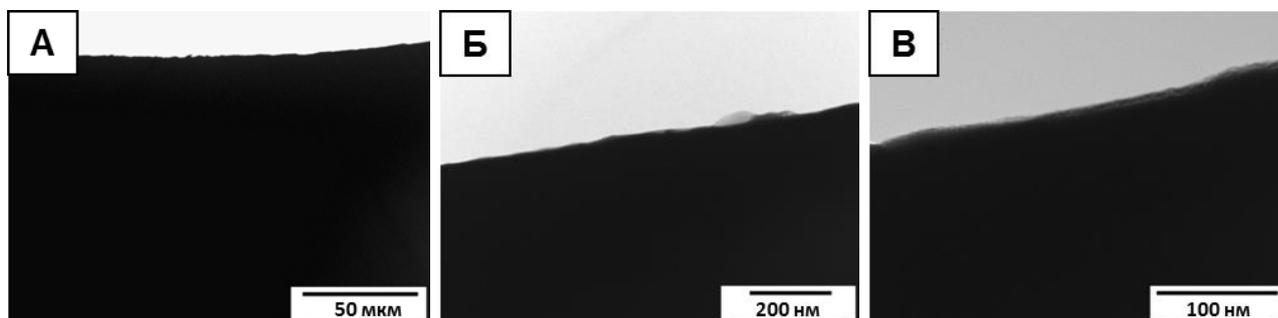


Рисунок 4.12 – Снимки ПЭМ исходной проволоки нихрома (без обработки)

На рисунке 4.13 показан набор из шести микрофотографий ПЭМ для образца, подвергнутого воздействию реакционной смеси в течение короткого времени (20 с). Очевидно, что даже в результате такого непродолжительного контакта поверхность сплава претерпела значительные изменения.

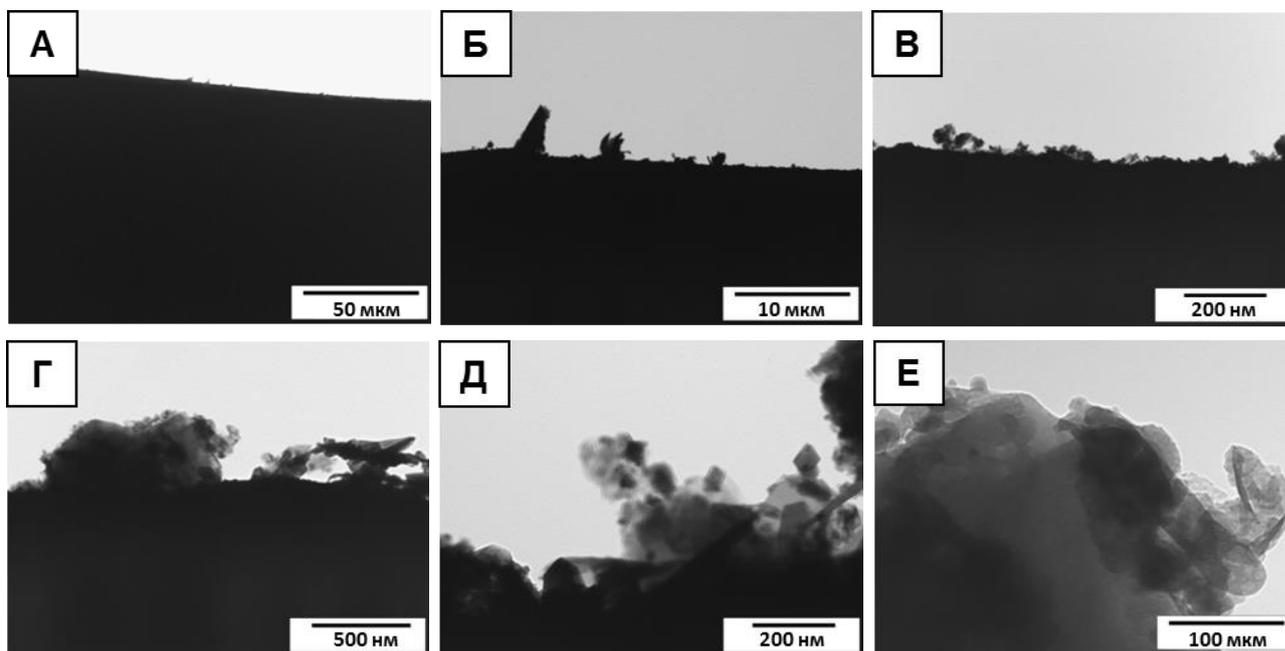


Рисунок 4.13 – Снимки ПЭМ проволоки нихрома, подвергнутой обработке в реакционной смеси 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/Ar при 550 °С в течение 20 с

Сравнение снимков на рисунках 4.12 и 4.13 позволяет заключить, что кратковременная обработка приводит к резкому изменению рельефа поверхности сплава. На некоторых участках можно видеть появление новых образований

размером до 5 мкм (рисунок 4.13Б), которые при ближайшем рассмотрении (рисунок 4.13Г-Е) представлены графитоподобным углеродом и фрагментами сплава Ni-Cr, который подвергается разрушению.

Морфология углеродных отложений, образовавшихся на поверхности проволоки Ni-Cr при 1-минутной обработке, показана на рисунке 4.14. «Ростки» графитоподобной фазы на поверхности нихрома представляют собой фрагменты углеродных нитей (рисунок 4.14Б). В данном случае поверхность нихрома играет роль катализатора роста УНВ, что обусловлено присутствием никеля, известного своей активностью в каталитическом пиролизе углеводородов [3].

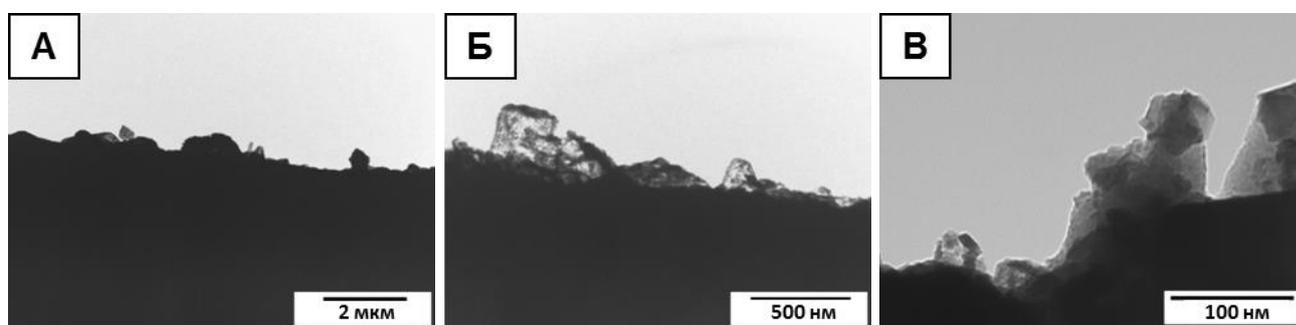


Рисунок 4.14 – Снимки ПЭМ углеродной фазы, образовавшейся на поверхности проволоки нихрома в результате обработки реакционной смесью 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/Ar при 550 °C в течение 1 мин

Следующий набор снимков ПЭМ (рисунок 4.15) демонстрирует резкие изменения, происходящие после 10-минутной обработки нихрома в условиях реакции. Видно, что вся поверхность проволоки покрыта удлиненными выступами в форме металлических «усов» (рисунок 4.15А, Б) или разветвленных «кустов» (рисунок 4.15В) размером 10 мкм и более. Очевидно, что наблюдаемые образования (рисунок 4.15А) состоят из плотной металлической фазы, которая является частью исходного массивного сплава Ni-Cr. На основании полученных данных можно предположить, что интенсивный перенос углерода с последующим растворением в приповерхностных слоях сплава создаёт чрезвычайно сильные механические напряжения внутри поликристаллической структуры, тем самым выталкивая на поверхность лабильный металл из объёма сплава. Примечательно, что столь резкая трансформация рельефа поверхности нихрома делает

практически невозможным использование метода атомной силовой микроскопии (АСМ) для исследования [219].

Снимок ПЭМ на рисунке 4.15Е позволяет наблюдать границу раздела между металлической и графитоподобной фазами. Небольшой фрагмент металла, связанного с углеродной нитью, можно также видеть на рисунке 4.15И.

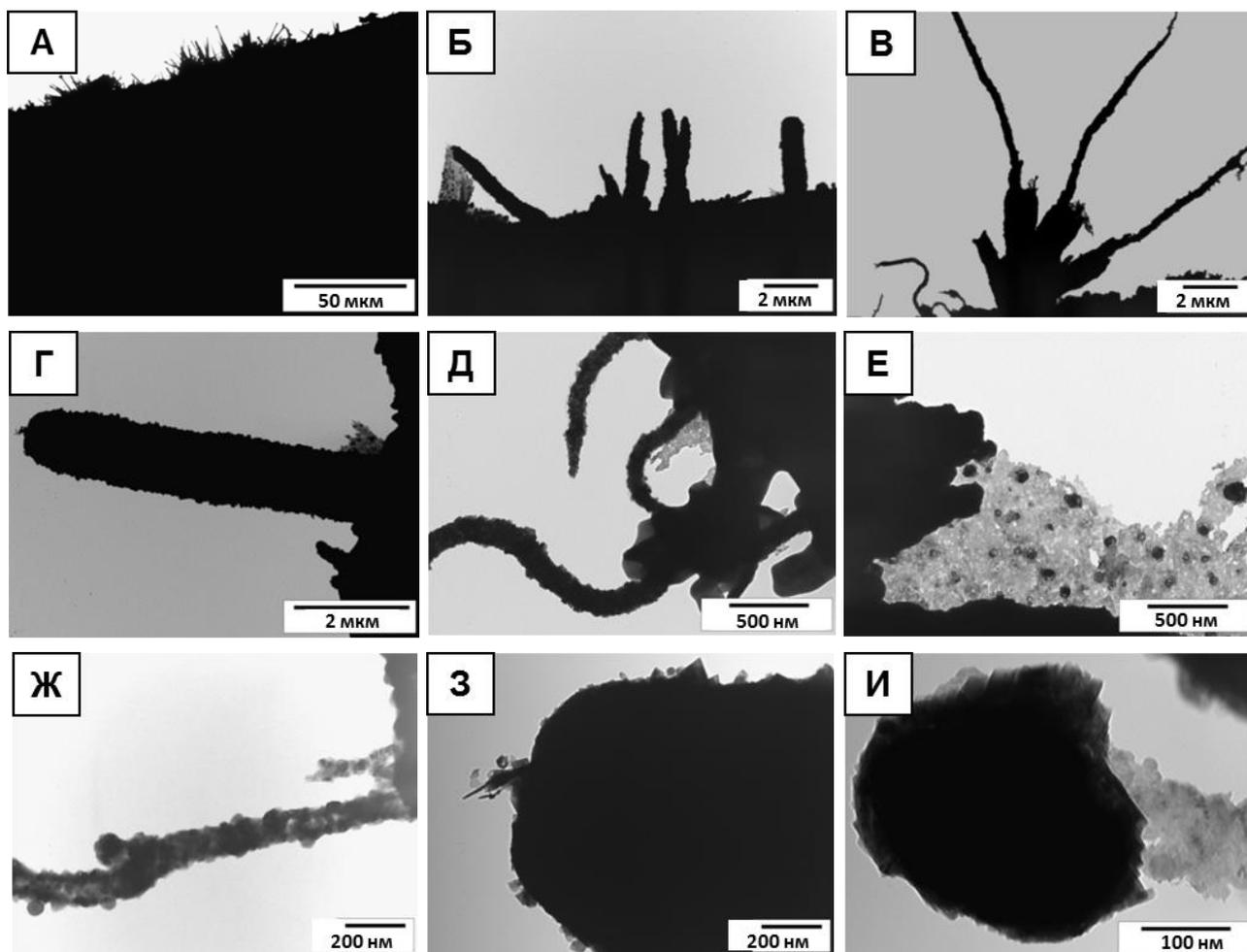


Рисунок 4.15 – Снимки ПЭМ, показывающие разрушение поверхности проволоки Ni-Cr после контакта с реакционной смесью 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/Ar в течение 10 мин

На рисунках 4.16 и 4.17 представлен набор характерных снимков ПЭМ для образца Ni-Cr-проволоки, подвергнутого 20-минутной обработке в условиях реакции. Хорошо видно, что поверхность полностью модифицируется, что выражается в резком изменении рельефа вследствие «вспучивания» крупных фрагментов сплава, покрытых металлическими «усиками» (рисунок 4.16А,Б). Микрофотографии с более высоким разрешением (рисунок 4.16Г-Е) позволяют

сделать вывод о том, что взаимодействие массивного сплава Ni-Cr с реакционной смесью приводит к его дезинтеграции под действием процесса УЭ.

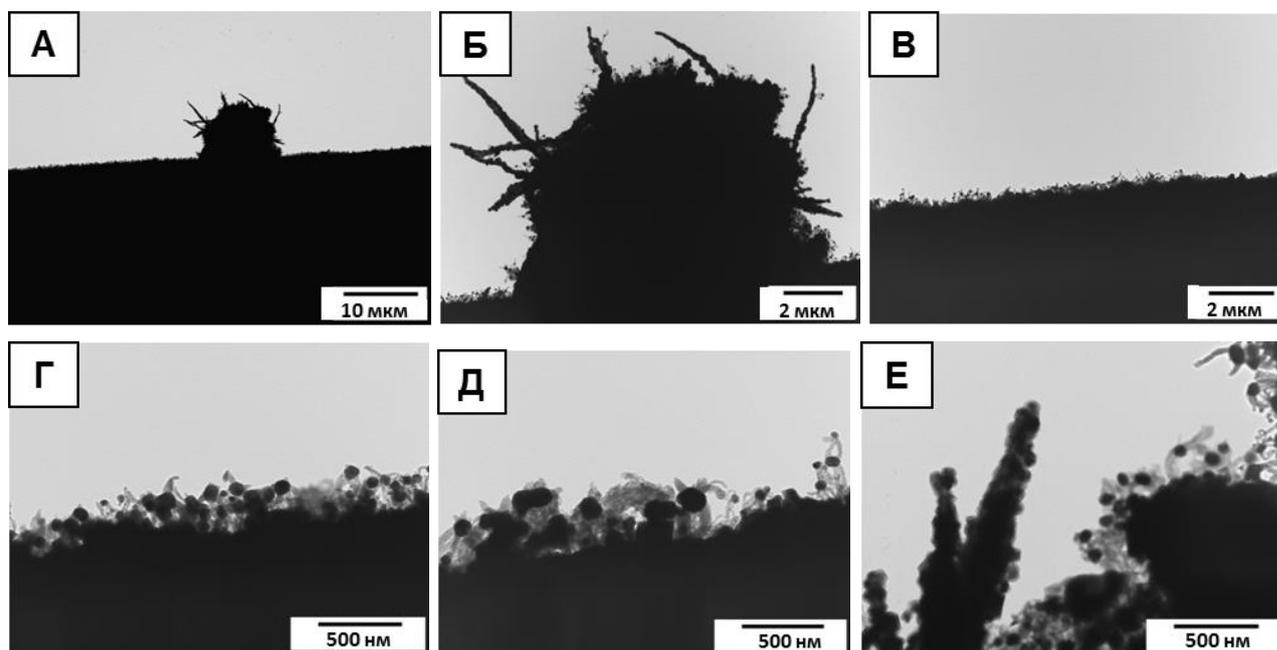


Рисунок 4.16 – Снимки ПЭМ проволоки нихрома, подвергнутой контакту с реакционной смесью 7%С₂Н₄Cl₂/38%Н₂/Ar при 550 °С в течение 20 мин

Углеродная эрозия нихромовой проволоки сопровождается появлением на поверхности сплава значительного количества дисперсных металлических частиц размером 50-200 нм. Частицы, отделившиеся от поверхности проволоки, в дальнейшем играют роль активных центров, ответственных за каталитический рост УНВ. Данная особенность позволяет назвать такую систему «самоорганизующимся катализатором» (СОК) [124, 219, 450, 451].

Морфологию образовавшихся каталитических частиц, а также структуру полученных углеродных нитей можно видеть на рисунке 4.17. Представленные снимки ПЭМ демонстрируют начальную стадию дезинтеграции нихрома. Видно, что каждая металлическая частица, отделившаяся от массивного сплава, сохраняет связь с поверхностью проволоки посредством углеродных нитей. Одна и та же металлическая частица может выступать центром роста одновременно для нескольких углеродных нитей (вплоть до 6-ти), как видно из рисунка 4.17Б, Е. Фрагменты металлических «усов», сформировавшихся на более ранней стадии процесса УЭ, также подвергаются дезинтеграции, генерируя таким образом

активные частицы, катализирующие рост УНВ (рисунок 4.17А, В). Момент формирования и отрыва двух металлических частиц можно наблюдать на рисунке 4.17Е. Данные частицы можно охарактеризовать как хорошо огранённые кристаллы (рисунок 4.17Е). В дальнейшем, по мере роста углеродных нитей, огранка активных частиц становится менее выраженной.

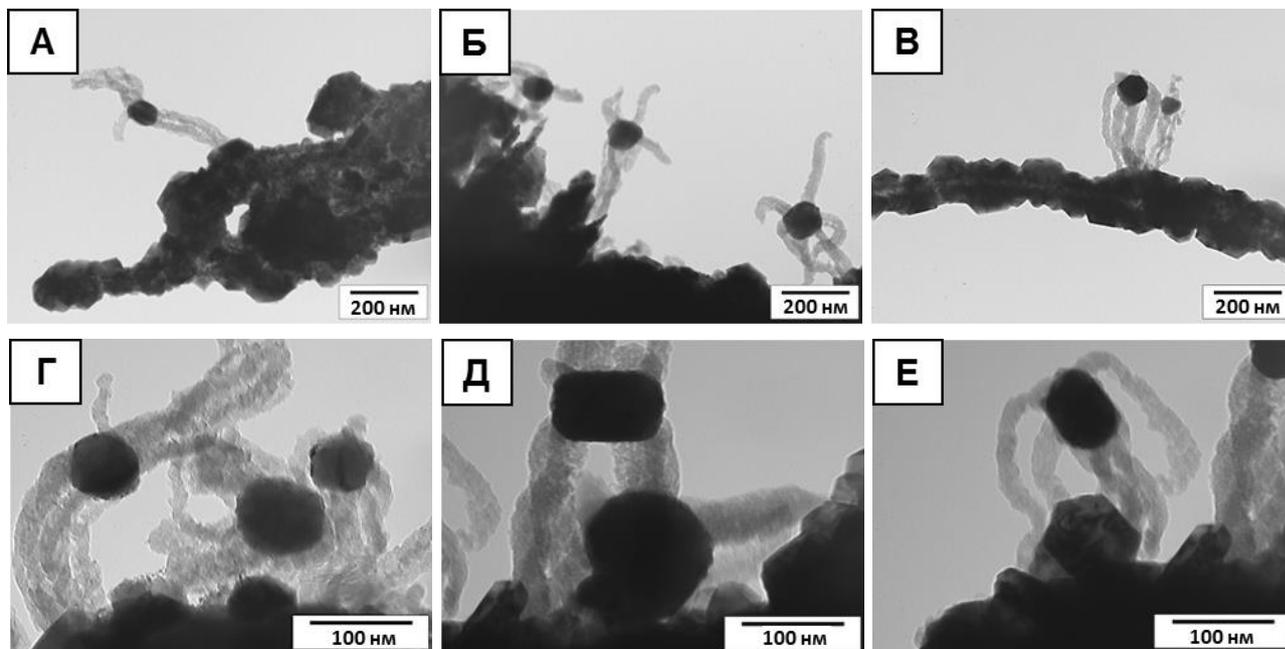


Рисунок 4.17 – Снимки ПЭМ, демонстрирующие «рождение» нового катализатора: образование активных частиц роста УНВ.

Проволока Ni-Cr контактировала с реакционной смесью
 $7\%C_2H_4Cl_2/38\%H_2/Ar$ при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 мин

Разработанный метод также применили для исследования другого образца нихрома – Н80Х20 (отличается от марки Н60Х15 содержанием никеля и железа). На рисунке 4.18 представлена подборка полученных снимков ПЭМ, из которых можно сделать в точности такие же выводы о характере протекания процесса углеродной эрозии массивных сплавов на основе никеля.

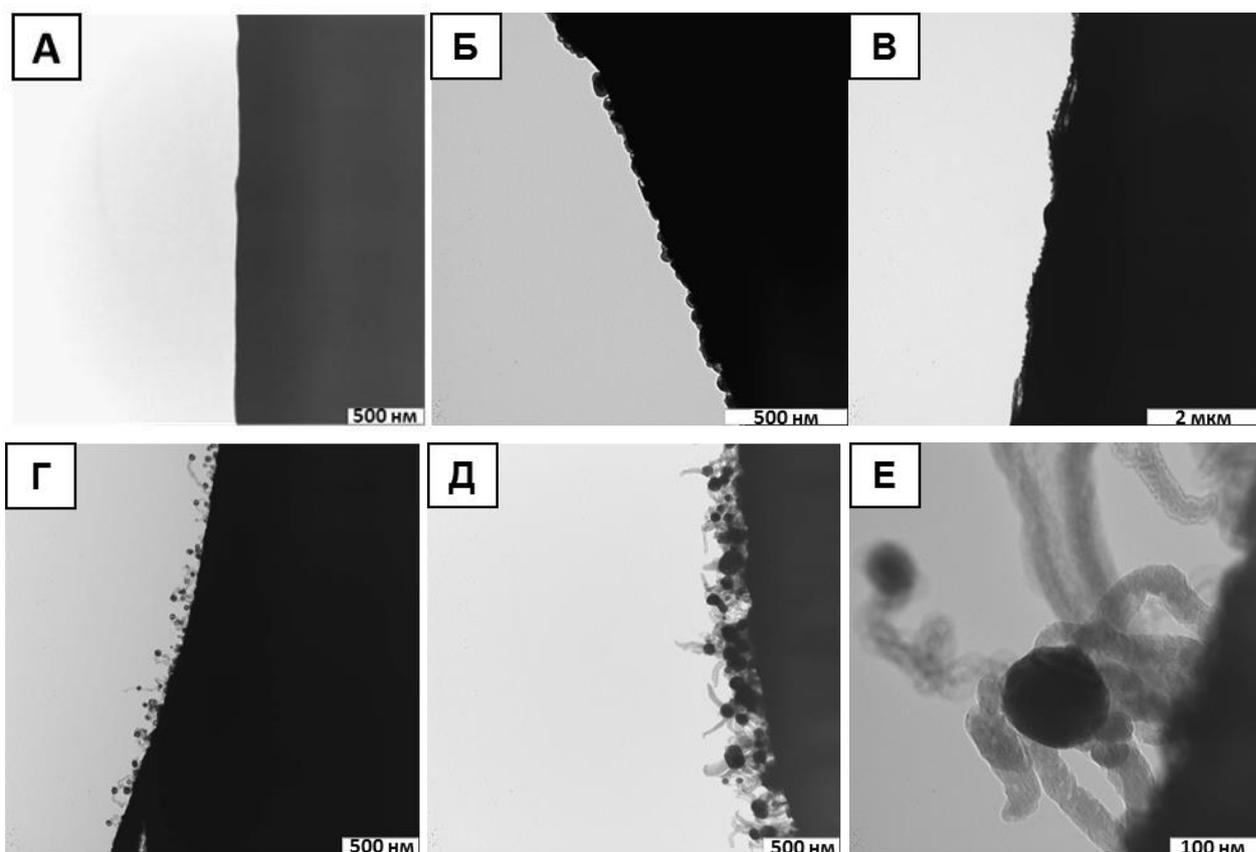


Рисунок 4.18 – Снимки ПЭМ проволоки нихрома (марка Н80Х20) до (А) и после обработки в реакционной смеси 7%С₂Н₄Сl₂/38%Н₂/Аг при 550 °С в течение: 1 мин (Б); 2 мин (В), 10 мин (Г), 20 мин (Д, Е)

4.3.4. Механизм углеродной эрозии массивного сплава Ni-Cr

На основании полученных данных можно предложить механизм взаимодействия массивного сплава Ni-Cr с хлорзамещёнными углеводородами (на примере разложения 1,2-дихлорэтана в присутствии водорода). Основные этапы механизма схематично представлены на рисунке 4.19. Схема отражает поликристаллическую природу исходного сплава нихрома, который состоит из ряда отдельных доменов, отделённых друг от друга межзёренными границами. Характер поликристаллической структуры и средний размер зёрен массивного сплава определяется условиями металлургического проката.

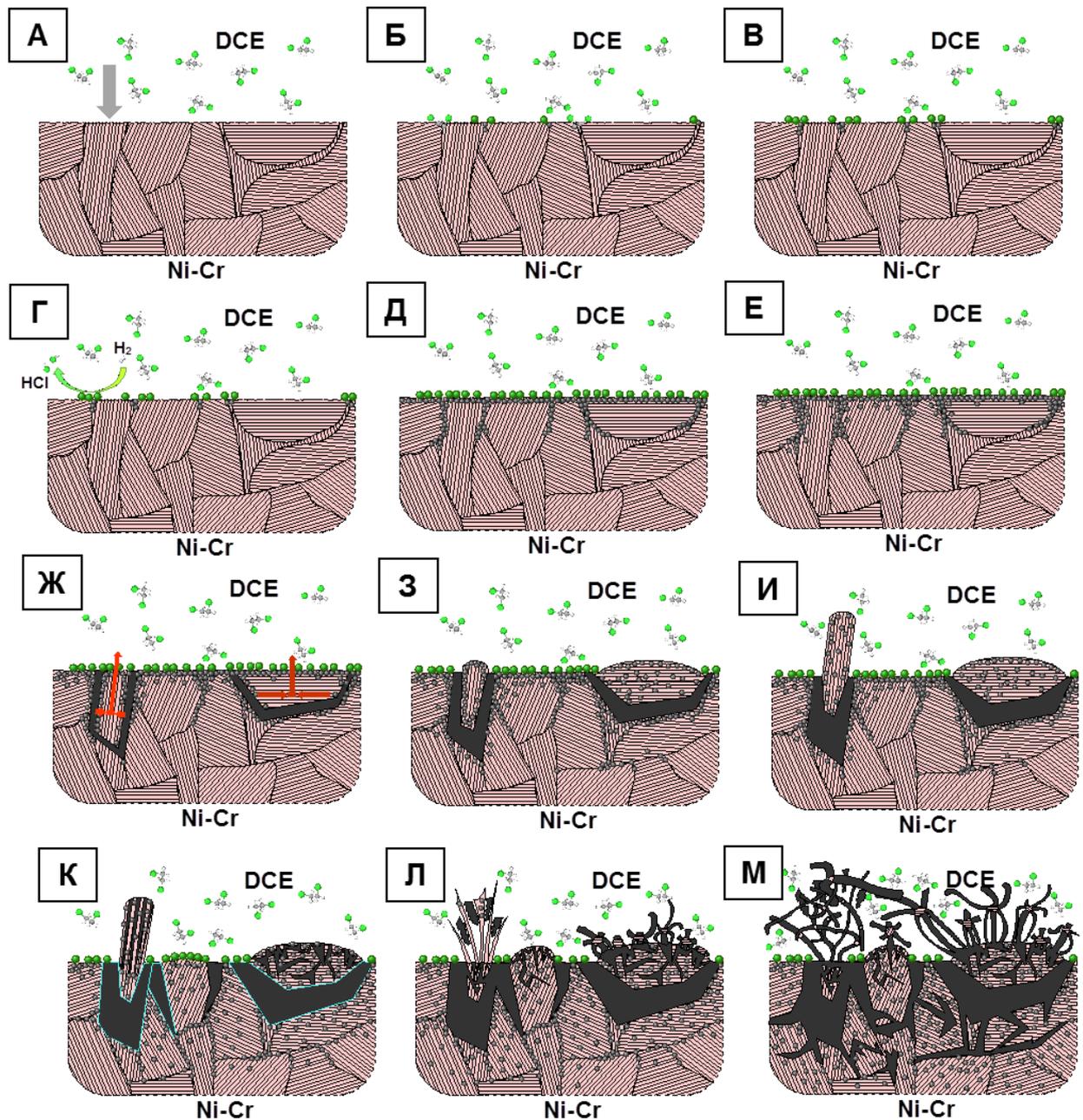


Рисунок 4.19 – Схематическое представление механизма УЭ массивного сплава Ni-Cr при его взаимодействии с реакционной смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$

Этап 1. Адсорбция и разложение 1,2-ДХЭ

Предварительно активированную поверхность сплава Ni-Cr приводят в контакт с реакционной атмосферой, содержащей пары $C_2H_4Cl_2$, разбавленные избытком H_2 (40 об. %) и аргоном. На первой стадии происходит адсорбция молекул $C_2H_4Cl_2$ с последующим разложением. Предполагается, этот процесс характеризуется быстрой химической коррозией сплава Ni-Cr, приводимой в действие окислительно-восстановительной парой HCl/H_2 [233, 220]. Как показано

методом ФМР, контакт сплава Ni-Cr, содержащего 20 масс.% Cr, с той же реакционной смесью сопровождался появлением активных ферромагнитных доменов, обогащённых никелем [220].

Этап 2. Перенос углерода в объём нихрома и диффузия углерода в зёрнах

Каталитическое разложение 1,2-ДХЭ на поверхности Ni-Cr сопровождается переносом атомов углерода в объём зёрен массивного сплава. Растворение углерода в сплаве Ni-Cr продолжается до тех пор, пока его концентрация не достигнет определённого уровня перенасыщения. Атомы углерода способны диффундировать по границам зёрен вглубь поликристаллической структуры нихрома (рисунок 4.19Д,Е). Следует упомянуть важную роль водорода, присутствующего в реакционной смеси (рисунок 4.19Г). Водород из газовой фазы реагирует с хемосорбированными атомами Cl с образованием HCl, тем самым удаляя хлор с поверхности и снижая его отравляющее действие.

Этап 3. Зародышеобразование графита на границах зёрен

На следующем этапе процесса происходит ключевое событие – появление зародышей графитоподобной фазы [13, 212, 213]. Известно, что этот процесс происходит на границах зёрен (рисунок 4.19Ж), что в конечном итоге становится основной причиной разрушения массивных сплавов [210]. Быстрое накопление углерода вблизи границ зёрен вызывает значительное напряжение в поликристаллической структуре сплава Ni-Cr, что способствует появлению сил, «выдавливающих» отдельные фрагменты сплава на поверхность проволоки (рисунок 4.19И). Возникновение структурного микронапряжения объясняет резкие изменения рельефа, проявляющиеся в виде характерных «выпуклостей» (рисунок 4.16Б) и металлических «усов» (рисунок 4.15Б-Г). Разрушение приповерхностного слоя способствует распространению процесса УЭ далее в основную массу сплава Ni-Cr, и описанные стадии 1-3 повторяются для новой «порции» нихрома, ещё не затронутой углеродной эрозией.

Этап 4. Дезинтеграция массивного сплава Ni-Cr с образованием активных частиц; рост углеродных нитей

На последней стадии процесса УЭ происходит дезинтеграция массивного сплава Ni-Cr с образованием отдельных дисперсных частиц. Разрушение происходит по всей доступной поверхности сплава, включая кристаллические домены, «экструдированные» на поверхность проволоки (рисунок 4.19К, Л). Металлические наночастицы, покидающие поверхность нихрома, далее функционируют как независимые центры роста УНВ (рисунок 4.19Л, М). Активные кристаллы обладают функционально дифференцированными гранями: одни активны в разложении молекул $C_2H_4Cl_2$ (лобовые), тогда как другие (тыльные) отвечают за формирование и рост графитоподобных нитей [4]. Быстропротекающий процесс дезинтеграции массивного сплава Ni-Cr в конечном итоге приводит к его полному разрушению с образованием большого количества активных частиц, катализирующих рост УНВ [81, 124, 233, 449].

4.3.5. Заключение

Детально изучен процесс углеродной эрозии массивного сплава Ni-Cr на ранних этапах взаимодействия с парами 1,2-ДХЭ. Метод просвечивающей электронной микроскопии, адаптированный для изучения макроскопических объектов (проволоки), оказался наиболее информативным. Обнаружены глубокие изменения, происходящие на поверхности нихрома под воздействием углеродной эрозии. Показано, что поверхность массивного сплава Ni-Cr разрыхляется с первых моментов контакта с реакционной смесью; появляются металлические «усы» размером до 10 мкм, образование которых объясняется возникновением значительных микронапряжений вследствие роста графитоподобной фазы в области межзёренных границ.

Показано, что дальнейшее распространение процесса УЭ ведёт к разрушению массивного сплава с формированием, отрывом и уносом металлических частиц от поверхности исходного сплава. Размер частиц находится в субмикронном диапазоне. Предложена общая схема процесса УЭ, состоящая из четырёх стадий:

1. Адсорбция и разложение 1,2-ДХЭ;
2. Перенос и растворение углерода в объёме массивного сплава;
3. Зарождение и рост фазы графита в области межзёренных границ;
4. Дезинтеграция сплава с образованием активных частиц роста УНВ.

Дисперсные частицы, формирующиеся в результате разрушения сплава, далее функционируют как катализатор синтеза углеродных нановолокон, одновременно участвуя в разложении $C_2H_4Cl_2$ и росте УНВ.

Результаты, представленные в разделе 4.3, опубликованы в совместных статьях [219, 468].

4.4. Разработка самоорганизующихся катализаторов на основе массивного сплавов никеля

Нанесённые никелевые катализаторы (например, Ni/SiO_2) являются наиболее широко известными системами, используемыми для каталитического разложения хлорзамещённых углеводородов с образованием УНМ [19, 69, 73-75, 78, 127]. Несмотря на более высокую устойчивость никеля к дезактивации под действием хлора, данные катализаторы редко демонстрируют выход углеродного продукта, превышающий уровень в 10 г/г_{Ni} [69]. Одной из возможных причин дезактивации нанесённых катализаторов, представляющих собой высокодисперсную систему, может являться неоптимальный размер активных частиц УНМ.

Принцип спонтанной дезинтеграции массивных сплавов в режиме УЭ, положенный в основу получения самоорганизующихся катализаторов (СОК), как бы предлагает системе самой «определиться», какой размер и состав частиц ей больше всего подойдёт для конкретно взятых реакционных условий. Как показали результаты сравнительных испытаний, подобный катализатор, формирующийся непосредственно в реакционных условиях, может характеризоваться высокой активностью в разложении хлоруглеводородов и устойчивостью к дезактивации.

В настоящем разделе рассмотрена схема формирования СОК в режиме УЭ массивных сплавов (на примере нихрома), методы предварительной активации поверхности для ускорения процесса углеродной эрозии сплавов, а также

представлены результаты испытаний полученных катализаторов, в том числе для переработки отходов хлорорганического синтеза.

4.4.1. Формирование самоорганизующегося катализатора

Получение самоорганизующихся катализаторов (СОК) основано на быстром процессе углеродной эрозии массивных сплавов на основе Ni в ходе контакта с реакционной смесью, содержащей пары 1,2-ДХЭ и водород. Процесс обычно характеризуется длительным индукционным периодом (до 3 ч), который может быть сокращён до 20-40 мин путём предварительной активации поверхности сплава [219]. Методы активации будут рассмотрены в Разделе 4.4.2. Основные этапы формирования самодиспергирующегося катализатора из массивного сплава Ni-Cr подробно описаны в Разделе 4.3. Упрощённая схема формирования СОК представлена на рисунке 4.20.



Рисунок 4.20 – Схема формирования самоорганизующегося катализатора в ходе углеродной эрозии массивного сплава Ni-Cr в реакционной смеси $7\% C_2H_4Cl_2/38\% H_2/Ar$

Вкратце, процесс состоит из стадий химической коррозии поверхности, растворения углерода в объёме сплава, нуклеации углерода и дезинтеграции

металлического изделия с образованием дисперсных активных частиц – центров роста углеродных нитей. В результате дезинтеграции массивного сплава в системе появляется большое количество фрагментов металла. Снимок таких частиц, отрывающихся от поверхности проволоки нихрома на ранней стадии его разрушения, можно видеть на рисунке 4.21. В дальнейшем эти частицы играют роль центров роста углеродных нановолокон, принимая активное участие в разложении 1,2-ДХЭ.

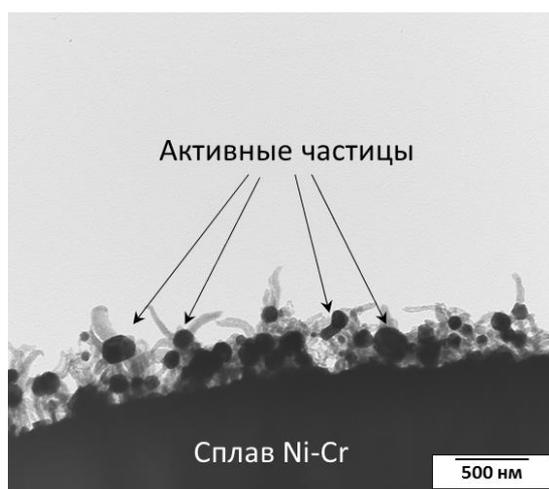


Рисунок 4.21 – Начальная стадия дезинтеграции нихрома с образованием активных частиц под действием реакционной смеси 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /Ar (600 °С). Данные ПЭМ

Процесс фрагментации массивного сплава идёт до его полного разрушения, в результате чего образуется массив активных металлических частиц, закреплённых в структуре растущих углеродных нитей (схема на рисунке 4.20). Размер активных частиц в составе формирующегося катализатора находится в субмикронном диапазоне 0.1-0.4 мкм.

Представим себе результат полной дезинтеграции исходной проволоки нихрома (диаметр – 0.1 мм, реальная плотность – 8.5 г/см³) с образованием условно идентичных частиц-кубиков с ребром $l = 250$ нм. Несложными расчётами легко показать, что общая площадь поверхности массивного Ni-Cr сплава после полного разрушения увеличится с 23 см² до ~56 000 см² (более чем на 3 порядка). При этом полная дезинтеграция 1 г сплава Ni-Cr приведёт к образованию примерно $5 \cdot 10^{12}$ «штук» активных кристаллов со средним размером 250 нм.

4.4.2. Разработка способа предварительной активации сплавов

Как показано в разделе 4.2, каталитическое разложение 1,2-ДХЭ на массивных металлах и сплавах характеризуется достаточно длительным индукционным периодом (ИП). За длительность ИП ($\tau_{\text{ИП}}$) условно принят отрезок времени, в течение которого регистрируемый прирост массы образца не превышает 100%. При взаимодействии проволоки нихрома с реакционной смесью $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ при $550\text{ }^\circ\text{C}$ продолжительность индукционного периода составляет порядка трёх часов [81]. Для сокращения времени задержки реакции $\tau_{\text{ИП}}$ предложено два различных способа активации поверхности массивных металлов и сплавов [233, 449]:

1. Травление в минеральных кислотах ($\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3/1$, 2-3 мин);
2. Окислительно-восстановительная (ОВ) активация (попеременная обработка изделия в окислительной (воздух) и восстановительной (H_2) атмосфере при $500\text{ }^\circ\text{C}$, 3 цикла, 90 мин).

Влияние обоих методов предварительной обработки на структуру поверхности никелевой фольги и нихромовой проволоки продемонстрировано на рисунках 4.22 и 4.23.

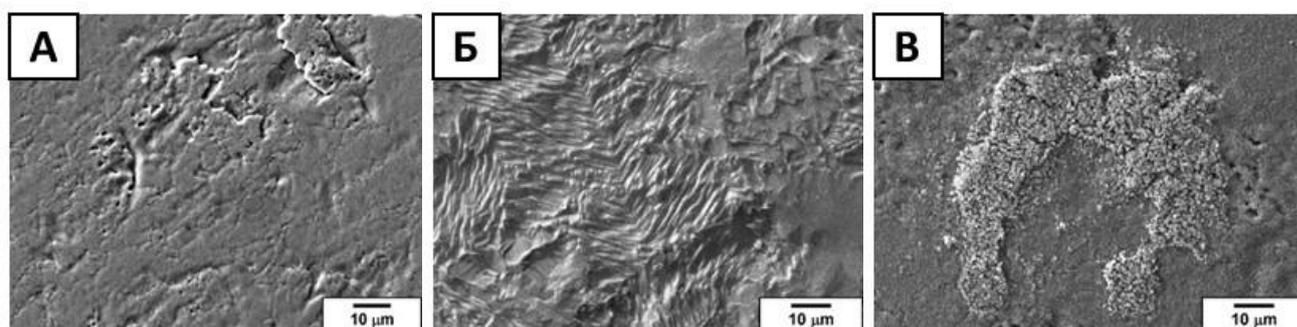


Рисунок 4.22 – Снимки СЭМ исходной поверхности фольги Ni (А), подвергнутой:
(Б) травлению в среде HCl/HNO_3 в течение 3 мин;
(В) трём циклам окислительно-восстановительной обработки при $500\text{ }^\circ\text{C}$

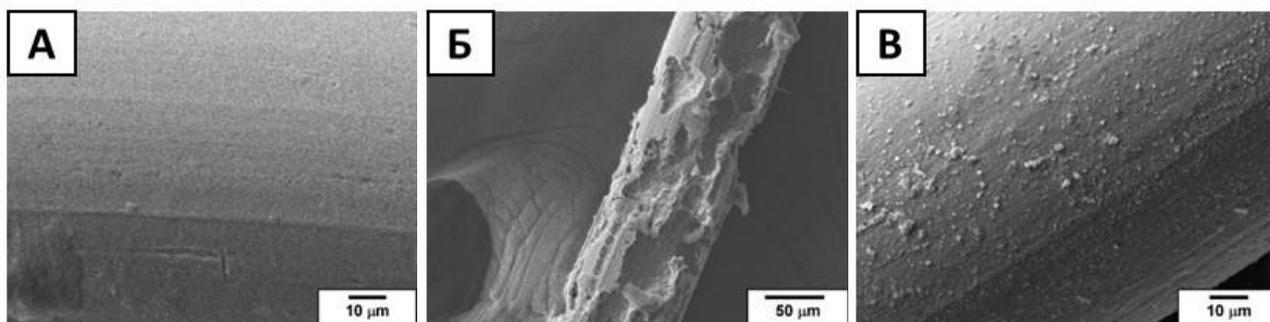


Рисунок 4.23 – Микрофотографии СЭМ исходной поверхности проволоки нихрома (А), подвергнутой: (Б) травлению в среде HCl/HNO_3 в течение 3 мин; (В) трём циклам окислительно-восстановительной обработки при $500\text{ }^\circ\text{C}$

Видно, что оба метода позволяют осуществить разрыхление поверхности сплава (металла) перед его реакцией с хлорзамещёнными углеводородами (рисунок 4.22 и 4.23) В конечном итоге это приводит к заметному сокращению длительности ИП (рисунок 4.24).

Показано, что травление в сильных минеральных кислотах вызывает изменение состава поверхности сплавов за счёт растворения содержащихся в них элементов. Компоненты нихромовой проволоки (Ni и Cr) растворяются с разной скоростью по причине различной реакционной способности, что приводит к изменению состава сплава в поверхностных слоях и образованию каверн (рисунок 4.23Б). В качестве основного недостатка такого способа следует указать частичную потерю активного компонента в результате кислотной обработки и образование кислотных отходов. В то же время, окислительно-восстановительная активация обеспечивает более тонкую перестройку поверхности в результате образования микродоменов на поверхности массивных металлических изделий (рисунки 4.22В и 4.23В). Данный вид обработки не ведёт к изменению состава сплавов, не даёт стоков и представляется наиболее подходящим для активации массивных сплавов.

Влияние разных типов активации поверхности нихрома на длительность ИП можно видеть из таблицы 4.3.

Таблица 4.3 – Влияние способа активации на длительность ИП ($\tau_{\text{ИП}}$) при взаимодействии Ni-фольги и нихромовой проволоки с реакционной смесью $7\% \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/38\% \text{H}_2/\text{Ar}$ при 550°C

№	Способ активации	*Длительность индукционного периода ($\tau_{\text{ИП}}$), мин	
		<i>Ni (фольга)</i>	<i>Нихром</i>
1	Без обработки	51	200
2	Кислотная обработка	40	50
3	Окислительно-восстановительная обработка (3 цикла)	34	38

* - время, за которое масса образца увеличивается на 100%.

Видно, что активация приводит к резкому сокращению задержки реакции. В случае необработанной поверхности нихрома заметное образование УНВ наблюдалось только через 200 мин взаимодействия с реакционной смесью (таблица 4.3). После активации Ni-Cr величина $\tau_{\text{ИП}}$ сокращается в 4-5 раз (травление – $\tau_{\text{ИП}} = 50$ мин, ОВ-обработка – $\tau_{\text{ИП}} = 38$ мин). Таким образом, ОВ-обработка оказывает наиболее сильное активирующее действие за счёт более эффективного и равномерного микроструктурирования поверхности, в отличие от процедуры кратковременного кислотного травления.

На рисунке 4.24 показано влияние наиболее эффективного способа активации – ОВ-обработки нихромовой проволоки и никелевой фольги – на кинетику взаимодействия с парами 1,2-ДХЭ при 550°C . Хорошо видно (рисунок 4.24Б), что в случае нихрома эффект предварительной обработки особенно значителен.

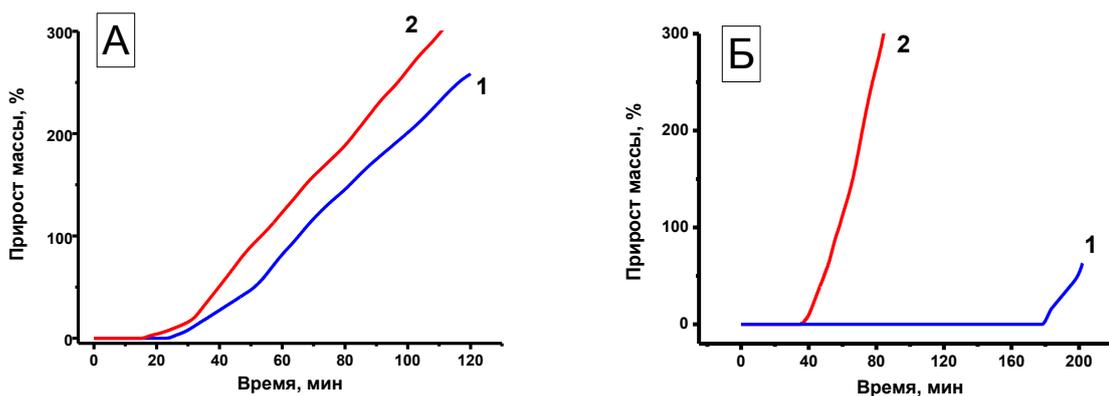


Рисунок 4.24 – Влияние предварительной обработки никелевой фольги (А) и проволоки нихрома (Б) на длительность ИП при взаимодействии с 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /Ar (550 °С): (1) – без активации; (2) – после окислительно-восстановительной обработки (3 цикла, 550 °С)

Микроснимки СЭМ, подтверждающие роль стадии активации, показаны на рисунке 4.25. Очевидно, что на активированной поверхности Ni-Cr отмечается присутствие значительно более длинных углеродных нитей, выросших за то же самое время экспозиции (16 мин).

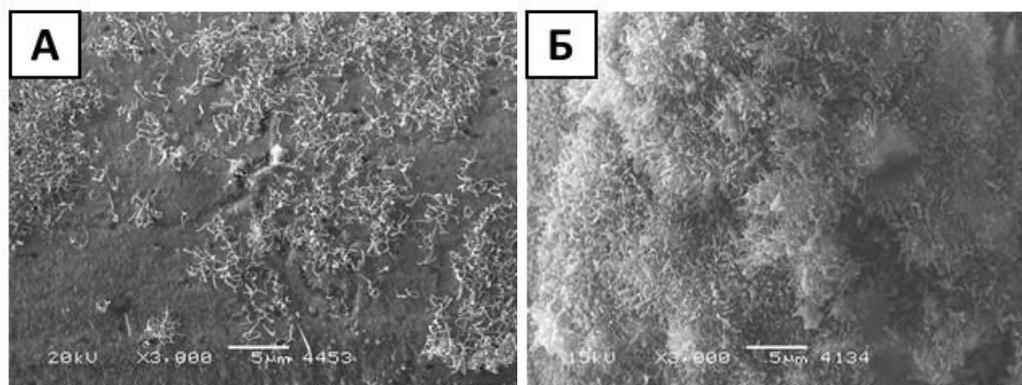


Рисунок 4.25 – Снимки СЭМ поверхности проволоки нихрома после 16 мин контакта с реакционной смесью 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /Ar при 550 °С: (А) – без предварительной обработки; (Б) – после ОВ-активации (3 цикла)

Таким образом, предварительная обработка массивных сплавов на основе никеля ускоряет их взаимодействие с углеродсодержащей средой, обеспечивая более благоприятные условия для последующей дезинтеграции [449]. Как показано в Разделе 4.3, в ходе индукционного периода поверхностный слой сплава подвергается глобальной реконструкции с образованием дисперсных

металлических частиц или доменов, обладающих набором свойств, необходимых для реализации механизма карбидного цикла, в соответствии с которым осуществляется дальнейший рост углеродных нановолокон.

4.4.3. Ресурсные испытания самоорганизующихся катализаторов в каталитическом пиролизе 1,2-ДХЭ

На данном этапе представлялось интересным сопоставление каталитических свойств образцов СОК и традиционной системы Ni-Al₂O₃, синтезированной методом соосаждения гидроксидов. Оксид алюминия в составе катализатора сравнения (даже в небольшой концентрации, 4-10 масс.%) выполняет функцию структурного промотора, предотвращающего быстрое спекание дисперсных частиц никеля при температуре реакции 500 °С и выше [202].

Результаты каталитических испытаний в реакции разложения 1,2-ДХЭ на катализаторах, полученных различными методами, представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Выход углеродного продукта, полученного на различных катализаторах на основе Ni. 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/Ar, T = 600 °С

№	Катализатор	Способ синтеза	Выход УНВ, г/г(Ni)	
			за 2 часа	за 4 часа
1	Ni-Al ₂ O ₃	Соосаждение гидроксидов	4.0	9
2	Массивный никель (фольга)*	УЭ	2.5	20
3	Массивный сплав Ni-Cr (проволока H80X20)*	УЭ	20	90

* - активируется предварительным травлением в смеси HCl/HNO₃.

Как видно из полученных данных (таблица 4.4), производительность образца сравнения (96% Ni-Al₂O₃, соосаждение) не превышает 10 г/Г_{Ni} (за 4 ч испытаний). В то же время катализаторы, полученные в режиме углеродной эрозии никелевой фольги и проволоки нихрома, за 4 ч реакции обеспечивают в 2-10 раз более высокий выход углеродного продукта. При этом следует отметить,

что приготовление катализатора в режиме УЭ происходит в непосредственно реакторе и предполагает быстрое разрушение массивного изделия (фольги, проволоки), играющего роль предшественника катализатора. Никакие дополнительные стадии (кроме активации предшественника) не требуются.

Результаты ресурсных испытаний образцов СОК, полученных из Ni-фольги и сплава Ni-Cr, представлены на рисунке 4.26. Основными газофазными продуктами каталитического разложения 1,2-ДХЭ (в условиях 100% конверсии) являются HCl и CH₄. Как уже отмечалось, метан образуется вследствие частичного гидрирования (газификации) углеродного продукта в избытке водорода.

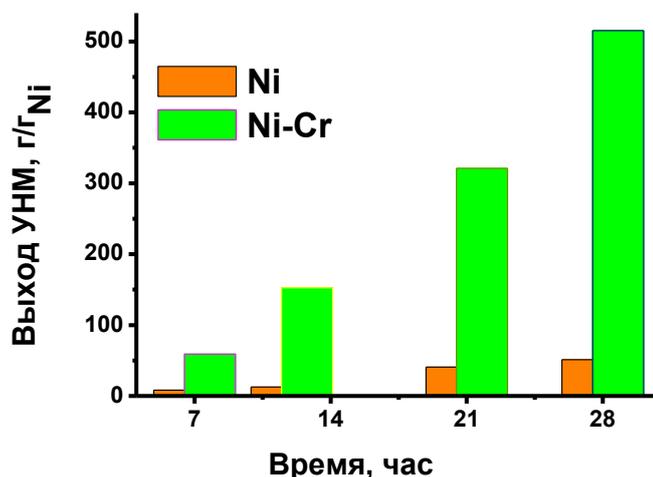


Рисунок 4.26 – Зависимость производительности (в $\Gamma_{\text{УНМ}}/\Gamma_{\text{Ni}}$) от времени для различных предшественников: фольги Ni и проволоки Ni-Cr (H80X20).

Разложение смеси 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/Ar при T = 550 °C

Как следует из рисунка 4.26, в результате дезинтеграции массивного сплава Ni-Cr образуется значительно более активный катализатор, чем в случае использования чистого никеля (фольга). Видно, что после 28 ч реакции производительность катализатора из Ni-фольги составляет ~ 50 г/гNi, тогда как для нихромовой проволоки выход УНМ достигает поистине впечатляющей цифры в 500 г/гNi! Судя по всему, катализатор из нихрома не утрачивает активности за 28 ч испытаний, о чём говорит неуклонно растущий выход УНВ (рисунок 4.26). Стоит отметить, что достигнутый уровень как минимум на порядок превосходит

значения выхода углеродного продукта, известные из литературы для разложения хлорзамещённых углеводородов на Ni-содержащих катализаторах. В то же время, выход УНВ в несколько сотен г/Г_{кат} не является редкостью для разложения обычных углеводородов [469, 472]. Например, в работе Т. Решетенко сообщается о достижении выхода УНВ в 700 г/Г_{кат} для разложения метана на катализаторе Ni-Cu-Al₂O₃ при температуре 675 °С [149].

Напомним, что по данным ЭДС (Раздел 4.2.4), процесс дезинтеграции никрома сопровождается перераспределением никеля и хрома в составе металлических дисперсных частиц. Каталитически активные частицы роста УНВ содержат Cr лишь в примесной концентрации (менее 1 ат.%), что, вероятно, придаёт им необычно высокую устойчивость к дезактивации, по сравнению образцами СОК, полученными из никелевой фольги [233].

Таким образом, самоорганизующиеся катализаторы на основе никеля, получаемые методом углеродной эрозии [219], представляют собой новую систему для разложения хлорзамещённых углеводородов, более эффективную в сравнении с аналогичным катализатором в оксидной форме, синтезированным методом соосаждения [461]. Использование массивных сплавов на основе никеля в качестве предшественников СОК упрощает метод их получения, а отсутствие в составе катализатора оксидных носителей (SiO₂, Al₂O₃) облегчает дальнейшую очистку углеродного наноматериала от нерастворимых минеральных примесей.

4.4.4. Использование самоорганизующихся катализаторов для разложения хлорорганических отходов

Разработанный метод оказался применимым не только для разложения индивидуальных хлоруглеводородов, но и для утилизации реальных хлорорганических отходов (ХОО), представляющих собой сложную смесь алифатических и ароматических хлорзамещённых углеводородов. По нашему запросу предприятие ВОАО «Химпром» (г. Волгоград) предоставило для испытаний образцы кубовых остатков производства винилхлорида (ВХ), трихлорэтилена (ТХЭ) и хлорметанов (ХМ). Брутто-формулы, рассчитанные из состава смесей, C_{1.81}H_{3.88}Cl_{1.43}, C_{1.93}H_{0.82}Cl_{4.25} и C_{1.87}H_{1.43}Cl_{3.91}, соответственно. В

качестве предшественника катализатора использовали проволоку нихрома, предварительно активированную травлением в кислоте.

Как видно из рисунка 4.27, углеродный продукт, полученный разложением многокомпонентных смесей хлоруглеводородов, представляет собой совокупность углеродных нитей, диаметром менее 1 мкм. В структуре УНВ хорошо видны каталитические частицы (рисунок 4.27А,Б,Г).

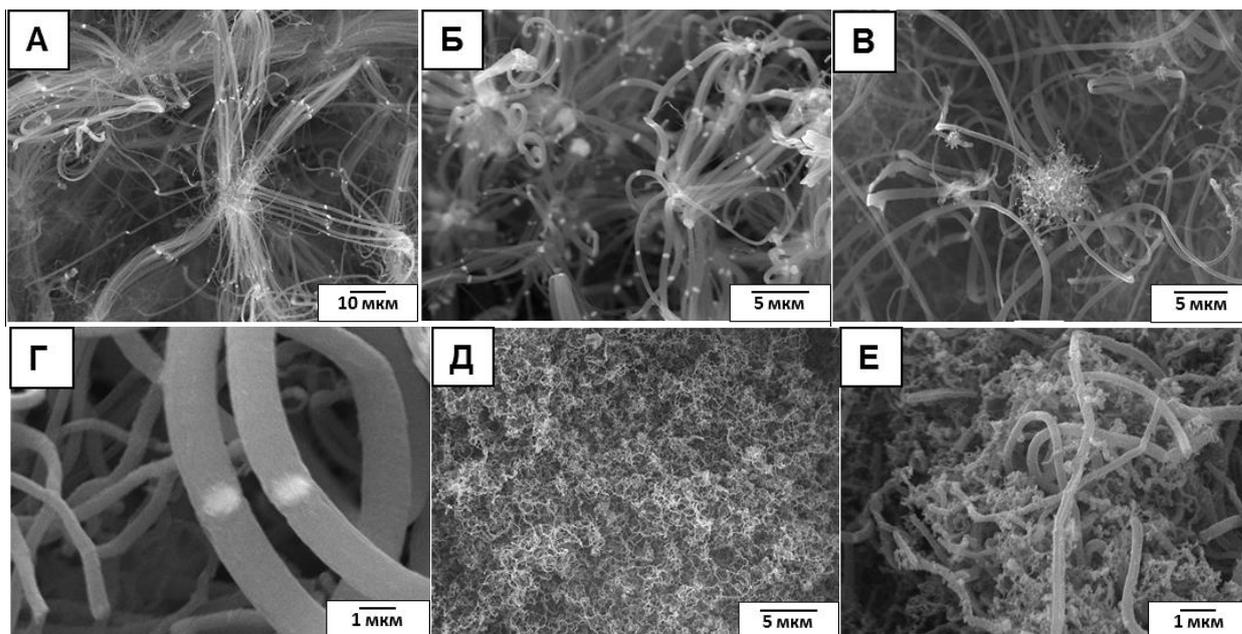


Рисунок 4.27 – Микроснимки СЭМ углеродного продукта, полученного в результате каталитического пиролиза отходов производства

ВХ (А, Б), ТХЭ (В, Г) и ХМ (Д, Е) на нихроме Н80Х20 при 600 °С.

Состав реакционной смеси: ХОО (7-10%) / Н₂ (35-40%) / Ar (остальное)

Видно (рисунок 4.27А,Б), что в случае разложения отходов производства ВХ отмечается формирование характерных пучков параллельно растущих углеродных нитей. При этом каждая частица катализирует рост УНВ как минимум в двух направлениях. В случае переработки отходов производства ТХЭ, помимо длинных нитей (рисунок 4.27Г), также встречается продукт, состоящий из комбинации субмикронных и наноразмерных нитей (рисунок 4.27В). Появление таких структур может объясняться вторичной дезинтеграцией субмикронных кристаллов с образованием мелких частиц, катализирующих рост тонких нитей. И наконец, переработка отходов производства ХМ ведёт к образованию углеродного продукта, состоящего из наиболее тонких нановолокон (рисунок 4.27Д).

Установлено, что предложенный метод позволяет достигать полного разложения отходов (100% конверсия) с селективностью по углероду (S_C), близкой к 80%. Наблюдаемое значение $S_C < 100\%$ объясняется наличием в реакционной смеси избытка водорода (35%), который способен вступать в реакцию с накопленным углеродным продуктом, образуя метан. Этот побочный процесс, известный как газификация углерода, уже упоминался в качестве одного из ключевых факторов, влияющих на тонкую структуру неупорядоченных углеродных нитей [390].

На основании полученных данных предложена принципиальная технологическая схема каталитической трансформации многокомпонентных хлорорганических смесей, которая имеет общий, концептуальный характер и может быть применима для всех видов хлорорганических отходов и побочных продуктов на любом предприятии органического синтеза. Схема представлена на рисунке 4.28. В основе метода переработки лежит процесс каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводородов $C_nH_mCl_k$ с применением СОК на основе никеля.

Хлорорганические отходы со всех потоков производства объединяются в сборнике. Сформированная таким образом многокомпонентная смесь насосом по трубопроводу направляется в испаритель. В качестве испарителя, в зависимости от фракционного состава и характеристик смеси, может быть использовано стандартное оборудование: ребойлер, ребойлер со вставным огневом нагревателем, кожухотрубный теплообменник с плавающей головкой, трубчатая печь. После выхода из испарителя реакционный газ смешивается с водородом и направляется в адиабатический реактор периодического действия, снабжённый сменной решёткой из Ni-сплава. Для снижения затрат вместо водорода может быть использован более дешёвый водородсодержащий газ. По завершении процесса реактор дросселируется, побочный продукт – газообразный хлороводород – может быть направлен на стадию оксихлорирования этилена, процессы гидрохлорирования, либо для получения абгазной соляной кислоты. Целевой продукт – углеродный нановолокнистый материал в виде порошка

выгружается снизу реактора и по транспортеру направляется в цех компаундирования с ПВХ либо отгружается на склад. Введение углеродного продукта в ПВХ предполагается делать методом перегрануляции на стадии экструзии.

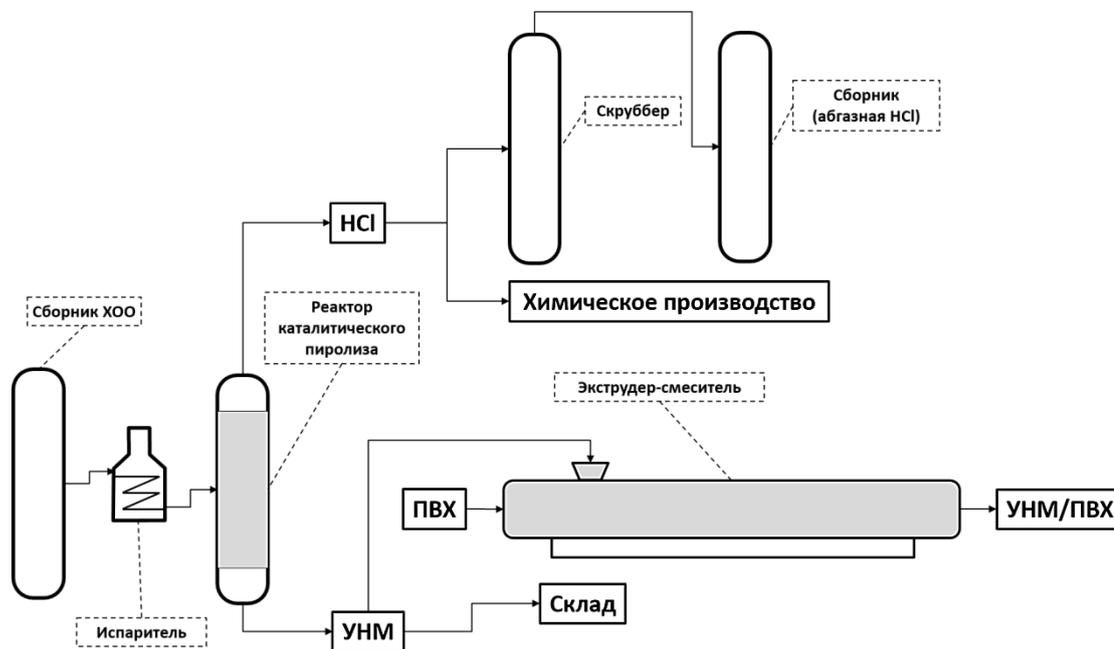


Рисунок 4.28 – Принципиальная технологическая схема переработки ХОО на Ni-содержащих СОК с получением УНВ

Таким образом, экспериментально показана принципиальная возможность каталитической переработки сложных смесей хлорзамещённых углеводородов с применением СОК и предложена схема реализации процесса в промышленности. Разработанный метод позволяет извлекать из состава трудноутилизируемых отходов углерод в виде наноструктурированного волокнистого материала, о котором далее пойдёт речь в Разделе 4.5.

4.4.5. Заключение

Анализ результатов исследования позволяет заключить, что активные Ni-содержащие частицы, образующиеся в результате протекания углеродной эрозии массивных сплавов на основе никеля, составляют основу эффективного катализатора пиролиза хлорзамещённых углеводородов с получением УНМ. В то время как выход УНВ на катализаторе Ni-Al₂O₃, приготовленном методом

соосаждения, не превышал $10 \text{ г/г}_{\text{Ni}}$, производительность самоорганизующихся катализаторов (массивный никель, нихром) оказалась выше на 1-2 порядка.

По результатам ресурсных испытаний (28 ч), производительность СОК на основе нихрома составила $\sim 500 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{Ni}}$, что не является предельной величиной. Максимальное значение выхода УНВ для Ni-фольги составило $50 \text{ г/г}_{\text{Ni}}$. Наличие остаточного содержания хрома (менее 1 ат.%) в составе активных частиц, формирующихся в результате дезинтеграции нихрома, рассматривается в качестве вероятного фактора, обеспечивающего высокую активность и стабильность СОК на основе нихрома.

Продемонстрирована применимость каталитической системы на основе сплава Ni-Cr для переработки многокомпонентных смесей хлорзамещённых углеводородов (отходы производства ВХ, ТХЭ и ХМ) с получением УНМ. Предложена принципиальная схема каталитической переработки ХОО на предприятиях органического синтеза. Таким образом, контролируемый процесс углеродной эрозии сплавов на основе никеля может быть рекомендован в качестве научной платформы для создания эффективных катализаторов переработки хлорорганических отходов.

Результаты, представленные в разделе 4.4, опубликованы в совместных статьях [233, 234, 462, 470], а также запатентованы [471].

4.5. Морфология и структура углеродного продукта, образующегося в результате дезинтеграции массивных сплавов Ni-M

В настоящем разделе будут рассмотрены особенности морфологии и структуры углеродного продукта, формирующегося в результате каталитического разложения хлорзамещённых углеводородов в режиме УЭ массивных изделий из никеля и его сплавов. В результате дезинтеграции массивных сплавов в агрессивной реакционной атмосфере формируются дисперсные частицы субмикронного размера, на которых осуществляется рост углеродных наноструктур. Следует отметить, что морфология углеродного продукта преимущественно представлена нитями, особенности строения которых будут

рассмотрены ниже. Также обсуждено влияние температуры и выхода углеродного продукта на его текстурные характеристики.

4.5.1. Первичная структура УНМ

В случае разложения хлорзамещённых углеводородов в режиме УЭ сплавов никеля наблюдается формирование углеродного наноматериала со структурными особенностями, аналогичными тем, которые рассмотрены в Главе 3. Для исследования первичной структуры УНМ использовали метод ПЭМ. На рисунках 4.29-4.31 приведены микрофотографии углеродного наноматериала, полученного в результате разложения 1,2-ДХЭ при 550 °С на массивных сплавах никеля (нихром, хромель, никелевая фольга). Углеродный продукт в основном представлен в виде нановолокон, имеющих характерную рыхлую упаковку («перистая» структура [384]).

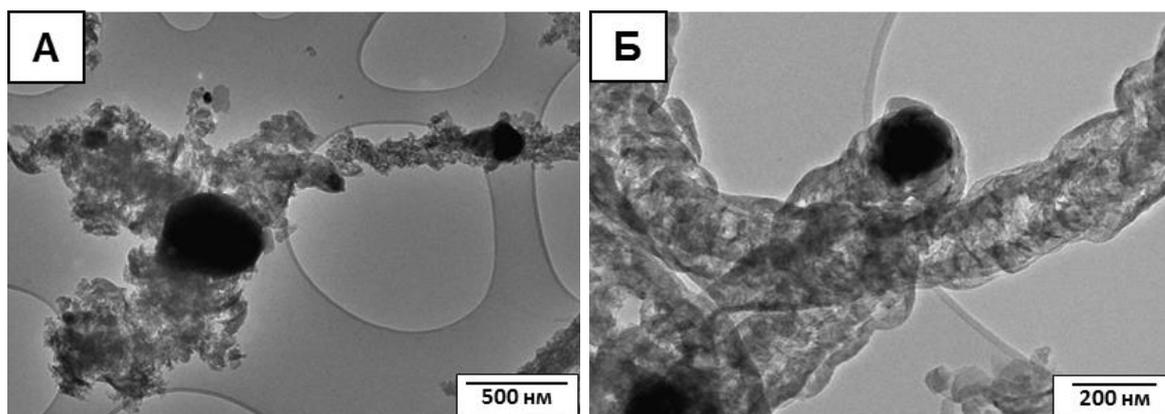


Рисунок 4.29 – Снимки ПЭМ углеродных нитей, полученных разложением реакционной смеси 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/55% Ar на массивных сплавах Ni-Cr: (А) – хромель (марка НХ 9, ~10% Cr); (Б) – нихром (марка Н80Х20, ~20% Cr)

На рисунке 4.31 можно видеть снимки ПЭМ, на которых запечатлена так называемая «мозаичная» структура углеродных нитей. Видно, что мозаичные нити состоят из отдельных углеродных наноблоков размером около 15-30 нм (рисунок 4.31Б, В). Начальный этап формирования мозаичных наноструктур (10 минут взаимодействия с реакционной смесью) представлен на рисунке 4.31В. Как правило, разложение 1,2-ДХЭ на никелевой фольге или стандартизированных сплавах никеля ведёт к росту углеродных нитей с такой «ажурной» структурой.

Как и в случае с УНВ перистой морфологии, образование углеродных нитей мозаичной структуры определяется импульсным характером диффузии атомов углерода на второй стадии карбидного цикла. Пертурбации в диффузионном потоке, в свою очередь, обусловлены существованием периодического процесса «хлорирования-дехлорирования» на металлической поверхности, где одновременно протекают процессы каталитического разложения молекул $C_2H_4Cl_2$ и нуклеации графитоподобной фазы [128].

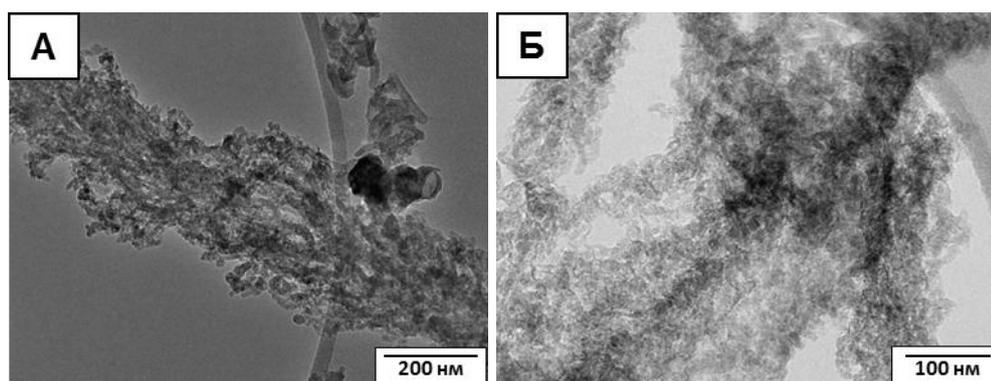


Рисунок 4.30 – Снимки ПЭМ углеродных нитей, полученных в результате разложения реакционной смеси 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /55% Ar при 550 °С на массивных изделиях: (А) – нихром (Н60Х15, ~15% Cr); (Б) – фольга Ni

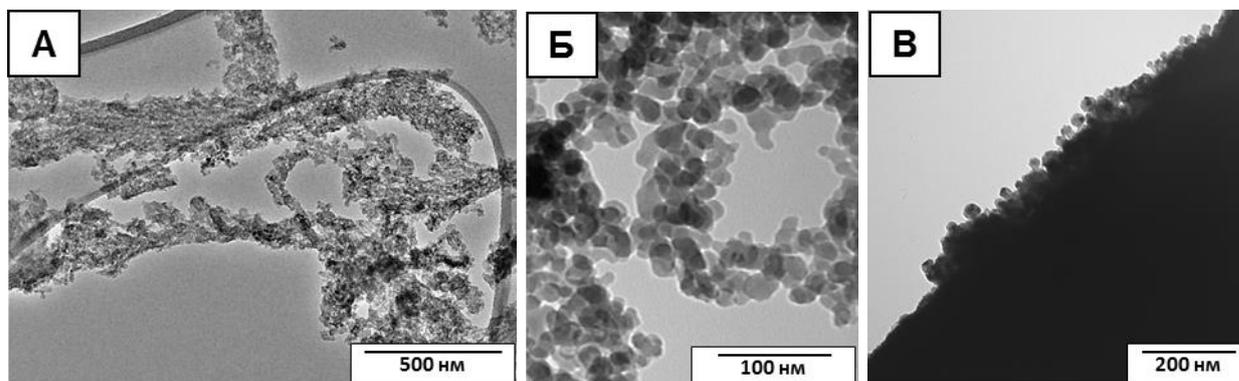


Рисунок 4.31 – Снимки ПЭМ мозаичных углеродных наноструктур, полученных в результате разложения реакционной смеси 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /55% Ar на нихроме при температуре: (А) – 600 °С; (Б) – 700 °С;
(В) – начальный этап роста мозаичных наноструктур

Согласно данным ЭДС, углеродный продукт, полученный в результате разложения 1,2-ДХЭ, содержит в среднем 1-1.5 ат.% хлора [233]. Полученный

результат хорошо согласуется с литературными данными, указывающими на сравнительно низкую концентрацию хлора в составе УНМ, образующихся в результате разложения хлоруглеводородов (0.07% [79], 0.25% [69], 2.1% [69]). В то же время стоит отметить, что хлор в наибольшей концентрации присутствует на поверхности активных металлических частиц в хемосорбированном ионном состоянии [69, 79, 233].

Структуру УНВ исследовали с помощью методов РФА и ПЭМВР. Согласно данным РФА (рисунок 4.32), образец УНВ, полученный при разложении 1,2-ДХЭ на массивном сплаве Ni-Cr ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$), в основном представлен фазой так называемого «турбостратного» углерода, известного в зарубежной литературе под аббревиатурой TSCNF (turbostratic carbon nanofibers) [19, 69, 129, 473]. Турбостратная структура sp^2 углерода может быть определена как практически не имеющая порядка в характере упаковки слоёв графена (со случайными поворотами и сдвигами), несмотря на то, что базальные плоскости остаются параллельными друг другу. Следует отметить, что форма дифракционного пика вблизи $2\theta = 25^{\circ}$ определяется средним числом слоёв графена в пакете (рисунок 4.32).

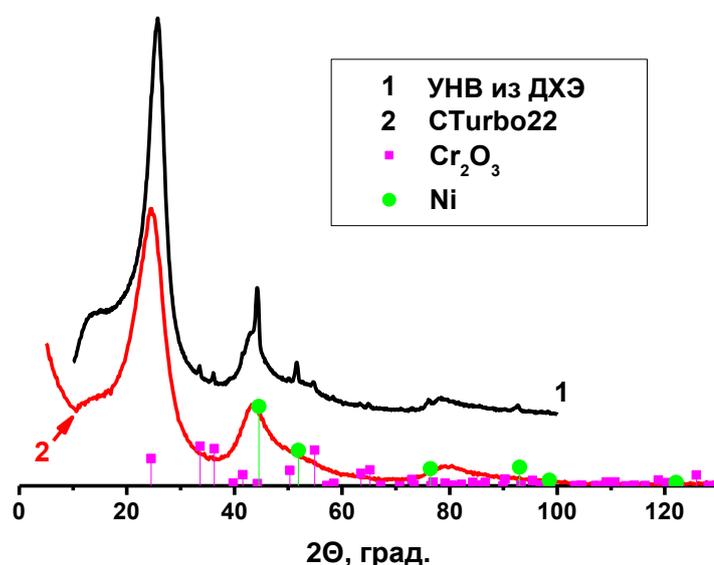


Рисунок 4.32 – Дифрактограмма образца «УНВ из ДХЭ», полученного в результате разложения 1,2-ДХЭ при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ на нихроме (1), и расчётная дифрактограмма для турбостратного углерода (2) (образец «CTurbo22» [474])

Наличие графеновых слоёв, упакованных хаотичным образом и развёрнутых друг относительно друга в структуре углеродных нитей, можно наблюдать на снимке ПЭМВР, приведённом на рисунке 4.33.

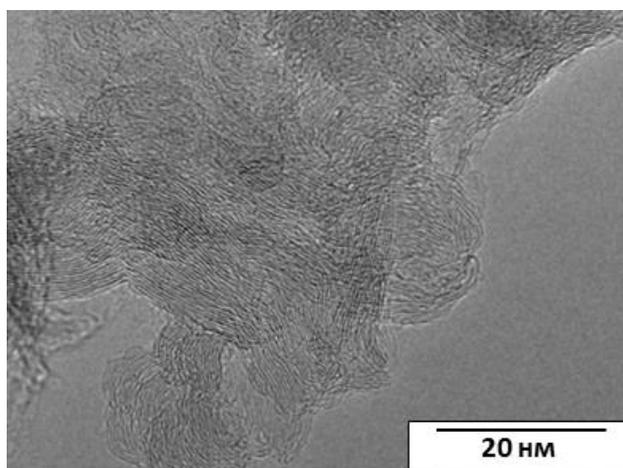


Рисунок 4.33 – Снимок ПЭМВР, демонстрирующий турбостратную структуру фрагмента УНВ. Ni-Cr (нихром), 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/55% Ar, T = 550 °C, 2 ч

4.5.2. Вторичная структура УНМ

Как видно из рисунка 4.34, наноструктурированный углеродный материал, полученный методом каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ на массивных сплавах никеля, представлен углеродными нитями субмикронной толщины. Часто отмечается рост пучков параллельных углеродных нитей (рисунок 4.34В, Г). Данная особенность обусловлена характером зарождения активных центров роста и, в конечном счёте, определяет необычные макроскопические свойства углеродного продукта (Глава 5).

Особый интерес представляет информация о структуре поверхности металлических частиц, на которых происходит формирование углеродного продукта. На рисунке 4.35 показаны снимки СЭМ пучков наноразмерных углеродных нитей, полученных в результате разложения 1,2-ДХЭ при T = 550 °C на никелевой фольге и Ni-Cr сплаве (нихром). Массивные металлы/сплавы предварительно активировали путём травления в смеси соляной и азотной кислот. Видно, что углеродные нити растут в одном направлении в виде организованного пучка, что в целом отражает поликристаллическую структуру массивных сплавов никеля, из которых формируются активные частицы. Отметим, что подобная

картина не наблюдается в случае, когда углеродные нити растут на отдельных, не связанных между собой металлических частицах разного размера, присутствующих обычно в составе нанесённых катализаторов.

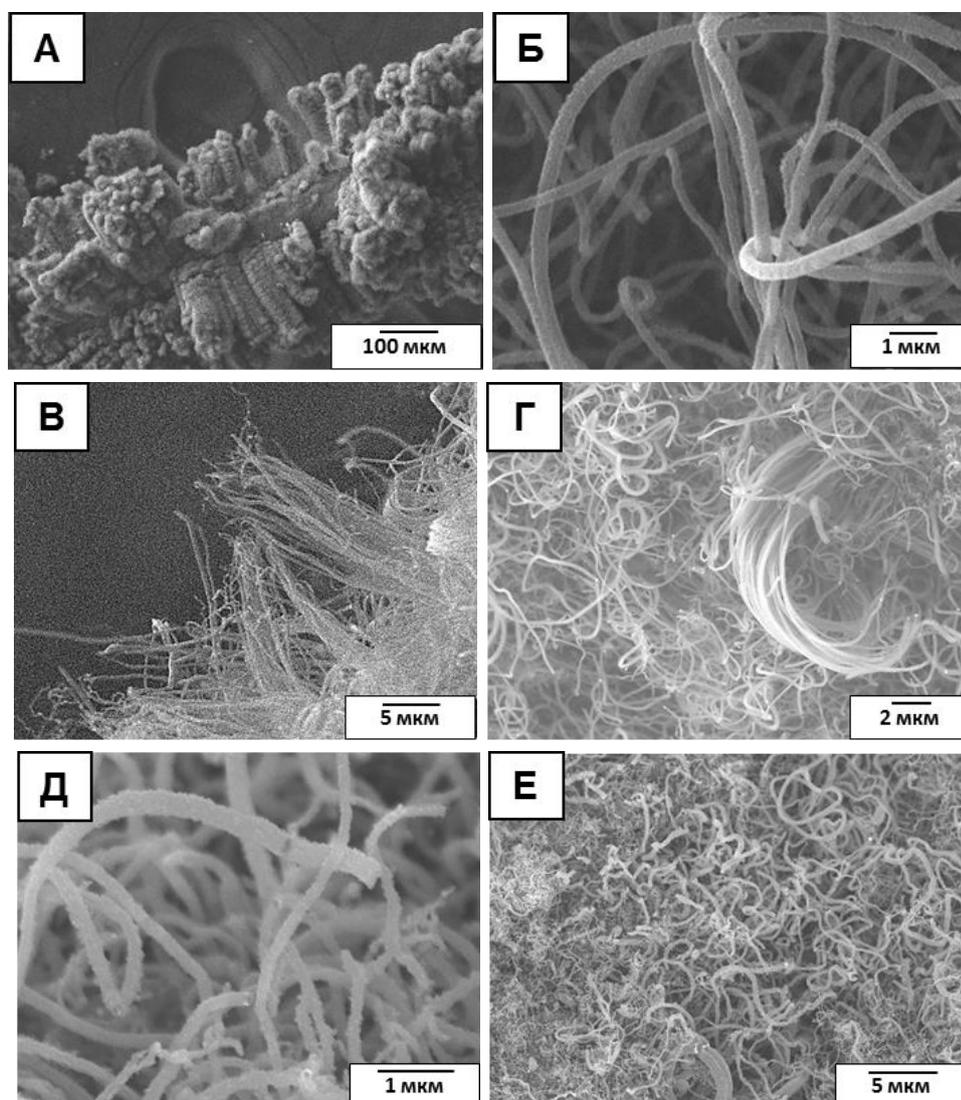


Рисунок 4.34 – Снимки СЭМ углеродного наноматериала, полученного на различных массивных сплавах никеля: (А, Б) – нихром (Ni-Cr, H80X20); (В) – Ni-фольга; (Г) – хромель (Ni-Cr, HX 9); (Д) – алюмель (Ni-Al, HMЦAK2-2-1); (Е) – копель (Ni-Cu, MНMЦ43-0,5). Реакционная смесь: 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/Ar

Установлено, что температура реакции оказывает заметное влияние на вторичную структуру углеродных нитей, растущих на сравнительно крупных кристаллах никеля (0.3-0.8 мкм). Так, при повышении температуры до 650-750 °С наблюдаются значительные изменения в морфологии УНВ. Как видно из рисунка 4.35, «высокотемпературный» углеродный продукт представлен нитями,

свитыми в нерегулярные микроспирали. Наблюдаемый факт можно объяснить появлением анизотропного эффекта в присутствии каталитического яда (HCl), вызывающего скручивание углеродных нитей в спирали (кольца). Согласно исследованию С. Мотоджимы и коллег, скорость осаждения углерода на гранях (100), (110) и (111) кристалла никеля может существенно различаться, что и приводит к характерному закручиванию растущих углеродных нитей [475, 476]. Регулярные углеродные микроспирали могут быть синтезированы из C_2H_2 [477] с добавлением малого количества S- или P-содержащих органических веществ, играющих роль селективных отравляющих агентов, вызывающих появление упомянутого анизотропного эффекта [475–477].

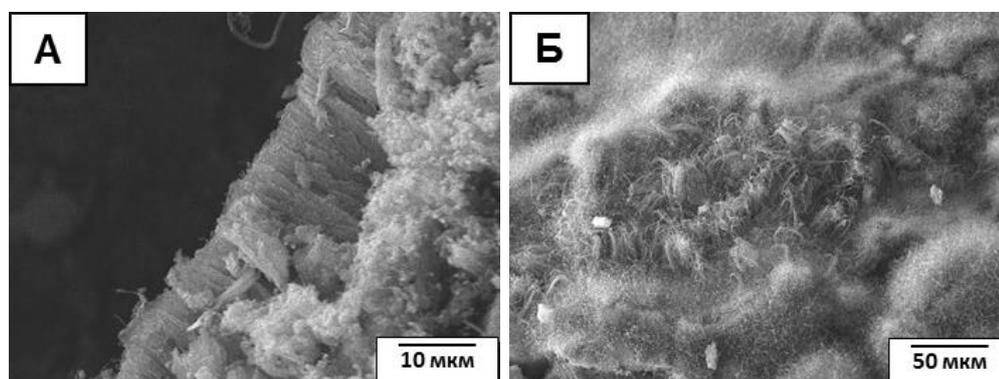


Рисунок 4.35 – Снимки СЭМ углеродного продукта, полученного в результате разложения 7% $C_2H_4Cl_2/38\%H_2/Ar$ (550 °С) на нихроме (А) и Ni-фольге (Б)

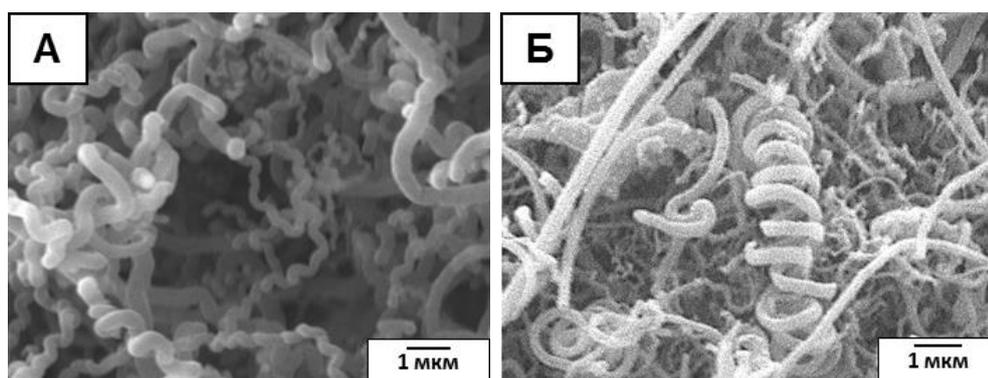


Рисунок 4.36 – Спиральная морфология УНВ, полученных в результате разложения смеси 7% $C_2H_4Cl_2/38\%H_2/Ar$ на различных изделиях из никеля:

(А) – Ni-фольга, 750 °С; (Б) – нихром (Ni-Cr), 650 °С

Известно, что углеродные наносферы являются одним из возможных вариантов наноструктурированного продукта, образующегося в результате

разложения различных хлорзамещённых углеводородов [73, 127]. На рисунке 4.37 можно видеть «псевдо-глобулярную» морфологию УНВ.

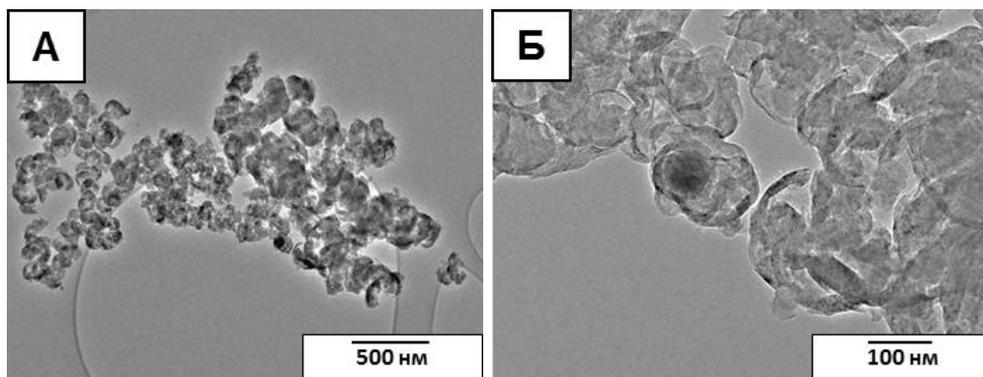


Рисунок 4.37 – Псевдо-глобулярная морфология УНМ, полученного при разложении реакционной смеси 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/Ar на Ni-фольге (700 °С)

В данном случае углеродный продукт не является волокнистым и состоит из хаотического скопления углеродных полусфер, толщиной до 10 нм и диаметром до 200 нм (рисунок 4.37). Образование подобных структур также осуществляется на дисперсных металлических частицах никеля в импульсном, дискретном режиме.

4.5.3. Текстурные характеристики УНМ

Установлено, что температура реакции оказывает существенное влияние на текстурные свойства получаемого углеродного продукта. Это наблюдение проиллюстрировано на рисунке 4.38. Видно, что величины удельной поверхности и объёма пор проходят через максимум при температуре 600 °С и проявляют тенденцию к снижению с повышением температуры реакции. Также установлено, что плотные углеродные отложения, образующиеся при 750 °С (т.е. за пределами оптимальной температурной области углеродной эрозии), характеризуются наименьшими значениями $S_{БЭТ}$ и $V_{пор}$ (рисунок 4.38).

На рисунке 4.39 приведены изотермы адсорбции азота для образцов УНВ, полученных при различной температуре реакции. Во всех случаях наблюдаемая форма кривых может быть отнесена к изотерме IV типа с петлёй гистерезиса, характерной для щелевидных пор, присутствующих в углеродных нановолокнах с сегментированной структурой [19].

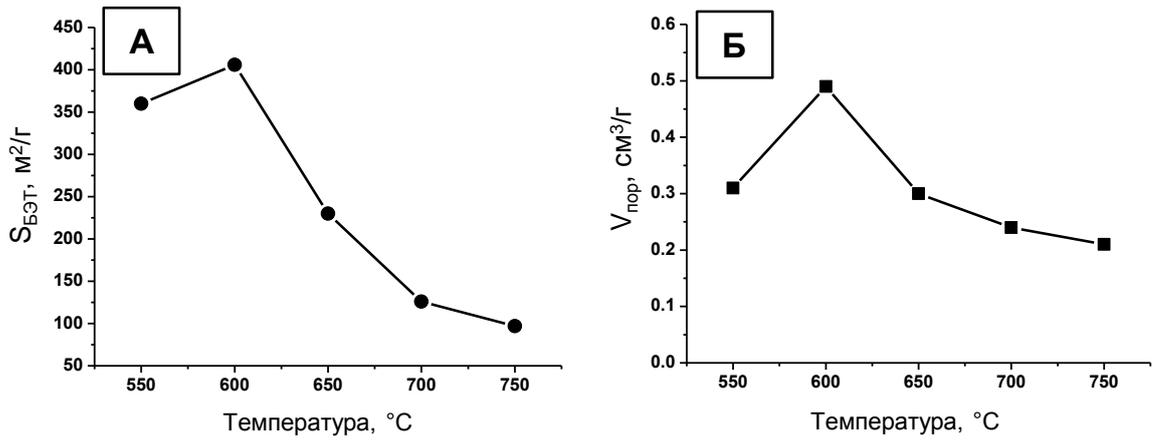


Рисунок 4.38 – Влияние температуры реакции на текстурные свойства УНМ, полученного разложением смеси 7% $C_2H_4Cl_2/38\% H_2/Ar$ на массивном сплаве Ni-Cr: (A) – удельная поверхность (S_{BET}); (B) – объём пор ($V_{пор}$)

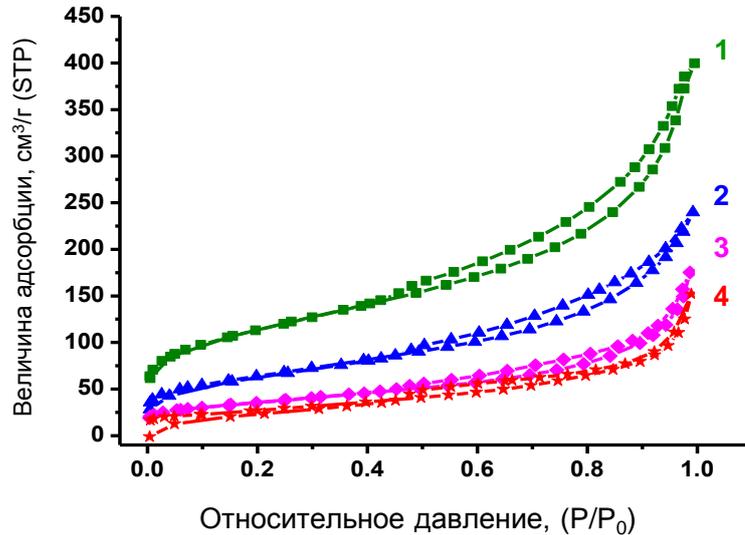


Рисунок 4.39 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов УНВ, полученных разложением смеси 7% $C_2H_4Cl_2/38\% H_2/Ar$ на нихrome при различных температурах: (1) – 600 $^{\circ}C$; (2) – 660 $^{\circ}C$; (3) – 700 $^{\circ}C$; (4) – 750 $^{\circ}C$

Влияние выхода углеродного продукта на текстурные характеристики УНВ показано на рисунке 4.40. Видно, что получение УНМ с высокой удельной поверхностью ($340-360 m^2/g$) и объёмом пор ($> 0.3 cm^3/g$) следует ожидать в том случае, когда выход УНВ находится в пределах $50-200 g/\Gamma_{Ni}$.

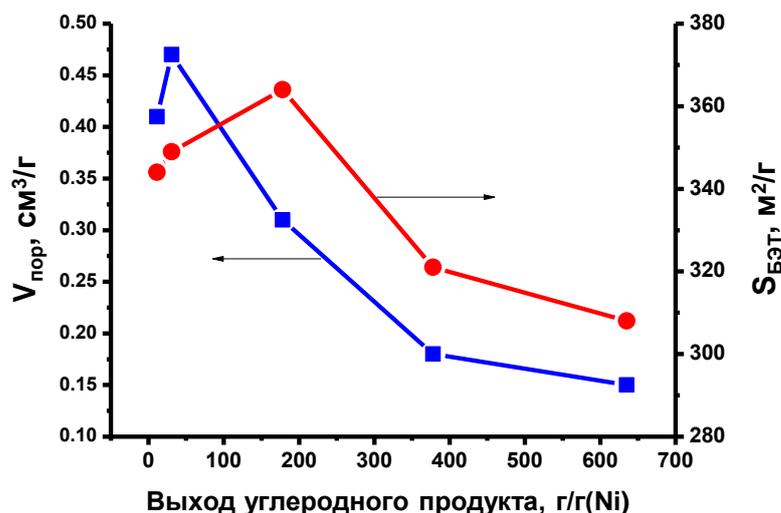


Рисунок 4.40 – Зависимость удельной площади поверхности (●) и объема пор (■) углеродного наноматериала от выхода УНМ (в пересчёте на 1 г Ni).

Разложение 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /Ar на сплаве Ni-Cr (нихром) при 600 °C

Таким образом, результаты исследования текстурных свойств углеродного наноматериала показали, что рекомендуемое значение выхода УНВ находится в районе 200 г/Г(Ni), что позволяет избежать негативного эффекта, вызванного неконтролируемым образованием аморфных углеродных отложений. В то же время следует отметить, что уровень производительности катализатора в 200 г/Г_{Ni} предполагает, что теоретически для разложения 1000 кг 1,2-дихлорэтана с образованием УНМ с уникальными структурными и текстурными свойствами будет достаточно использовать лишь 1 кг массивного сплава на основе Ni.

4.5.4. Заключение

Показано, что в результате углеродной эрозии и дезинтеграции массивных сплавов никеля в ходе каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ образуется углеродный наноматериал, имеющий преимущественно волокнистую природу. Характер упаковки графеновых пакетов в теле углеродных нитей является нерегулярным. Отмечается рост углеродных нитей с мозаичной структурой, составленной из отдельных блоков размером 15-30 нм. При разрушении никелевой фольги в условиях реакции также могут формироваться углеродные полусферы («скорлупки») толщиной ~ 10 нм и диаметром до 200 нм.

В результате спонтанной дезинтеграции массивных сплавов никеля при контакте с парами 1,2-ДХЭ обнаруживается тенденция к формированию пучков углеродных нитей, растущих параллельно друг другу. Толщина углеродных нитей задаётся размером активных частиц роста УНВ и находится в субмикронном диапазоне (0.1-0.6 мкм). С ростом температуры процесса наблюдается склонность углеродных нитей к закручиванию с образованием нерегулярных спиралей.

Обобщая полученные данные, следует заключить, что для всех углеродных наноматериалов, формирующихся в результате КП хлоруглеводородов, наблюдается характерный дискретный режим роста. Механизм формирования таких углеродных наноструктур будет подробно рассмотрен в Главе 5.

Результаты, представленные в разделе 4.5, опубликованы в совместных публикациях [6, 220, 233].

4.6. Выводы

По итогам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Изучены кинетические аспекты процесса углеродной эрозии (УЭ) и дезинтеграции массивных сплавов никеля при разложении 1,2-ДХЭ. Показано, что в отсутствие H_2 в реакционной смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ag$ процесс УЭ подавляется. На примере нихрома найден и обоснован температурный диапазон («рабочее окно») эффективного протекания УЭ (550-700 °С).
2. Показано, что процесс УЭ нихрома начинается с химической коррозии сплава Ni-Cr, приводящей к обособлению активных никелевых доменов, детектируемых методом ФМР. Появление и рост фазы приводит к полной дезинтеграции массивных сплавов Ni-Cr с образованием активных частиц на основе никеля (> 90% Ni) и неактивных кристаллитов, обогащённых хромом (~ 80% Cr). Активные металлические частицы, инкорпорированные в структуру растущих углеродных нитей, имеют близкий субмикронный размер (0.1-0.6 мкм).
3. Детально изучен процесс углеродной эрозии массивного сплава Ni-Cr на ранних этапах взаимодействия с парами 1,2-ДХЭ. Показано, что поверхность сплава разрыхляется с первых минут контакта с реакционной смесью, что объясняется возникновением микронапряжений вследствие прорастания углерода

в области межзёренных границ. Дальнейшее распространение процесса УЭ ведёт к разрушению массивного сплава с отрывом и уносом металлических частиц от поверхности. Предложена общая схема протекания процесса УЭ.

4. Предложен способ получения самоорганизующихся катализаторов (СОК) на основе углеродной эрозии и спонтанной дезинтеграции массивных никелевых сплавов. Найдено, что наличие примеси Cr (0.3-0.5 ат.%) в составе активных никелевых частиц играет решающую роль в стабилизации каталитических свойств никеля в процессе каталитического пиролиза. Показано, что выход углеродного продукта в каталитическом разложении 1,2-ДХЭ на нихроме практически не ограничен дезактивацией и может достигать 500 г/г_{Ni} (28 ч, 600 °С). Продемонстрирована применимость разработанного катализатора для переработки многокомпонентных смесей хлорзамещённых углеводородов (отходы производства винилхлорида, трихлорэтилена и хлорметанов) с получением УНМ.

5. Рассмотрены структурные и морфологические особенности углеродного продукта, получаемого в результате каталитического пиролиза хлорзамещённых углеводородов и их смесей (промышленных отходов). В результате спонтанной дезинтеграции сплавов никеля при контакте с парами 1,2-ДХЭ обнаружена тенденция к формированию пучков углеродных нитей, растущих параллельно друг другу. Полученные углеродные нити характеризуются «мозаичным» устройством и рыхлой упаковкой из отдельных блоков. Мозаичная морфология УНВ обусловлена обратимым отравлением поверхности активных частиц хлором. Углеродный продукт имеет развитую поверхность (340-360 м²/г), которая кратно снижается при повышении температуры реакции с 600 до 750 °С.

6. Контролируемый процесс углеродной эрозии сплавов на основе никеля может быть рекомендован в качестве научной платформы для создания эффективных катализаторов синтеза нановолокнистых углеродных материалов, а также для переработки хлорорганических отходов с получением УНМ.

ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ Ni-M

5.1. Введение

В предыдущей главе продемонстрирована возможность использования явления углеродной эрозии массивных сплавов-предшественников для приготовления самоорганизующихся катализаторов (СОК) [478]. В то же время известно, что каталитические свойства никеля могут значительно изменяться при его сплавлении с другими металлами (Fe, Cu, Cr, Pd и т.п.) [188]. На основании результатов исследования процесса УЭ нихрома предложены эффективные самоорганизующиеся катализаторы Ni-M (M = Cu, Co, Cr, Pd), способные вести пиролиз хлорзамещённых углеводородов с образованием УНВ. В настоящем разделе диссертации излагаются результаты использования таких систем для переработки хлоруглеводородов с получением углеродных наноматериалов. На примере системы Ni-Pd обсуждено влияние сплавной добавки на каталитические свойства никеля, а также в деталях рассмотрен процесс зарождения активных центров роста УНВ в ходе дезинтеграции массивного сплава.

Следует отметить, что среди прочих добавок палладий считается одним из лучших промоторов для никелевых катализаторов, используемых в процессах пиролиза [188, 450, 479]. При этом катализаторы на основе палладия широко применяются для переработки различных хлорорганических соединений (например, в процессе гидродехлорирования, ГДХ) как в жидкой, так и в газовой фазе [480-483]. В отличие от условий ГДХ, процесс разложения 1,2-дихлорэтана (1,2-ДХЭ) в присутствии водорода протекает по механизму карбидного цикла [107]. В этом случае водород играет важную роль, связывая атомы хлора, адсорбирующиеся на поверхности никеля в результате разложения хлорзамещённых углеводородов. При этом даже незначительная концентрация Pd в составе никелевого сплава способна заметно повлиять на время жизни атомов хлора на поверхности никеля и тем самым ускорить стадию удаления хлора с поверхности за счёт дехлорирования. Отдельное внимание в настоящей главе

уделено особенностям формирования структуры углеродных нитей, образующихся в результате КП 1,2-ДХЭ на микродисперсных сплавах Ni-M. Предложена схема роста углеродных нитей с дискретной, сегментированной структурой [73, 128].

5.2. Исследование каталитических свойств модельных сплавов Ni-M в реакции каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ

Как уже отмечалось ранее, каталитическая система, формирующаяся в результате спонтанной дезинтеграции массивных сплавов, характеризуется большой производительностью и обеспечивает выход углеродного продукта в количестве до $500 \text{ г/г}_{\text{Ni}}$. Это почти на 2 порядка превышает производительность катализаторов, получаемых традиционным способом. В то же время, следует упомянуть и о недостатках стандартных сплавов, таких как низкая удельная поверхность, необходимость активации путём травления в кислоте и, в частых случаях, неполная дезинтеграция в реакционных условиях. Логичным шагом на данном этапе представлялся переход к специально синтезируемым модельным сплавам Ni-M, что позволило бы направленно регулировать их состав. Далее пойдёт речь о синтезе микродисперсных сплавов Ni-M ($M = \text{Fe, Co, Cu, Cr, Pd}$) методом термолиза многокомпонентных предшественников в восстановительной атмосфере [484]. Выбранный метод обеспечивает получение фазово-чистых сплавов на основе никеля, имеющих губкообразную морфологию. Сплавы со структурой губки имеют более развитую удельную поверхность ($0.1\text{-}1 \text{ м}^2/\text{г}$), по сравнению с массивными металлами и сплавами в виде фольги или проволоки (для примера, геометрическая поверхность проволоки нихрома диаметром 0.1 мм составляет всего лишь $50 \text{ см}^2/\text{г}$ или $0.005 \text{ м}^2/\text{г}$). Увеличение удельной поверхности на 2-3 порядка позволяет заметно сократить время полной дезинтеграции сплавов под действием УЭ.

5.2.1. Фазовый состав и структура исходных модельных сплавов Ni-M – предшественников СОК

На рисунке 5.1 для сравнения представлены данные РФА для $Ni_{0.90}M_{0.10}$ образцов с одинаковым содержанием М (10 ат.%). На дифрактограммах всех образцов в области $2\Theta = 40-85^\circ$ обнаружены три пика, характерных для ГЦК решётки (пространственная группа Fm3m). Вставка, относящаяся к диапазону $2\Theta = 118-125^\circ$ (рисунок 5.1, вставка сверху), демонстрирует характерный сдвиг положения рефлекса 400 в сторону меньших углов 2Θ , что однозначно указывает на образование твёрдых растворов (сплавов).

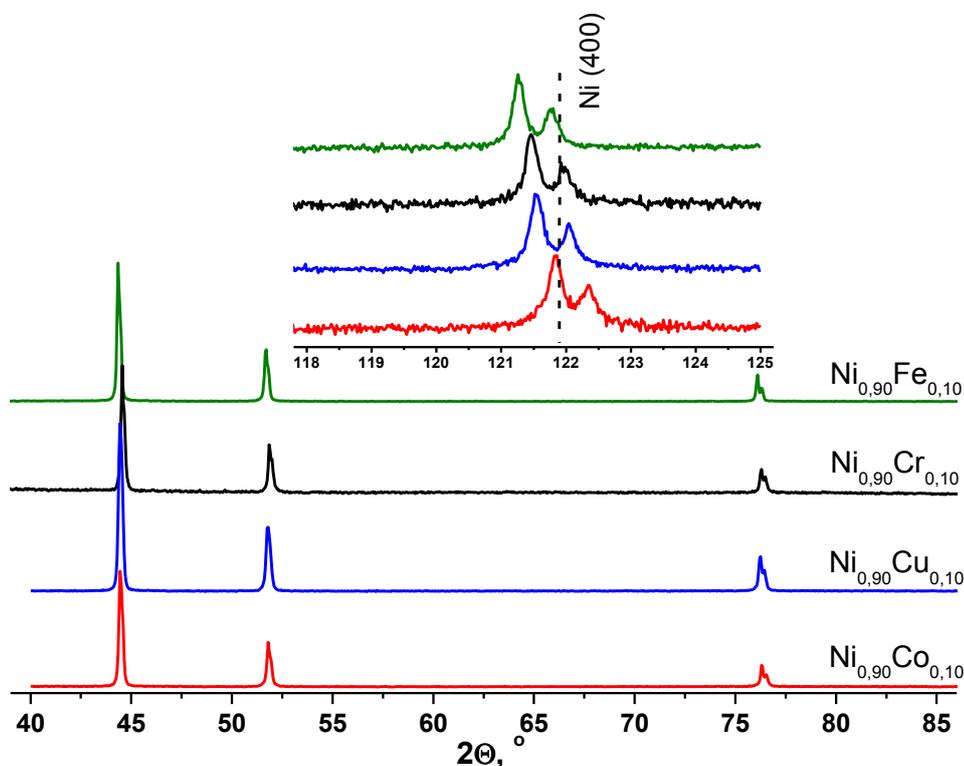


Рисунок 5.1 – Обзорные дифрактограммы для твёрдых растворов $Ni_{0.90}M_{0.10}$ (M = Fe, Co, Cu, Cr). На вставке сверху показан сдвиг рефлекса 400 в области дальних углов 2Θ . Пунктир соответствует положению линии $K_{\alpha 1}$ для Ni

Несмотря на то, что кобальт и железо характеризуются разным типом кристаллической решётки при комнатной температуре (Co: гексагональная плотно упакованная (ГПУ) решётка P63/mmc; Fe: объёмно-центрированная кубическая (ОЦК) решётка Im3m), все синтезированные образцы представлены

однофазным твёрдым раствором $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ и $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ на основе ГЦК решётки никеля (рисунок 5.1). В случае системы $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ сдвиг пика оказывается незначительным, что объясняется очень близкими атомными радиусами никеля и кобальта. В то же время, анализ дифрактограмм серии образцов сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x = 1-10$ ат.%) в области дальних углов 2Θ наглядно показывает смещение пика 400 в область малых углов при увеличении концентрации меди (рисунок 5.2), что указывает на образование однофазных твёрдых растворов на основе ГЦК решётки никеля.

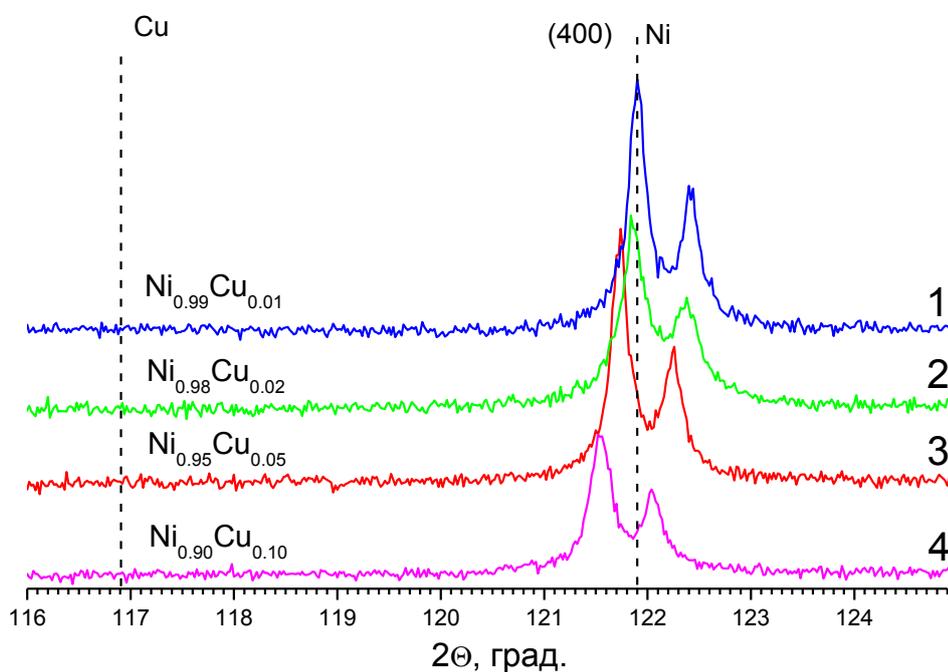


Рисунок 5.2 – Фрагменты дифрактограмм, демонстрирующие смещение положения рефлекса 400, в зависимости от содержания меди в образце $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$:

(1) – 1 ат.%; (2) – 2 ат.%; (3) – 5 ат.%; (4) – 10 ат.%.
Пунктиром указано положение линий $K_{\alpha 1}$ для Cu и Ni

Состав сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$, заданный при синтезе, данные химического анализа (ААС), а также химический состав сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$, рассчитанный по параметру элементарной ячейки, представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Характеристики образцов Ni_xM_{1-x} ($M = Cu, Co, Cr, Fe$), определённые по данным РФА

Образец	Заданное соотношение Ni:M	Соотношение Ni:M (по данным ААС)	Параметр решётки (a), Å	Удельный атомный объём, Å ³	Соотношение Ni:M (по данным РФА)
$Ni_{0.90}Cu_{0.10}$	90:10	90.4:9.6	3.531	11.00	90.4:9.6
$Ni_{0.95}Cu_{0.05}$	95:5	95.3:4.7	3.528	10.97	94.8:5.2
$Ni_{0.98}Cu_{0.02}$	98:2	98.0:2.0	3.525	10.96	98.0:2.0
$Ni_{0.99}Cu_{0.01}$	99:1	99.0:1.0	3.524	10.95	98.8:1.2
$Ni_{0.90}Co_{0.10}$	90:10	91.8:8.2	3.526	10.96	—*
$Ni_{0.95}Co_{0.05}$	95:5	94.7:5.3	3.524	10.94	—
$Ni_{0.98}Co_{0.02}$	98:2	97.6:2.4	3.524	10.94	—
$Ni_{0.99}Co_{0.01}$	99:1	98.8:1.2	3.524	10.94	—
$Ni_{0.90}Cr_{0.10}$	90:10	—	3.532	11.02	91.0:9.0
$Ni_{0.95}Cr_{0.05}$	95:5	95.2:4.8	3.528	10.98	95.6:4.4
$Ni_{0.98}Cr_{0.02}$	98:2	—	3.526	10.95	98.1:1.9
$Ni_{0.99}Cr_{0.01}$	99:1	—	3.524	10.94	99.7:0.3
$Ni_{0.90}Fe_{0.10}$	90:10	90.9:9.1	3.536	11.05	91.8:8.2
$Ni_{0.95}Fe_{0.05}$	95:5	97.6:2.4	3.529	10.99	96.5:3.5
$Ni_{0.98}Fe_{0.02}$	98:2	99.0:1.0	3.526	10.96	98.6:1.4
$Ni_{0.99}Fe_{0.01}$	99:1	99.1:0.9	3.525	10.95	99.3:0.7
$Ni_{1.00}$			3.524	10.94	
$Cu_{1.00}$			3.615	11.81	
$Co_{1.00}$			a = 2.505 c = 4.089	11.13	
$Cr_{1.00}$			2.885	12.01	
$Fe_{1.00}$			2.866	11.77	

* Состав твёрдого раствора не может быть установлен по данным РФА из-за близости атомных радиусов Ni и Co.

Следует отметить, что состав сплавов $Ni_{1-x}M_x$ определяли по удельному атомному объёму твёрдых растворов: $v = V_{cell}/z_{at}$. (где v – удельный атомный объём сплава, V_{cell} – объём кристаллической ячейки, z_{at} – число атомов на одну кристаллическую ячейку) с использованием калибровочных кривых, построенных на основе ПКЯ известных сплавов [485].

Вторичная структура модельных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ была изучена методом СЭМ. Из рисунка 5.3 видно, что все полученные образцы представлены массивом частиц, спечённых в более крупные пористые агломераты, напоминающие структуру губки. Согласно данным БЭТ, все синтезированные сплавы $Ni_{1-x}M_x$ характеризуются схожими значениями удельной поверхности (0.2-0.5 м²/г).

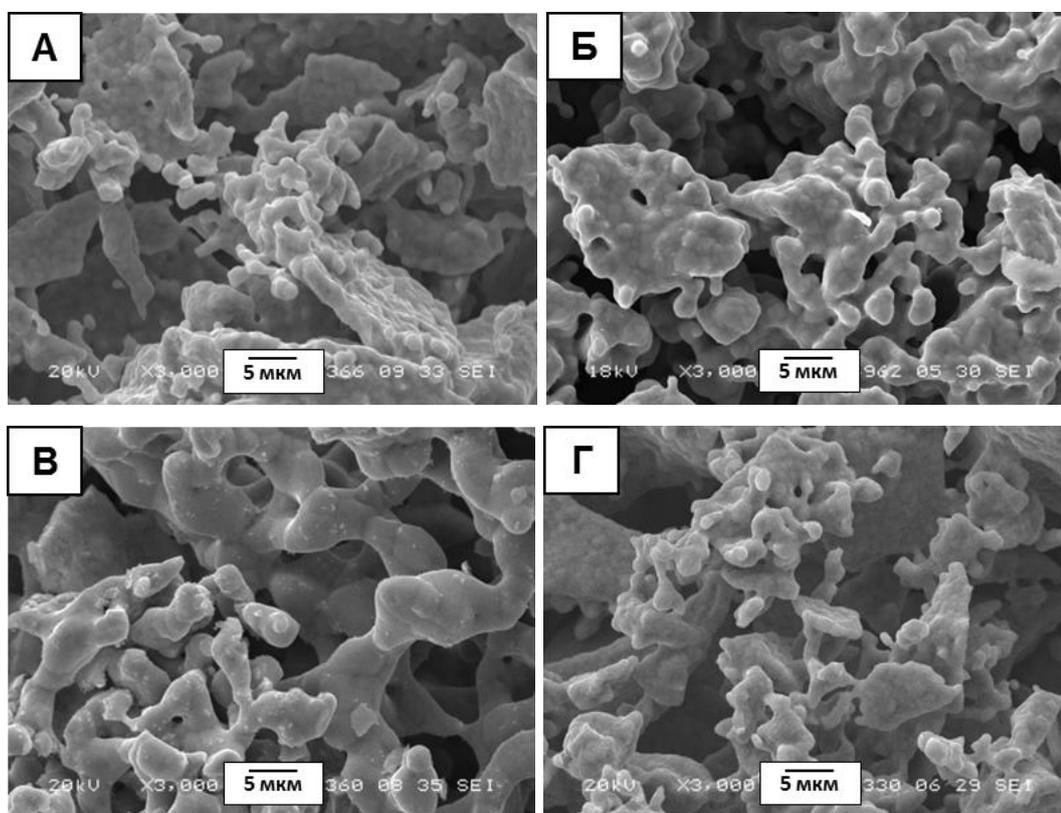


Рисунок 5.3 – Снимки СЭМ микродисперсных сплавов на основе никеля:

(А) – $Ni_{0.95}Co_{0.05}$; (Б) – $Ni_{0.95}Cu_{0.05}$; (В) – $Ni_{0.95}Cr_{0.05}$; (Г) – $Ni_{0.95}Fe_{0.05}$

5.2.2. Сравнительный анализ каталитических свойств модельных микродисперсных сплавов Ni-M

Как показано в предыдущей главе, разложение 1,2-ДХЭ на массивных металлах и сплавах начинается с ярко выраженного индукционного периода (ИП), связанного с медленным процессом углеродной эрозии, который завершается

появлением дисперсных активных частиц, катализирующих рост УНМ [81]. Стоит упомянуть, что взаимодействие нихромовой проволоки ($\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$) с парами 1,2-дихлорэтана при $550\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуется довольно продолжительной «задержкой» (~ 180 мин), после которой начинается интенсивное накопление углеродного продукта на катализаторе [233]. Чувствительность кварцевой пружины, используемой в весах Мак-Бейна (2×10^{-4} г), недостаточна для того чтобы зафиксировать незначительный прирост массы образца в ходе ИП.

Результаты испытания модельных сплавов Ni-M в каталитическом разложении 1,2-ДХЭ с получением УНМ сопоставлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты испытания модельных сплавов Ni-M (M = Cu, Co, Cr) в разложении 1,2-ДХЭ. 7% $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ /38% H_2 /Ar, $600\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч

№	Состав образца	Продолжительность ИП*, мин	Выход УНМ, г/г _{кат}
1	$\text{Ni}_{1.0}$	20	22.6
2	$\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}$	20	23.6
3	$\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}$	24	20.4
4	$\text{Ni}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}$	22	4.9
5	$\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$	22	24.8
6	$\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}$	20	23.5
7	$\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$	19	21.9
8	$\text{Ni}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}$	23	20.8
9	$\text{Ni}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}$	20	27.9
10	$\text{Ni}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}$	25	12.4

* время, за которое масса навески образца увеличивается на 100%

Результаты показали, что в отсутствие предварительной активации продолжительность ИП реакции для всех образцов не превышает 25 мин, а в среднем катализатор начинает активно работать через 20 мин (таблица 5.2). В сериях $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ и $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ наиболее активными оказались образцы, содержащие 1% металла-добавки, тогда как в случае $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ оптимальным оказался образец

$Ni_{0.95}Cr_{0.05}$. Увеличение содержания М до 10 ат.% в составе сплавов $Ni_{1-x}Cu_x$ и $Ni_{1-x}Cr_x$ приводило к падению выхода УНВ в 2-4 раза, по сравнению с реперным образцом $Ni_{1.0}$ (таблица 5.2). Таким образом, использование модельных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ для разложения 1,2-ДХЭ позволяет полностью отказаться от стадии предварительной активации методами кислотного травления или циклической ОВ-обработки.

Наиболее активные образцы сплавов $Ni_{1-x}M_x$ далее были изучены в более продолжительном эксперименте (4 ч) по разложению 1,2-ДХЭ на гравиметрической установке с весами Мак-Бейна. Полученные кинетические кривые для скорости накопления УНМ приведены на рисунке 5.4.

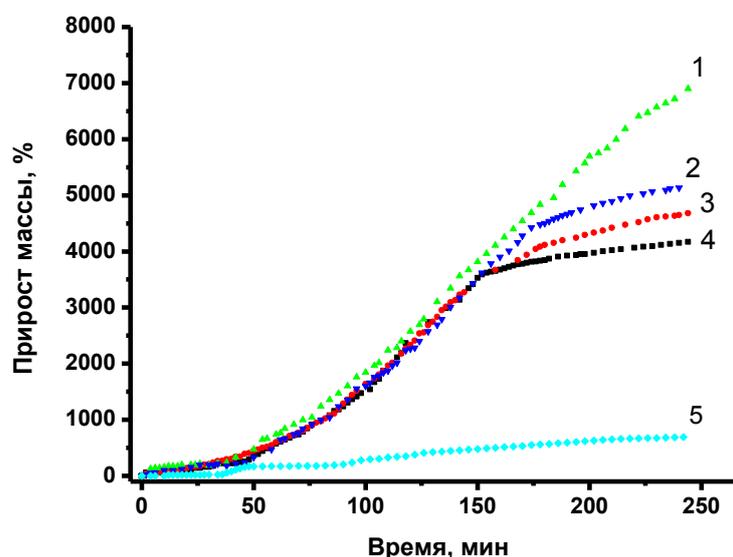


Рисунок 5.4 – Кинетические кривые процесса накопления УНМ

в ходе разложения 1,2-ДХЭ на модельных сплавах никеля:

(1) – $Ni_{0.95}Cr_{0.05}$; (2) – $Ni_{1.00}$; (3) – $Ni_{0.99}Cu_{0.01}$; (4) – $Ni_{0.99}Co_{0.01}$; (5) – $Ni_{0.95}Fe_{0.05}$.

Состав реакционной смеси: 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /55% Ar (в об.%), $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$

Как следует из рисунка 5.4, образец Ni–Fe (5% Fe, кривая 5) проявляет низкую активность, что хорошо согласуется с литературными данными, согласно которым железо обладает наименьшей устойчивостью к хлорированию [108]. Установлено, что образцы Ni–Co и Ni–Cu, содержащие 1 % второго металла, имеют практически идентичные каталитические свойства на протяжении 2.5 ч реакции (рисунок 5.4, кривые 3 и 4), что почти совпадает с активностью образца

сравнения $Ni_{1.00}$ (рисунок 5.4, *кривая 2*). Резкое снижение активности происходит для всех образцов $Ni_{1.00}$, $Ni_{0.99}Co_{0.01}$ и $Ni_{0.99}Cu_{0.01}$ примерно на 150-й минуте реакции. После трёх часов реакции образцы $Ni_{1.00}$, $Ni_{0.99}Co_{0.01}$ и $Ni_{0.99}Cu_{0.01}$ подвергаются практически полной дезактивации (рисунок 5.4).

Среди сплавов Ni-M, содержащих добавку неблагородного металла, наибольшая каталитическая активность и стабильность в разложении 1,2-ДХЭ наблюдалась для образца $Ni_{0.95}Cr_{0.05}$. Данный сплав практически не терял активность в ходе 4-часовых испытаний в реакции каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ с образованием УНМ.

5.2.3. Заключение

Исследовано влияние природы металла M на активность и стабильность сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Cu, Co, Cr, Fe; x = 0.00-0.10$), синтезированных методом восстановительного термолиза, в реакции каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ. По данным РФА, все образцы $Ni_{1-x}M_x$ представляют собой твёрдые растворы на основе ГЦК решётки никеля. Более развитая поверхность и пористость (по сравнению фольгой или проволокой) полученных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ позволяет использовать их непосредственно, без какой-либо активационной обработки (кислотное травление и т.д.).

Показано, что взаимодействие образцов $Ni_{1-x}M_x$ с парами 1,2-ДХЭ при 600 °C приводит к быстрому разрушению сплавов с последующим ростом УНМ. Добавление Cu или Co к сплаву на основе Ni не оказывает заметного влияния на каталитические свойства никеля, в то время как добавление Fe привело к резкому снижению активности по причине склонности железа к хлорированию. В то же время, катализатор, полученный в результате УЭ массивного сплава $Ni_{0.95}Cr_{0.05}$, проявил наибольшую активность и устойчивость к дезактивации. Таким образом, сплавы Ni-Cr можно рассматривать в качестве предшественников катализаторов для дальнейшего развития технологии каталитической переработки хлорзамещённых углеводородов (и отходов на их основе) с получением УНМ.

Результаты, представленные в разделе 5.2, опубликованы в совместных статьях [347, 486].

5.3. Сравнение каталитических свойств нанесённых и самоорганизующихся катализаторов на основе никеля

В настоящем разделе представлены результаты сравнительного анализа каталитических свойств Ni-содержащих систем, полученных принципиально разными методами. Нанесённые никелевые катализаторы готовили методом механохимической активации (МХА) соответствующих оксидов, в то время как другие системы получали с использованием разработанного способа, основанного на углеродной эрозии (УЭ) предварительно синтезированных модельных сплавов $Ni_{1-x}M_x$, где $M = Cu, Co, Cr$. Каталитические свойства полученных образцов были сопоставлены в реакции разложения 1,2-ДХЭ.

5.3.1. Производительность катализаторов серии МХА и УЭ в синтезе УНВ

Непосредственно перед реакцией образцы в оксидной форме, МХА-NiO- Al_2O_3 и МХА-NiO-CuO- Al_2O_3 , проходили стадию восстановления в потоке H_2 для получения металлических наночастиц Ni или сплава Ni-Cu. Известно, что присутствие небольшого количества оксида алюминия в составе МХА-катализаторов необходимо для стабилизации дисперсного состояния восстановленных частиц Ni (Ni-Cu), что позволяет предотвратить их быстрое спекание при температуре реакции (600 °C и выше) [202]. Ту же самую процедуру предварительной активации (поток H_2 , 500 °C, 30 мин) применяли в случае модельных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ и массивного никеля (фольга).

Разложение $C_2H_4Cl_2$ происходит на металлической поверхности никеля (сплава) в соответствии с механизмом карбидного цикла [108] и приводит к росту нитевидного углерода на катализаторе. Данные каталитических испытаний при разложении 1,2-ДХЭ для обоих типов предшественников катализаторов, МХА и УЭ, представлены в таблице 5.2. Хорошо видно, что для серии образцов МХА выход углерода (отнесённый к 1 г активного металла – Ni,) за 2 ч реакции не превышает 7 г/ Γ_{Ni} по причине довольно быстрой дезактивации в агрессивной реакционной среде. Наибольший выход углеродного продукта (6.9 г/ Γ_{Ni}) показал образец МХА-Ni-Cu- Al_2O_3 в отсутствие водорода в реакционном газе. Добавление избытка водорода не привело к стабилизации каталитических

характеристик, а напротив – к снижению выхода углерода, что можно объяснить вкладом процесса газификации углерода: $C + 2H_2 = CH_4$.

В то же время, модельные сплавы $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Co, Cu$; $x = 5$ ат.%), используемые в качестве предшественников (серия УЭ), обладают более стабильными каталитическими свойствами, обеспечивая выход УНМ в среднем на уровне 20 г/г_{Ni} (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Выход углерода (в г/г_{Ni}) для Ni-содержащих катализаторов, полученных методами МХА и УЭ. Разложение смеси 7% $C_2H_4Cl_2$ /35% H_2 /Ar при 600 °С, время реакции – 2 ч

№	Образец	Выход УНМ, г/г _{Ni}	
		$C(H_2) = 0$ об.%	$C(H_2) = 35$ об.%
1	МХА-Ni-Al ₂ O ₃	3.2	2.5
2	МХА-Ni-Cu/Al ₂ O ₃	6.9	3.1
3	Ni _{1.0} (фольга)*	0	10.2
4	УЭ-Ni _{1.0}	0	20.0
5	УЭ-Ni _{0.95} Cu _{0.05}	0	18.4
6	УЭ-Ni _{0.95} Co _{0.05}	0	21.6
7	УЭ-Ni _{0.95} Cr _{0.05}	0	23.6

* - предварительно активирован травлением в кислоте (2 мин)

Выход УНМ для образцов Ni_{1.00}, Ni_{0.95}Cu_{0.05}, Ni_{0.95}Cr_{0.05} и Ni_{0.95}Co_{0.05} оказался примерно в 2 раза выше, по сравнению с фольгой никеля, взятой в качестве репера (таблица 5.3).

Следует отметить, что для всех образцов серии УЭ не наблюдалось образования углерода в отсутствие H₂ в реакционной смеси в течение 2 ч эксперимента. Они активны только в избытке H₂, присутствие которого в реакционной смеси необходимо для инициирования процесса углеродной эрозии, приводящего к быстрой дезинтеграции сплавов с образованием дисперсных активных частиц (таблица 5.3). Таким образом, катализаторы серии УЭ (самоорганизующиеся катализаторы [219]), оказались наиболее эффективными в изученном процессе. Отметим, что реакция газификации углерода, упомянутая

выше, должна иметь место также в случае образцов УЭ-серии, однако её вклад в общий процесс, по-видимому, не является значительным.

5.3.2. Изучение причин дезактивации. Данные ПЭМ

Метод ПЭМ в сочетании с анализом ЭДС использовался для изучения факторов, определяющих дезактивацию катализаторов, полученных методом МХА оксидов. Результаты исследования катализатора МХА-Ni-Cu-Al₂O₃, подвергнутого дезактивации, представлены на рисунке 5.5 и в таблице 5.4.

На рисунке 5.5А можно видеть внешний вид углеродного наноматериала с включёнными в его структуру металлическими частицами Ni-Cu. Размер частиц колеблется в очень широком диапазоне (30-200 нм). Анализ увеличенной области на рисунке 5.5А (показано на рисунке 5.6Б) методом ЭДС позволил определить химический состав для локальных областей, обозначенных кружками 1, 2 и 3 (таблица 5.4). Найдено, что соотношение атомных концентраций $[Cl/Ni]$ для частицы №1 достигает 1.76, что весьма близко к стехиометрии, соответствующей фазе хлорида никеля NiCl₂. Можно заключить, что дезактивация частицы, по-видимому, произошла в результате её объёмного хлорирования.

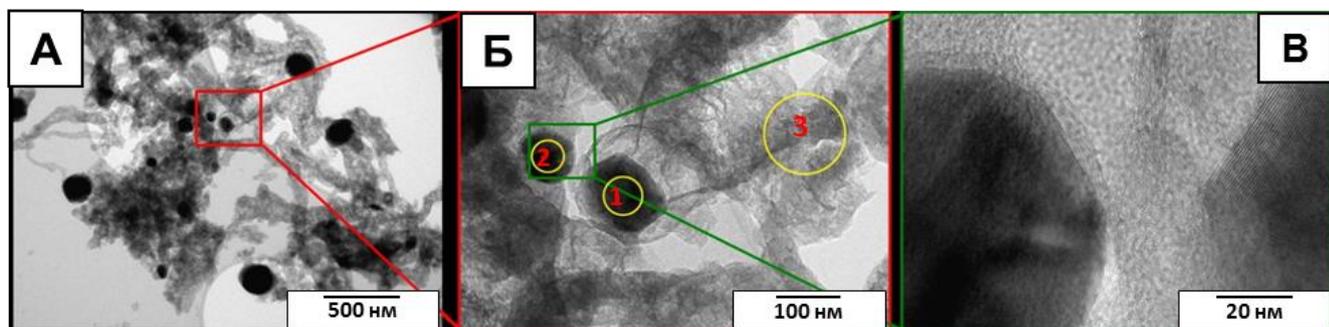


Рисунок 5.5 – Снимки ПЭМ дезактивированного МХА-Ni-Cu-Al₂O₃ катализатора после взаимодействия с 1,2-ДХЭ при 600 °С в течение 2 ч.

(А) – общий вид каталитических частиц и продукта УНМ;

(Б) – три зоны, выбранные для анализа ЭДС (показаны кружками);

(В) – фрагмент частицы, инкапсулированной внутри графитоподобной оболочки

Таблица 5.4 – Данные локального химического анализа (ЭДС) для выбранных областей образца, обозначенных на рисунке 5.5Б

№ области анализа	Концентрация элемента, ат.%				Соотношение концентраций	
	<i>C</i>	<i>Cl</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	$[Cl/Ni]$	$[Cl/C]$
1	70.6	18.1	10.3	0.9	1.76	0.256
2	79.9	1.1	17.4	1.6	0.063	0.014
3	98.7	1.3	0	0	-	0.013

Другой тип дезактивации каталитических частиц показан на рисунке 5.5В. Наличие плотных графитоподобных отложений на поверхности частицы №2 позволяет предположить, что блокировка активного компонента углеродом выступает в роли альтернативного механизма дезактивации катализатора. Согласно изображению ПЭМВР, показанному на рисунке 5.5В, углеродная оболочка, закрывающая поверхность частицы, состоит примерно из 10-12 базальных плоскостей графита.

Согласно данным ЭДС, углеродный продукт, полученный в результате разложения 1,2-ДХЭ (участок №3), содержит 1.1–1.3 ат.% хлора (таблица 5.4), что позволяет рассматривать данный материал как углеродные нановолокна, функционализированные хлором.

5.3.3. Заключение

Проведено сопоставление активности катализаторов на основе никеля, полученных механохимической активацией соответствующих оксидов (серия МХА) и методом углеродной эрозии массивных сплавов (серия УЭ), в реакции каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ. Установлено, что активные Ni-содержащие частицы, сформировавшиеся в результате УЭ массивных сплавов, более эффективны в каталитическом разложении 1,2-ДХЭ, что приводит к высокому выходу УНМ (более 20 г/г_{Ni} после 2 ч реакции). Возникающие в результате дезинтеграции сплавов активные частицы характеризуются узким распределением по размерам и однородным химическим составом. В то же время,

катализаторы серии МХА подвергаются быстрой дезактивации в условиях реакции. Показано, что в качестве причин дезактивации выступают блокировка поверхности активных частиц плотными углеродными отложениями, а также объёмное хлорирование частиц с образованием фазы NiCl_2 .

Результаты, описанные в разделе 5.3, опубликованы в совместной статье [461].

5.4. Модельные сплавы Ni-Pd как предшественники СОК

В данном разделе будет более подробно рассмотрено влияние палладия, добавляемого в небольшой концентрации в состав сплава Ni-Pd, на активность и стабильность получаемых СОК. Также будут обсуждены результаты исследования процесса углеродной эрозии и последующей дезинтеграции сплавов Ni-Pd с образованием СОК.

5.4.1. Состав и структура исходных сплавов Ni-Pd

Фазовый состав образцов изучали методом РФА. Информация о составе синтезированных образцов Ni-Pd, параметрах кристаллической ячейки (ПКЯ) и размерах ОКР приведена в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Химический состав (данные ААС) и рентгенографические параметры (данные РФА) образцов Ni и Ni-Pd (3 и 5 масс.% Pd)

№	Образец	Содержание Pd, масс.%		ПКЯ, Å	ОКР, нм
		Заданное значение	По данным ААС		
1	100Ni	0	0	3.524(1)	82
2	97Ni-3Pd	3	2.8	3.532(1)	81
3	95Ni-5Pd	5	5.0	3.538(1)	73

Видно, что ПКЯ существенно возрастает (с 3.524 до 3.538 Å), что объясняется вхождением атомов Pd в состав сплава (таблица 5.5). При этом размер ОКР (70-80 нм) практически не зависит от содержания палладия. Стоит отметить, что химический состав сплавов Ni-Pd можно оценивать с хорошей точностью по данным РФА, используя литературные данные [479].

На рисунке 5.6А приведены обзорные дифрактограммы для образца 95Ni-5Pd (5 масс.% Pd) и чистого никеля (для сравнения).

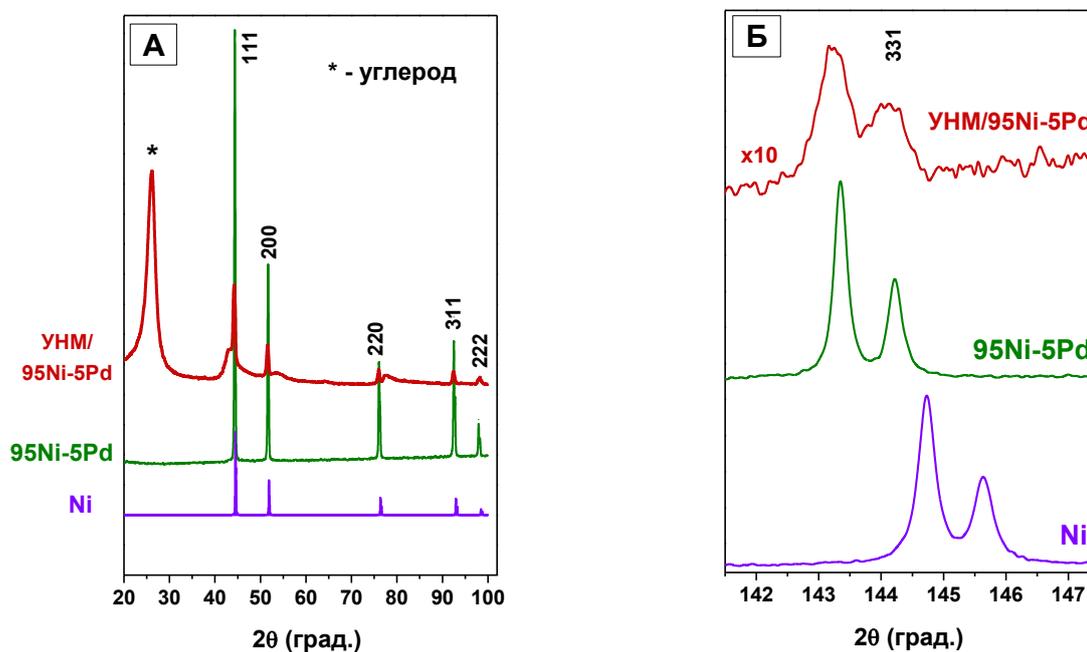


Рисунок 5.6 – Дифрактограммы для чистого никеля (Ni), сплава 95Ni-5Pd и углеродного продукта УНМ/95Ni-5Pd ($C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$, 600°C, 1.5 ч; 26 г/Г_{кат}):

(А) – обзорная область углов 2Θ ; (Б) – рефлекс (331) в дальних углах 2Θ

Образцы демонстрируют наличие пяти пиков в области $2\Theta = 40-100^\circ$, что типично для ГЦК решётки. Введение палладия вызывает характерный сдвиг пиков в область малых углов 2Θ по отношению к чистому никелю. Это проявляется наиболее отчётливо для рефлекса (331) в районе $2\Theta = 141-147^\circ$ (рисунок 5.6Б). Отсутствие примесных пиков на дифракционной картине, вместе со смещением положения пиков, говорит о формировании фазово-чистого сплава Ni-Pd на основе ГЦК решётки никеля. Следует отметить, что все образцы $Ni_{1-x}Pd_x$, получаемые методом восстановительного термолиза, представляют собой твёрдые растворы [450, 479], независимо от концентрации введённого палладия.

Для сравнения на рисунке 5.6 также приведена дифрактограмма образца углеродного продукта (УНМ/95Ni-5Pd), полученного на сплаве 95Ni-5Pd в результате разложения 1,2-ДХЭ при 600 °C в течение 2 ч. Выход УНМ для

данного образца составил $26 \text{ г/г}_{\text{кат}}$, что соответствует концентрации металла $\sim 4 \text{ масс.}\%$. Забегая вперёд отметим, что в ходе роста углеродного продукта состав сплава остаётся постоянным, о чём говорит практически неизменное положение рефлексов, соответствующих фазе ГЦК (рисунок 5.6).

На рисунке 5.7 представлены снимки СЭМ исходного сплава 95Ni-5Pd, приготовленного методом восстановительного термолиза при $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Исходный материал выглядит как порошок серого цвета с характерным металлическим блеском. По данным СЭМ, сплав 95Ni-5Pd представлен довольно крупными (десятки микрон) агломератами, которые, в свою очередь, состоят из спечённых округлых частиц размером 1-5 мкм. В структуре образца можно наблюдать хорошо выраженные границы между соседними зёрнами (рисунок 5.7В). Удельная поверхность сплава 95Ni-5Pd составляет примерно $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$.

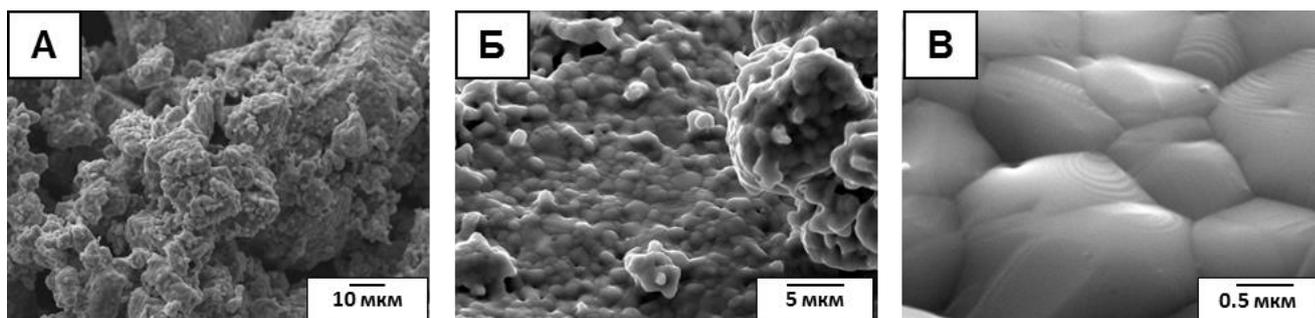


Рисунок 5.7 – Микроснимки исходного образца сплава 95Ni-5Pd при различных увеличениях: (А) – $\times 1000$; (Б) – $\times 3000$; (В) – $\times 30000$

5.4.2. Влияние Pd на каталитические свойства Ni в разложении 1,2-ДХЭ

Образцы сплавов Ni-Pd (3 и 5 масс.% Pd) были испытаны в качестве предшественников СОК. Взаимодействие сплава Ni-Pd с реакционной смесью $7\% \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/38\% \text{H}_2/\text{Ar}$, как и в предыдущих случаях, приводит к его быстрому разрушению, что вызвано углеродной эрозией [219, 462]. Кинетические кривые накопления УНМ в разложении 1,2-ДХЭ показаны на рисунке 5.8. Первый участок кривой (0-20 мин) представлен индукционным периодом (ИП) реакции, продолжительность которого может быть оценена как время, необходимое для достижения 100%-ного прироста массы навески.

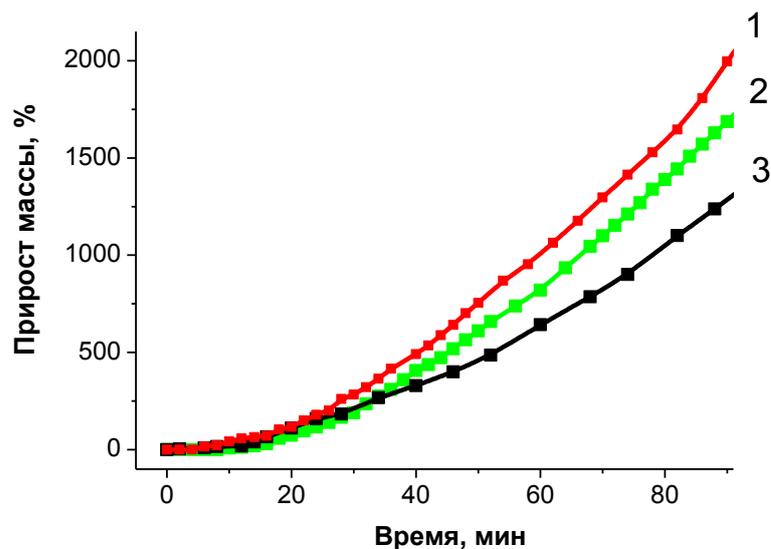


Рисунок 5.8 – Влияние концентрации Pd в составе сплава Ni-Pd на скорость накопления УНМ в реакции разложения 1,2-ДХЭ:

(1) – 5 масс.% Pd; (2) – 3 масс.% Pd; (3) – 0 масс.% Pd.

Состав реакционной смеси: 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /Ar, $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$

Как следует из рисунка 5.8А, продолжительность ИП одинакова для всех образцов, что указывает на отсутствие существенного влияния Pd на этот параметр. Сравнение кинетических кривых для образцов Ni-Pd на стадии интенсивного роста УНМ (20-90 мин) демонстрирует значительное промотирующее влияние Pd на каталитические свойства никеля. Видно, что введение Pd в количестве 5 масс.% приводит к увеличению скорости осаждения УНМ примерно в 1.5 раза (рисунок 5.8).

Промотирующее влияние палладия на активность и стабильность никеля можно видеть из рисунка 5.9, на котором показан выход УНМ (в пересчёте на 1 г Ni) в зависимости от времени синтеза (3-5 ч). В то время как реперный образец 100Ni достигает предела производительности через 4 ч (40 г/г_{Ni}) по причине дезактивации, образцы Ni-Pd, напротив, демонстрируют устойчивый рост выхода УНМ с увеличением времени (рисунок 5.9). Так, выход УНМ за 5 ч процесса достигает 150-160 г/г_{Ni} для обоих сплавов 97Ni-3Pd и 95Ni-5Pd.

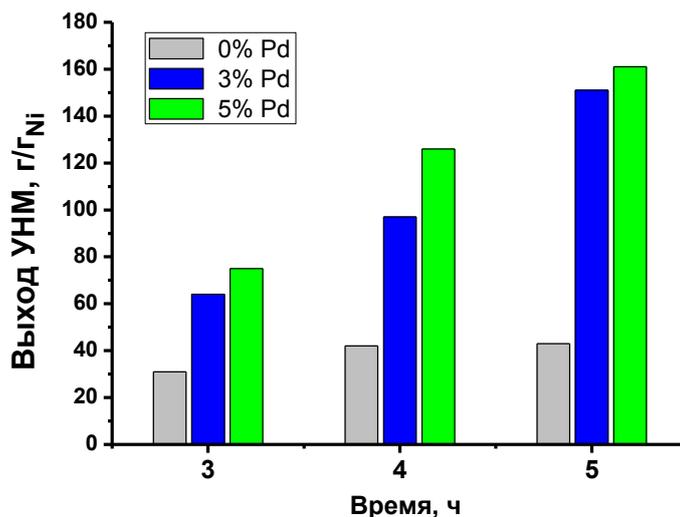


Рисунок 5.9 – Выход УНМ в зависимости от времени реакции и содержания Pd в сплаве Ni-Pd (масс.%). Разложение смеси 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /Ar (600 °C)

Таким образом, введение Pd в небольших количествах позволяет резко повышать эффективность переработки хлорзамещённых углеводородов на никеле за счёт увеличения каталитической активности и значительного улучшения устойчивости к дезактивации.

5.4.3. Исследование углеродной эрозии сплавов Ni-Pd

Следующий этап посвящён изучению особенностей процесса углеродной эрозии на примере наиболее активного сплава 95Ni-5Pd. Для детального изучения УЭ сплава 95Ni-5Pd в процессе его контакта с реакционной смесью образец подвергали кратковременной обработке в течение 6, 18 и 30 мин. Структуру полученных образцов изучали методом СЭМ. Соответствующие снимки при различных увеличениях приведены на рисунке 5.10А-К. Для сравнения также представлены снимки СЭМ для образцов, выдержанных в условиях реакции в течение 60 и 120 мин, что соответствует стадии полной дезинтеграции микродисперсного сплава.

Как видно из рисунка 5.10А, кратковременная обработка (6 мин) практически не приносит каких-либо изменений в структуру сплава, хотя уже можно различить крошечные зародыши углеродных нитей в области межзёренных границ (рисунок 5.10Б).

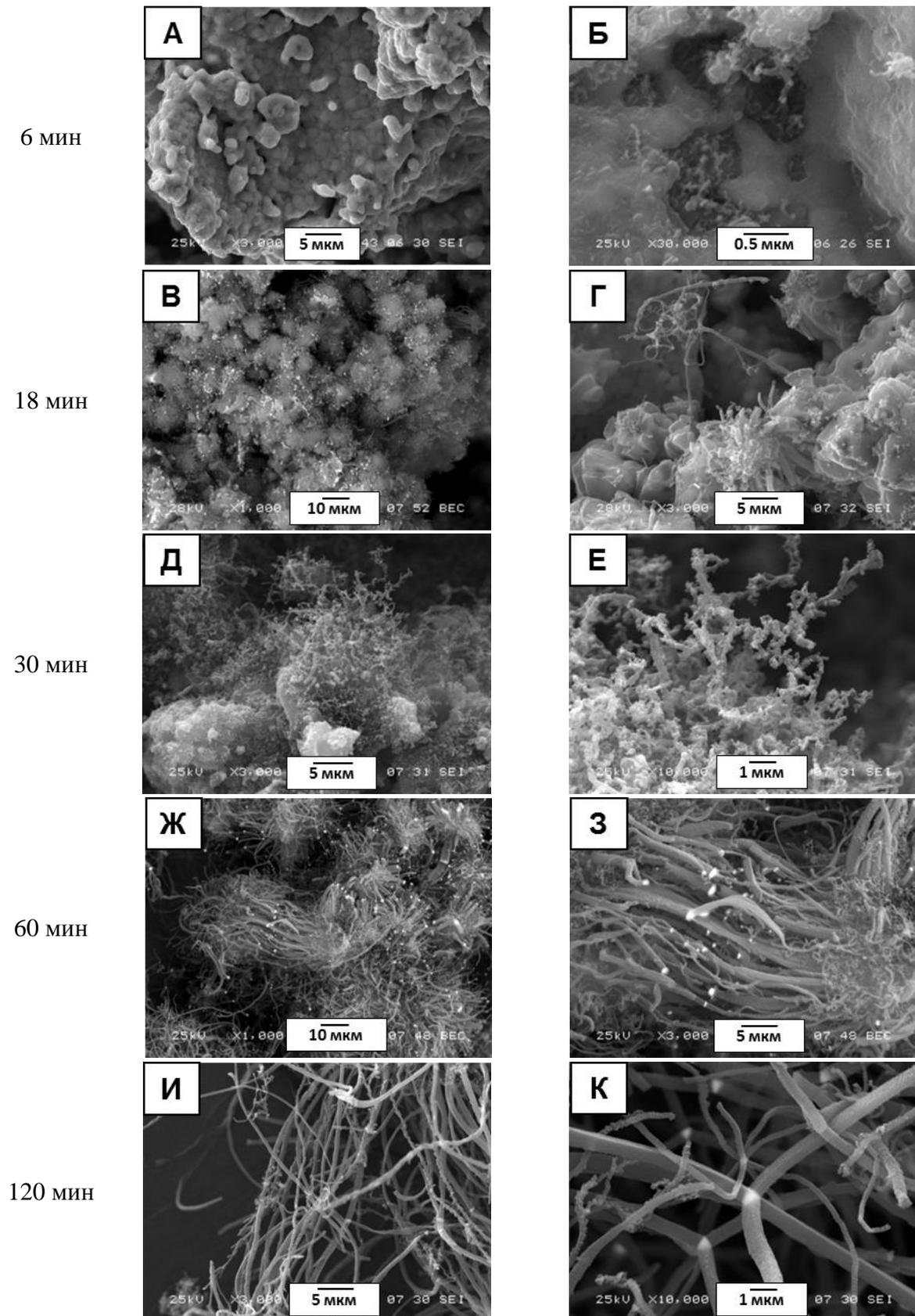


Рисунок 5.10 – Снимки СЭМ образца сплава 95Ni-5Pd, подвергнутого контакту с реакционной смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ ($600\text{ }^\circ C$) в течение: 6 мин (А, Б), 18 мин (В, Г), 30 мин (Д, Е), 60 мин (Ж, З) и 120 мин (И, К). Снимки (В), (Ж), (З) и (К) получены в режиме обратно-отражённых электронов

Изменения становятся более очевидными после 18-минутной обработки (рисунок 5.10В): появляются дисперсные металлические частицы (белые контрастные пятна) как результат начала дезинтеграции сплава Ni-Pd. На поверхности сплава также можно видеть скопления коротких углеродных нитей (рисунок 5.10Г). К 18-й минуте взаимодействия количество углерода в образце всё ещё очень мало, что соответствует стадии индукционного периода на кинетической кривой (рисунок 5.8). Увеличение времени экспозиции до 30 мин приводит к образованию углеродного покрытия (рисунок 5.10Д,Е). Скорость накопления углеродного продукта демонстрирует быстрый рост, что указывает на переход от индукционного периода к стадии интенсивного осаждения УНМ.

Дальнейшее увеличение времени экспозиции до 60 мин приводит к полному разрушению массивного сплава. На этой стадии металлический компонент в составе образца представлен только набором активных частиц, которые можно ясно наблюдать на снимках СЭМ, выполненных в режиме обратно-отражённых электронов (рисунок 5.10Ж,З). Спустя 120 мин реакции образец представляет собой углеродный наноматериал, сформировавшийся в виде длинных нитей, в структуру которых встроены активные частицы (рисунок 5.10И,К). Согласно данным РФА (рисунок 5.6), состав дисперсных частиц в точности соответствует составу исходного сплава. Таким образом, в отличие от системы Ni-Cr, «вытравливания» палладия из состава Ni-Pd в ходе роста УНВ сплава не происходит.

Важным фактором, запускающим процесс углеродной эрозии, является растворение углерода в сплаве. В этой связи следует упомянуть работу [451], в которой было показано, что процесс дезинтеграции системы Ni-Pd сопряжён с вхождением углерода в кристаллическую решётку сплава. Внедрение атомов углерода приводит к соответствующему увеличению ПКЯ фазы ГЦК на 0.002-0.004 Å, что объясняется образованием твёрдого раствора внедрения $Ni_xPd_{1-x}C_\delta$. Образование нестехиометрического карбидоподобного соединения при 600-700 °С соответствует растворимости углерода в Ni и Pd, о которой сообщается в литературе [488-492].

Структуру и морфологию частиц, образующихся в результате разрушения сплава 95Ni-5Pd под действием углеродной эрозии, изучали с помощью методов ПЭМ и ЭДС. На рисунке 5.11 показаны снимки ПЭМ типичных активных частиц. Первая металлическая частица (рисунок 5.11А) приплюснутой формы катализирует образование двух углеродных нитей в противоположных направлениях. В то же время, на рисунке 5.11Б виден довольно симметричный кристалл треугольной формы, связанный с тремя нитями, одинаковыми по диаметру. Размер частиц находится в диапазоне 0.4-0.8 мкм, что хорошо согласуется с ранее представленными данными по углеродной эрозии массивных сплавов на основе Ni [462, 486].

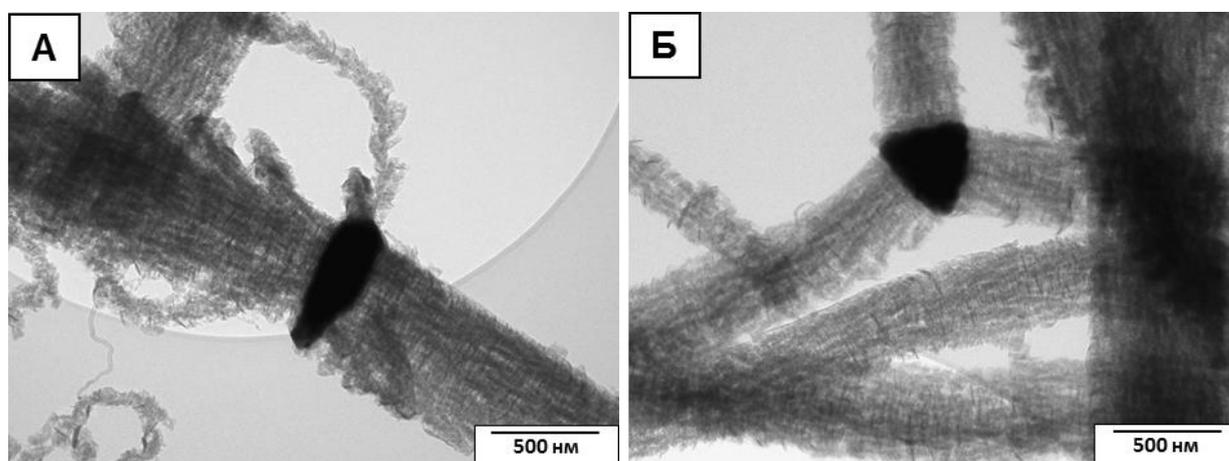


Рисунок 5.11 – Активные частицы в составе углеродного продукта, полученного в результате разложения 1,2-ДХЭ на образце 95Ni-5Pd при 600 °С (120 мин).

Данные ПЭМ

Таким образом, металлические частицы, образовавшиеся в результате разрушения сплава Ni-Pd, характеризуются довольно симметричной формой и катализируют одновременный рост нескольких (от 2-х до 6-ти) углеродных нитей.

С помощью метода ЭДС-картирования был изучен локальный химический состав сплавных активных частиц, образующихся в результате разрушения сплава 95Ni-5Pd. Результаты представлены на рисунке 5.12. Область изображения, выбранная для картирования, показана на снимках (А, Б) и (Д, Е). Данные ЭДС-картирования для распределения никеля и палладия представлены на снимках (В, Ж) и (Г, З), соответственно. Видно, что как никель, так и палладий

локализованы исключительно в пределах границ активного кристалла. Также следует отметить, что Pd демонстрирует равномерный характер распределения по всему объёму активных частиц (рисунок 5.12Г,З).

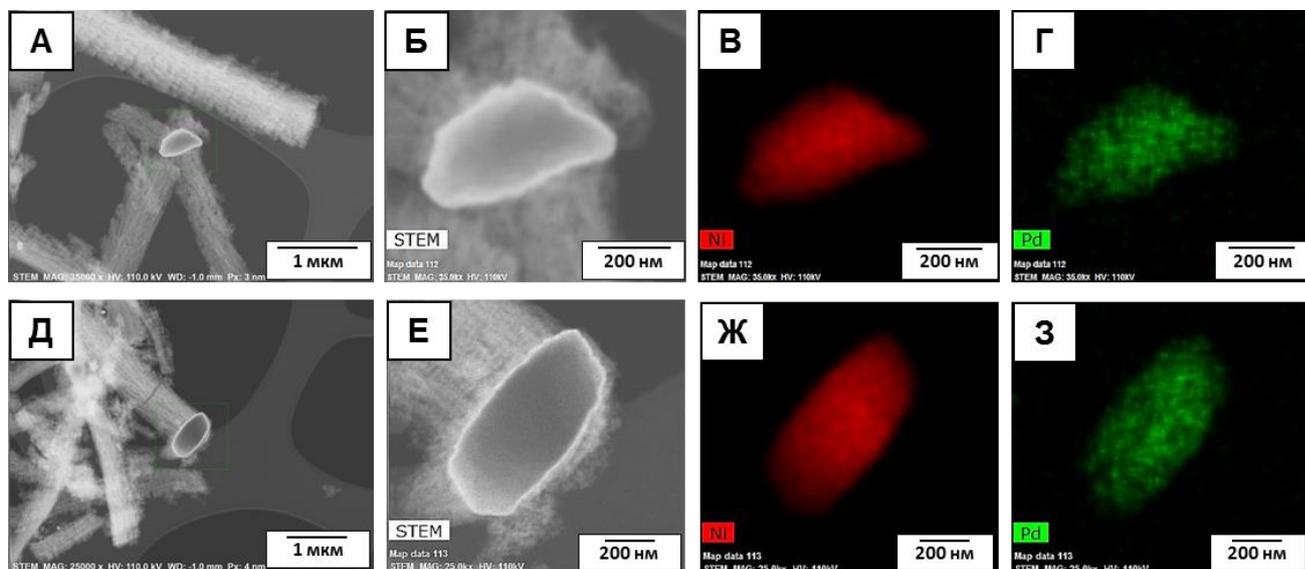


Рисунок 5.12 – Снимки ПЭМ области ЭДС-картирования (А, Б) и (Д, Е); распределение элементов в активных частицах: (В, Ж) – Ni; (Г, З) – Pd. Сплав 95Ni-5Pd, $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$, 600 °C, 120 мин

5.4.4. Заключение

Изучены микродисперсные сплавы Ni-Pd в качестве предшественников самоорганизующейся каталитической системы, активной в пиролизе 1,2-ДХЭ с получением УНМ. Найдено, что введение Pd оказывает положительное влияние как на каталитические свойства никеля, так и на его устойчивость к дезактивации. Катализаторы на основе сплавов Ni-Pd продемонстрировали очень высокую производительность (150-160 г УНМ на 1 г Ni за 5 ч реакции), по сравнению с чистым никелем (менее 50 г/г_{Ni}). В ряду других изученных сплавных добавок (M = Co, Cu, Fe, Cr) палладий оказывает самый яркий промотирующий эффект на активность никеля в исследуемом процессе.

На примере модельного сплава 95Ni-5Pd изучен процесс формирования дисперсных металлических частиц, функционирующих в качестве центров каталитического роста УНМ. С этой целью сплав подвергали контакту с реакционной смесью в течение различного времени и затем изучали эволюцию

его структуры. Показано, что взаимодействие сплава 95Ni-5Pd с реакционной смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ сопровождается быстрой фрагментацией с появлением дисперсных металлических частиц, играющих роль центров роста УНВ. Активные частицы характеризуются субмикронным размером и симметричной формой, катализируя рост от 2 до 6 углеродных нитей одновременно. Фазовый состав дисперсных частиц, формирующихся в результате дезинтеграции сплава Ni-Pd, не изменяется. По данным ПЭМ и ЭДС-картирования, палладий распределен равномерно по всему объёму активных частиц, что указывает на отсутствие перераспределения компонентов в процессе углеродной эрозии.

Результаты, представленные в разделе 5.4, опубликованы в совместных статьях [493, 494].

5.5. Промотирующий эффект Мо на свойства СОК на основе никеля

Как известно из многочисленных литературных источников, добавление металлического Мо является одним из популярных способов повышения каталитической активности никеля в синтезе УНМ [133, 495-499], а также в других промышленно важных каталитических реакциях, таких как паровой риформинг углеводородов [500, 501]. Большая часть работ посвящена улучшенному синтезу УНТ, для которого обычно требуются высокие температуры (800 °C и выше) [495-498]. Молибден играет роль синергетического компонента, который позволяет значительно повысить производительность нанесённых никелевых катализаторов. Также найдено, что добавление молибдена оказывает благоприятное влияние на структурные свойства и качество получаемых материалов УНТ [496] и УНВ [133].

Таким образом, исследование влияния Мо на каталитические свойства СОК на основе никеля, используемых в разложении хлоруглеводородов, имеет фундаментальный характер. В данном разделе представлены результаты изучения закономерностей образования и функционирования катализаторов, образующихся в результате углеродной эрозии микродисперсных сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ в условиях каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ. С этой целью была изучена серия модельных

сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ (от 0.5 до 8 масс.% молибдена), синтезированная и охарактеризованная ранее в работе Ю. В. Рудневой и коллег [502].

5.5.1. Фазовый состав и вторичная структура $Ni_{1-x}Mo_x$

Данные о фазовом составе образцов Ni-Mo, изученных в качестве предшественников СОК, представлены в таблице 5.6. По данным РФА, серия образцов $Ni_{1-x}Mo_x$ представляет собой однофазные сплавы (твёрдый раствор на основе ГЦК решётки никеля), что согласуется с фазовой диаграммой для системы «Mo-Ni», доступной в базе данных [503].

Таблица 5.6 – Рентгенографические данные для сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ (РФА) [502]

№	Шифр образца	Содержание Mo в образце, масс.%		Фазовый состав	ПКЯ (а), Å	ОКР, нм
		заданное значение	по данным ААС			
1	100Ni	0	0	тв. р-р ГЦК	3.524(1)	90
2	99.5Ni-0.5Mo	0.5	0.6	тв. р-р ГЦК	3.524(1)	44
3	99Ni-1Mo	1.0	1.0	тв. р-р ГЦК	3.524(1)	32
4	96Ni-4Mo	4	4.2	тв. р-р ГЦК	3.534(2)	27
5	92Ni-8Mo	8	8.3	тв. р-р ГЦК	3.542(3)	12

Как видно из таблицы 5.6, рост концентрации Mo в сплаве приводит к соответствующему увеличению параметра решётки от 3.524(1) до 3.542(3) Å. Рассчитанные значения ОКР для сплавов Ni-Mo лежат в интервале 12-44 нм. Имеет место тенденция к уменьшению размера первичного кристаллита с увеличением концентрации молибдена в составе сплава [502].

Морфология и вторичная структура синтезированных сплавов Ni-Mo была изучена методом СЭМ. В качестве примера на рисунке 5.13 приведены снимки СЭМ для сплава 96Ni-4Mo. Можно наблюдать губчатую пористую структуру сплава (рисунок 5.13А), связанную перемычками диаметром от 1 до 3 мкм (рисунок 5.13Б). Структура сплавов Ni-Mo с другим содержанием Mo носит схожий характер, что связано с низкой скоростью диффузии атомов Mo даже при

достаточно высокой температуре восстановления (800 °С), что предотвращает агломерацию соседних зёрен.

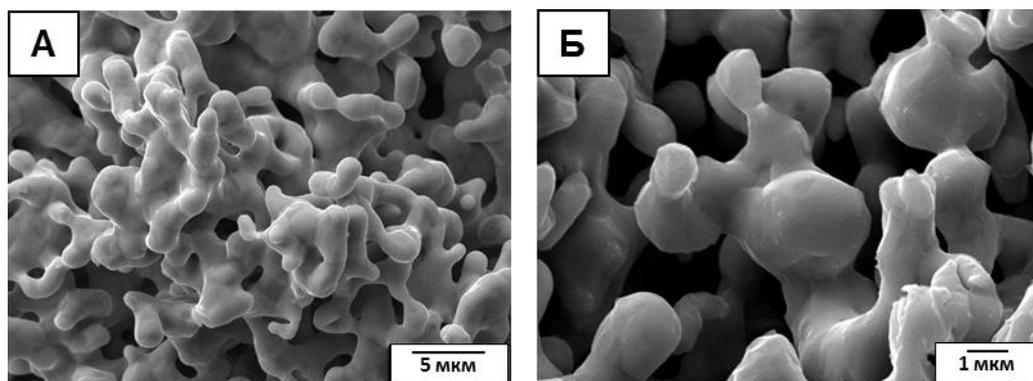


Рисунок 5.13 – Снимки СЭМ образца сплава 96Ni-4Mo (4 масс.% Mo) после обработки в H₂ при 800 °С. Увеличение составляет x2 000 (А) и x10 000 (Б)

5.5.2. Влияние концентрации Mo на каталитические свойства Ni_{1-x}Mo_x

Образцы сплавов Ni_{1-x}Mo_x были испытаны в процессе каталитического пиролиза 1,2-C₂H₄Cl₂ (7 об.%) в смеси с H₂ (38 об.%) и аргоном. Температура реакции составляла 600 °С, что даёт возможность сравнить каталитическую активность системы Ni-Mo с другими сплавами Ni-M (M = Co, Cu, Cr, Fe и Pd), испытанными ранее. Результаты экспериментов представлены в виде кинетических кривых на рисунке 5.14А.

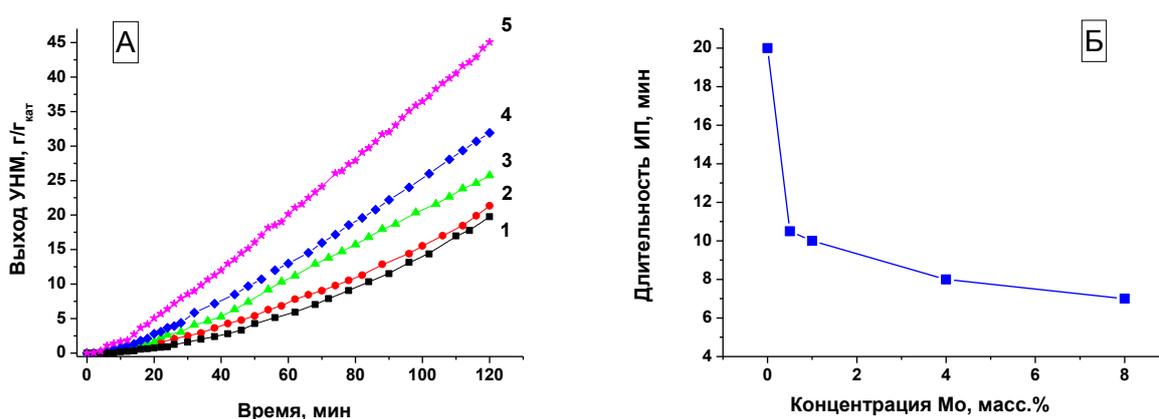


Рисунок 5.14 – Влияние концентрации Mo: (А) – на скорость роста УНМ на сплавах: (1) – 0%; (2) – 0.5%; (3) – 1%; (4) – 4%; (5) – 8%.

(Б) – на продолжительность ИП. 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/55% Ar, 600 °С, 2 ч

Видно, что процесс накопления углерода характеризуется наличием ИП, что связано с первой стадией процесса углеродной эрозии, в ходе которой происходит растворение углерода в сплаве, его диффузия в объём и последующее образование зародышей графитоподобной фазы. Как видно из рисунка 5.14Б, содержание Мо в составе сплава Ni-Mo оказывает значительное влияние на продолжительность ИП. Хорошо видно, что введение Мо (даже в небольшом количестве – 0.5 масс.%) приводит к резкому сокращению ИП: с 20 мин для образца 100%-Ni до ~7 мин для наиболее активного образца 8 масс.% Мо.

Наиболее ярким результатом исследования является обнаружение значительного промотирующего влияния Мо на каталитические свойства никеля (рисунок 5.14А). Очевидно, что повышение концентрации Мо приводит к неуклонному росту выхода УНМ, который достигает значения в 45 г/Г_{кат} для образца, содержащего 8 масс.% Мо, что более чем в 2 раза выше, чем у контрольного образца 100%-Ni. Стоит отметить, что второй реперный образец, 100%Мо, оказался абсолютно неактивным в тех же условиях реакции. Достигнутый выход УНМ для системы Ni-Mo в 1.5-2 раза превосходит производительность других сплавов Ni-M (M = Fe, Co, Cu, Cr), уступая лишь наиболее активной системе Ni-Pd.

Для наиболее активного образца сплава 92Ni-8Mo был проведён длительный эксперимент (5 ч) по разложению 1,2-ДХЭ (600 °С) с целью изучения стабильности катализатора. Результаты испытаний представлены на рисунке 5.15 в сравнении с немодифицированным образцом (100Ni). Видно, что образец чистого никеля имеет более длительную «задержку» на старте, а через 3 ч после начала реакции практически теряет активность в результате дезактивации, тогда как сплав 92Ni-8Mo сохраняет стабильную скорость накопления углеродного продукта в течение всего эксперимента. Достигнутый выход УНМ за 5 ч (300 мин) составил 126 г/Г_{кат}.

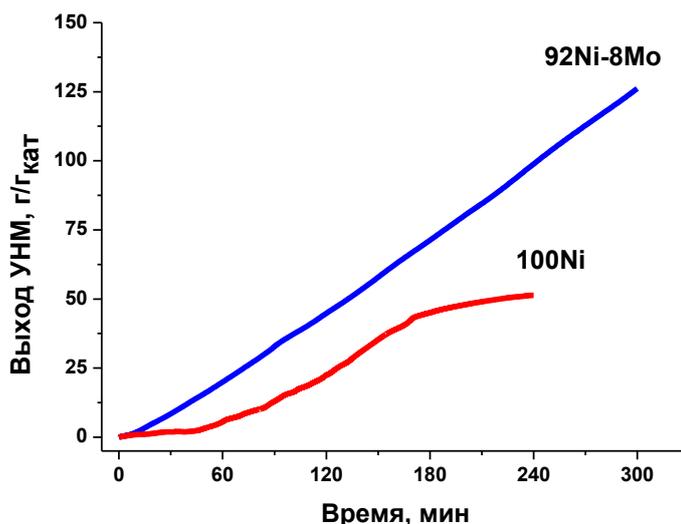


Рисунок 5.15 – Влияние Мо на стабильность никелевого катализатора в разложении 1,2-ДХЭ с получением УНМ. 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/55% Ar, T = 600 °C

Таким образом, можно сделать вывод, что модифицирование никеля молибденом обеспечивает появление яркого промотирующего эффекта, который проявляется в кратном сокращении длительности ИП и увеличении каталитической активности и стабильности никеля. Полученный результат в целом согласуется с известными сведениями о синергетическом влиянии Мо на активность Ni, Co и Fe в синтезе УНТ и УНВ. Согласно литературе, наблюдаемый эффект объясняется повышением активности основного металла на стадии разложения углеводородов, ускорением диффузионного переноса атомов углерода в объёме активных частиц, а также увеличением ёмкости металла по углероду [495-499, 504, 505].

5.5.3. Влияние температуры на производительность системы Ni-Mo

Далее на примере сплава 92Ni-8Mo было изучено влияние температуры реакции на каталитические свойства. Полученная температурная зависимость выхода УНМ представлена на рисунке 5.16.

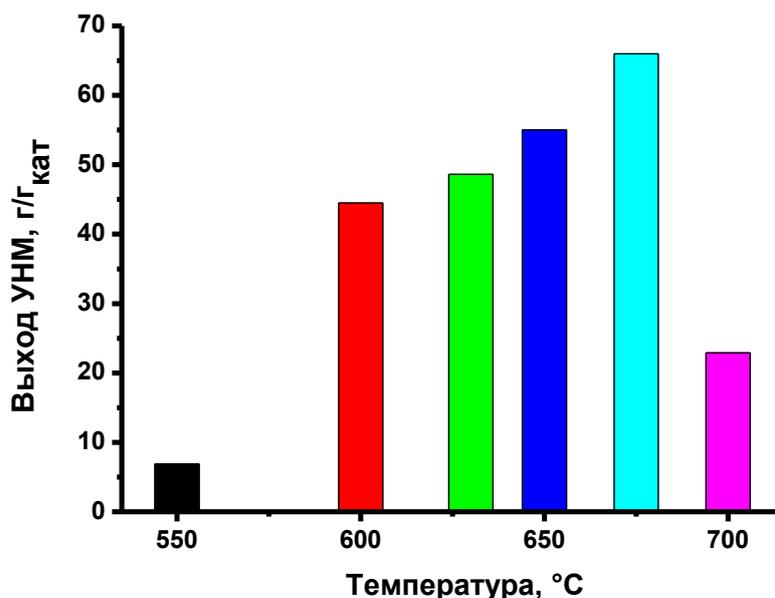


Рисунок 5.16 – Влияние температуры на выход УНМ в реакции разложения 1,2- $C_2H_4Cl_2$ на сплаве 92Ni-8Mo. 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /55% Ar, 2 ч

Из полученных результатов следует, что оптимальный температурный режим для разложения 1,2-ДХЭ в системе Ni-Mo должен находиться в интервале 600-670 °C (рисунок 5.16). При $T = 550^\circ C$ и ниже процесс углеродной эрозии сплава происходит намного медленнее. С другой стороны, повышение температуры реакции до 700 °C и выше также ведёт к замедлению процесса УЭ. Данная тенденция обусловлена повышенной скоростью осаждения некаталитических углеродных отложений, которые быстро покрывают поверхность сплава, тем самым препятствуя его дальнейшему контакту с реакционной смесью. Это наблюдение хорошо согласуется с литературными данными, в которых было установлено существование оптимального «температурного окна» для протекания процесса УЭ [217].

Кинетические кривые накопления УНМ в ходе разложения ДХЭ в диапазоне температур 600-670 °C были использованы для оценки кажущейся энергии активации (E_a) реакции. В таблице 5.7 обобщены исходные данные для расчёта E_a . Оценка энергии активации даёт значение в 68 ± 7 кДж/моль. Это позволяет предположить, что разложение 1,2-ДХЭ (поступление атомов углерода) является скорость-лимитирующей стадией синтеза УНМ, тогда как диффузия

атомов углерода в сплаве с последующим ростом УНВ протекает быстро и не влияет на скорость всего процесса.

Таблица 5.7 – Исходные кинетические данные по осаждению УНМ на сплаве 92Ni-8Mo (8 масс.% Mo) в ходе разложения ДХЭ для оценки E_a

Температура		w^* , мг/мин	$\ln w$	$1000/T$, K^{-1}
$^{\circ}C$	K			
600	873	0.297	-1.215	1.145
630	903	0.443	-0.813	1.107
650	923	0.483	-0.727	1.083
670	943	0.612	-0.491	1.060

* Рассчитано по кинетическим кривым для диапазона времени реакции 40-100 мин

5.5.4. О влиянии концентрации Mo на структурные свойства УНМ

Структурные свойства УНМ, в зависимости от содержания молибдена в составе катализатора, были изучены методами СЭМ и КР-спектроскопии. Из рисунка 5.17 видно, углеродный наноматериал, полученный разложением 1,2-ДХЭ на сплавах Ni-Mo, в основном представлен углеродными нитями субмикронного диаметра. Аналогичная структура УНВ наблюдается и для реперного образца 100% Ni, показанного для сравнения (рисунок 5.17А).

Взаимодействие микродисперсных Ni-Mo сплавов с парами 1,2- $C_2H_4Cl_2$ сопровождается их полной дезинтеграцией, что приводит к образованию субмикронных частиц, которые в дальнейшем играют роль активных центров, ответственных за каталитическую конверсию 1,2-ДХЭ и рост нитевидного углерода. В свою очередь, самопроизвольное разрушение сплавов Ni-Mo вызвано протеканием процесса углеродной эрозии под действием агрессивной реакционной среды.

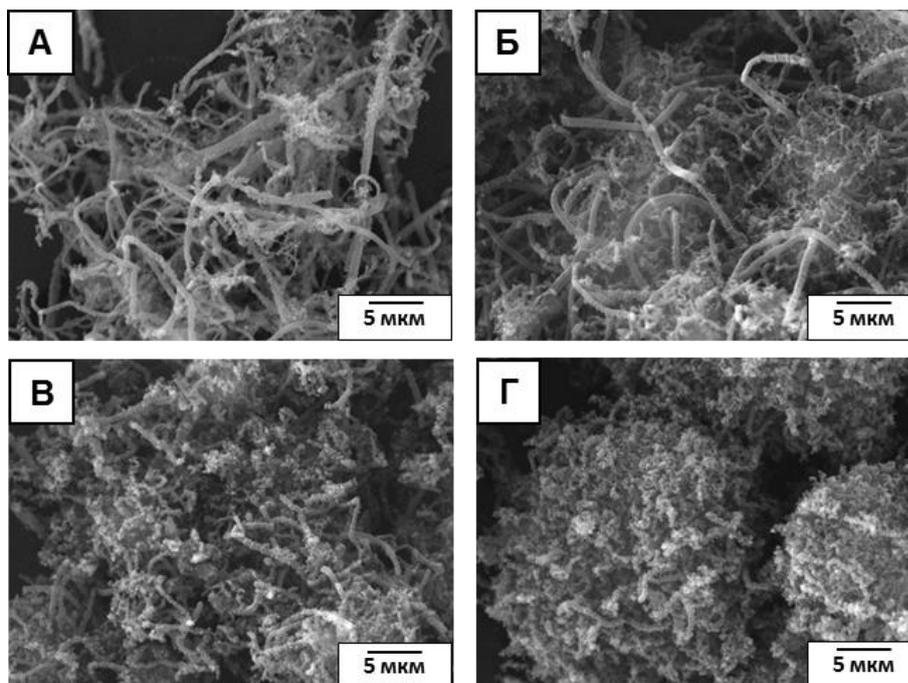


Рисунок 5.17 – Снимки СЭМ углеродного материала, полученного в результате разложения 1,2-ДХЭ на сплавах Ni-Mo с различным содержанием Mo: (А) – 0 масс.% (100% Ni); (Б) – 1.0 масс.%; (В) – 4 масс.%; (Г) – 8 масс.%.
Условия реакции: 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/55% Ar, T = 600 °C, 2 ч

Набор снимков СЭМ, представленных на рисунке 5.17, позволяет судить о влиянии содержания молибдена в сплаве Ni-Mo на морфологию углеродного продукта. Можно заметить, что образец с низким содержанием Mo (1 масс.%, рисунок 5.17Б) состоит из пучков длинных и прямых углеродных нитей. В то же время УНМ, полученный на образцах Ni-Mo, содержащих 4 и 8 масс.% Mo, представлен хаотично перепутанными нитями, которые заметно короче по длине и тоньше по диаметру (рисунки 5.17В, Г). Наблюдаемое постепенное исчезновение нитевидного характера УНМ с увеличением концентрации Mo может быть объяснено значительной разницей в скорости осаждения углерода.

На рисунке 5.18 приведены спектры КР (вторая гармоника Nd-YAG лазера, $\lambda = 532$ нм) образцов УНМ, полученных разложением 1,2-ДХЭ (600 °C) на сплавах Ni-Mo с различным содержанием молибдена. В спектре КР первого порядка наблюдаются интенсивные линии G на ~ 1588 см⁻¹, соответствующие разрешённым колебаниям E_{2g} гексагональной решётки графита [506]. Линия D ~ 1340 см⁻¹ связана с неупорядоченностью графита вследствие конечных размеров

кристаллов L_a , которые активируют колебания моды A_{1g} [507, 508]. Линия меньшей интенсивности D_2 в области $\sim 1615 \text{ см}^{-1}$ соответствует дефектам решётки графита, характерным для слоёв графена с E_{2g} -симметрией [509]. Линии $D_3 \sim 1510 \text{ см}^{-1}$ и $D_4 \sim 1208 \text{ см}^{-1}$ относятся к аморфному углероду и неупорядоченной решётке графита, что характерно для сажи и родственных углеродсодержащих материалов [510].

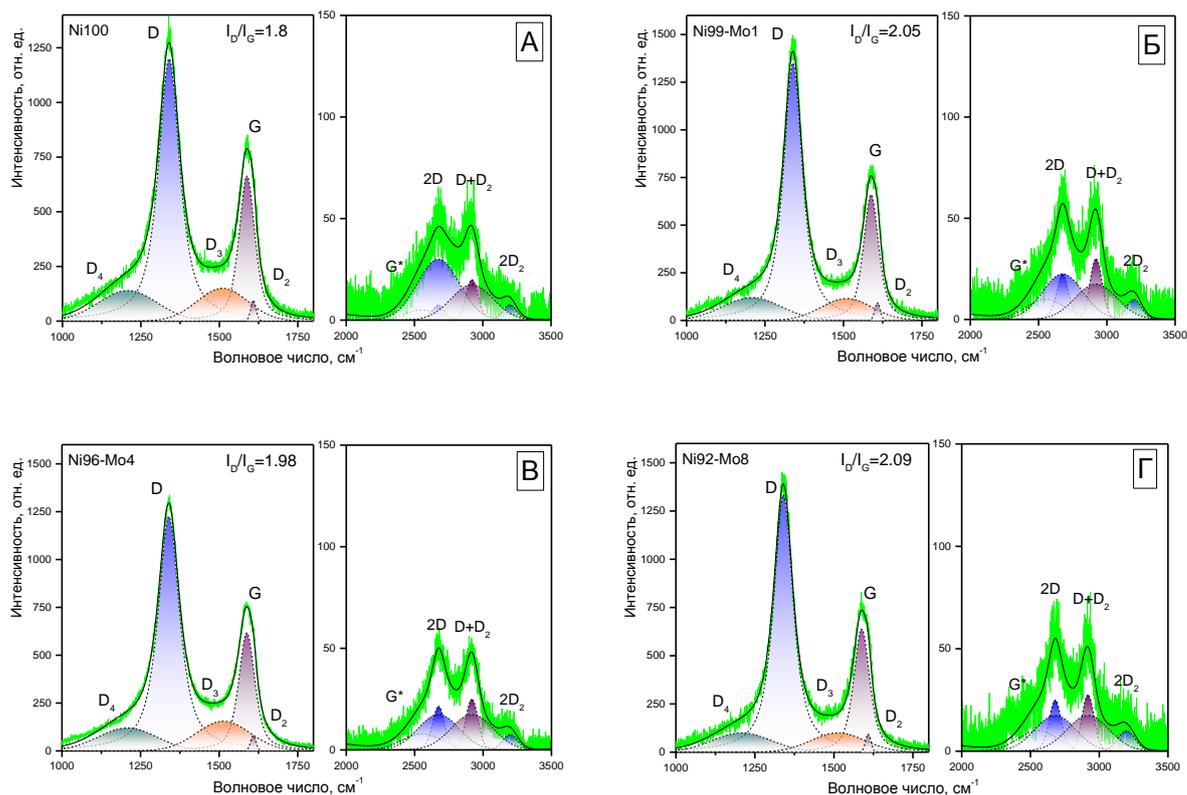


Рисунок 5.18 – Спектры комбинационного рассеяния образцов УНМ, полученных с использованием сплавов Ni-Mo (масс.%): (А) – Ni100; (Б) – 99Ni-1Mo; (В) – 96Ni-4Mo; (Г) – 92Ni-8Mo. 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2/Ar , 600°C, 2 ч

В группе линий второго порядка наибольшую интенсивность имеют линии $2D \sim 2676 \text{ см}^{-1}$ и $D+D_2 \sim 2920 \text{ см}^{-1}$ с полушириной $\sim 350 - 360 \text{ см}^{-1}$. Линии $2D_2$ и $G^* \sim D_4+D$ имеют существенно меньшую интенсивность. Для аппроксимации спектров второго порядка был использован второй набор линий $2D^*$ и $D+D_2^*$ с существенно меньшей полушириной $\sim 105 \text{ см}^{-1}$. Для разупорядоченного графита соотношение I_{2D}/I_G уменьшается при возрастании числа дефектов. В случае больших графеновых листов, соотношение I_{2D}/I_G является маркером количества

уложенных листов и растёт по мере уменьшения количества слоёв в стопке. Ширина линии 2D характеризует степень трёхмерного упорядочения графеновых слоёв [511].

Таким образом, формирование линий второго порядка с сильно отличающейся полушириной соответствует формированию в структуре УНВ областей с различной упорядоченностью упаковки графеновых листов. При этом изменение относительного вклада I_{2D^*}/I_{2D} может свидетельствовать о качественной перестройке структуры УНВ (формирование характерных сегментированных структур, видимых на ПЭМ).

На рисунке 5.19 представлены зависимости основных параметров I_D/I_G , доли аморфного углерода I_{D3}/I_G , а также соотношения интенсивности I_{2D^*}/I_{2D} от содержания Мо в составе исходного сплава. Для сопоставления на графике также приведена зависимость выхода УНМ (Y) от концентрации молибдена в исходном сплаве. Используя известное соотношение $I_D/I_G \sim C_1 \cdot L_a^2$ [508] ($C_1 = 0.0071$ для длины возбуждения $\lambda = 532$ нм), можно оценить, что эти изменения соответствуют увеличению размеров кластеров от L_a от 15.9 Å до 17.14 Å.

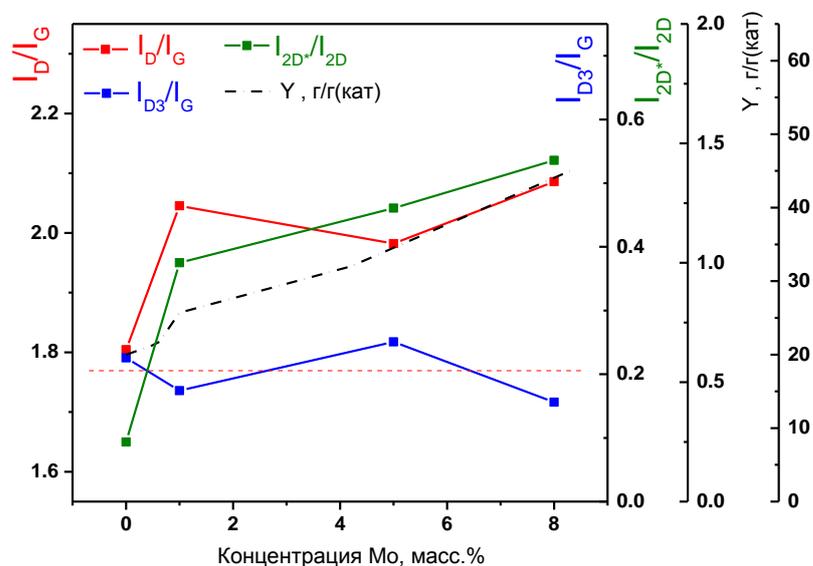


Рисунок 5.19 – Зависимости I_D/I_G , I_{D3}/I_G , I_{2D^*}/I_{2D} от содержания Мо в составе исходного сплава Ni-Мо. Данные КР-спектроскопии. Для сравнения приведена зависимость выхода УНМ (Y) от концентрации Мо

Таким образом, на основании анализа КР-спектров можно заключить, что основные качественные изменения происходят при введении даже небольшого количества Мо (1 масс.%). Дальнейший рост содержания Мо приводит к плавному увеличению размеров L_a и соотношения I_{2D^*}/I_{2D} при практически неизменной доле аморфного углерода (I_{D3}/I_G).

5.5.5. Заключение

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Модельные сплавы Ni-Мо ($C_{Mo} = 1-8$ масс.%), представляющие собой однофазные твёрдые растворы (ГЦК) с вторичной структурой губки, были изучены в качестве предшественников СОК в каталитическом разложении 1,2-ДХЭ. Показано, что взаимодействие сплавов Ni-Мо с реакционной смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ сопровождается их быстрой дезинтеграцией с образованием субмикронных активных частиц, катализирующих рост углеродных нитей. Обнаружено значительное промотирующее влияние Мо на каталитические свойства никеля. Добавление молибдена ведёт к резкому сокращению индукционного периода процесса, увеличению активности никеля и его стабильности. Выход УНМ (600 °С, 2 ч) для наиболее активного образца 92Ni-8Мо составил 45 г/Г_{кат}, что в 1.5-2 раза превышает производительность выше описанных сплавов Ni-M (M = Co, Cu, Cr), немного уступая системе Ni-Pd. Система Ni-Мо также показала стабильную работу в длительных испытаниях (~100 г/Г_{кат}, 600 °С, 4 ч), хотя её производительность оказалась ниже, чем у сплава 95Ni-5Pd (~130 г/Г_{кат}, 600 °С, 4 ч). Изучено влияние температуры на скорость осаждения УНМ на Ni-Мо и найдено оптимальное «температурное окно» для проведения процесса каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ (600-675 °С). Наблюдаемая энергия активации в данном температурном интервале составила $E_a = 68 \pm 7$ кДж/моль.

Изучены структурные свойства УНМ в зависимости от концентрации Мо в сплаве и показано, что рост концентрации Мо приводит к образованию более коротких углеродных нитей с меньшим диаметром, что может объясняться большой разницей в скорости осаждения углерода. По результатам исследования

образцов УНМ методом КР-спектроскопии, введение молибдена в состав катализатора приводит к заметному увеличению соотношений I_D/I_G и I_{2D^*}/I_{2D} для углеродного материала, при практически неизменном вкладе аморфного углерода (соотношение I_{D3}/I_G).

Таким образом, среди изученных сплавов СОК на основе Ni-Mo может быть рекомендован в первую очередь для практической реализации каталитической переработки хлорзамещённых углеводородов и отходов с получением УНМ. Высокий практический потенциал системы Ni-Mo определяется большей доступностью молибдена, по сравнению с палладием.

Результаты, описанные в разделе 5.5, опубликованы в статье [512].

5.6. Механизм формирования, структурные особенности и текстурные свойства УНВ

Углеродные нити, получаемые в результате каталитического пиролиза хлоруглеводородов, как правило, характеризуются сильно неупорядоченной структурой с низкой степенью графитизации. Одной из причин разрыхления упаковки является наличие хлора, влияющего на химическое состояние активных частиц, ответственных за рост УНВ. Наличие хлора в реакционной системе также вызывает пертурбации в диффузионном переносе атомов углерода, что находит своё отражение в импульсном характере роста углеродных нановолокон. В данном разделе будет рассмотрена взаимосвязь между механизмом роста, структурными характеристиками и текстурными свойствами углеродного продукта, получаемого в результате КП 1,2-ДХЭ на модельных сплавах Ni-M в режиме УЭ.

5.6.1. Структурные особенности УНВ: сегментированное строение

Данные СЭМ

Как показано в предыдущей главе, разложение хлоруглеводородов на СОК приводит к росту УНВ с сегментированной структурой. Регулярное чередование плотных и рыхлых участков в структуре сегментированных углеродных нитей связано с периодическим отравляющим действием хлора на поверхности

металлических частиц [73, 128, 450]. Следует отметить, что модельные сплавы Ni-M обладают высокой селективностью в отношении роста углеродных нитей с регулярной сегментированной структурой [128, 347, 450, 461]. Снимки СЭМ таких углеродных нитей приведены на рисунках 5.20-5.22.

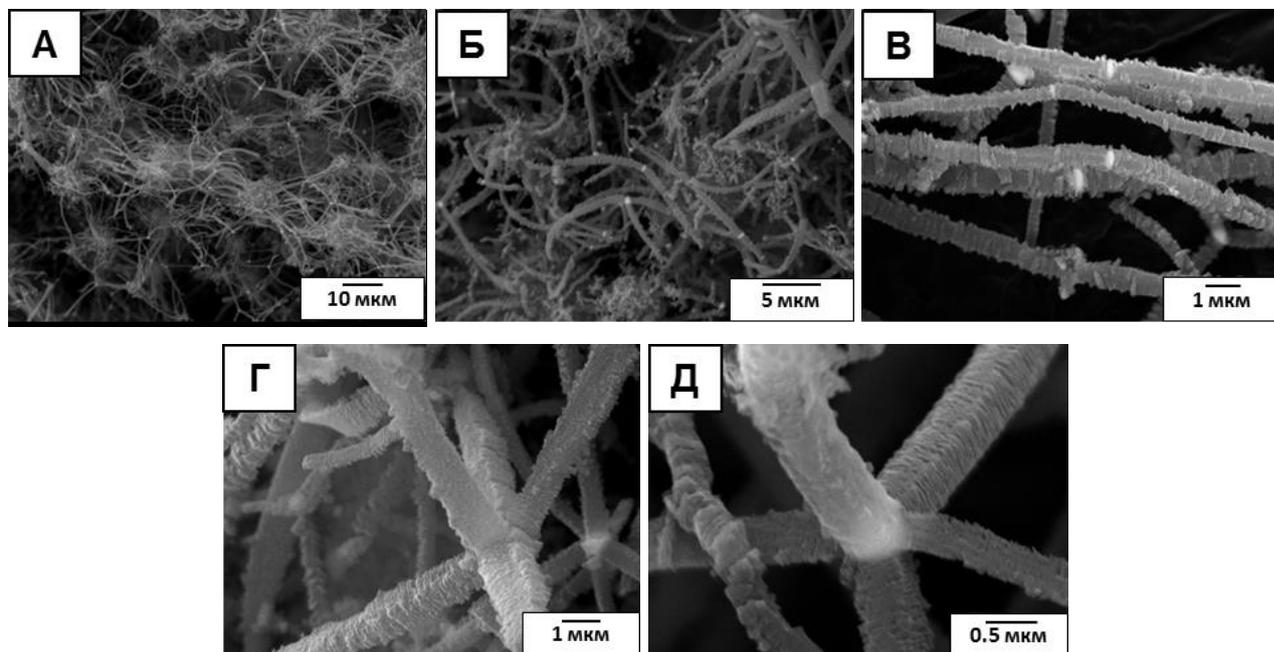


Рисунок 5.20 – Снимки СЭМ углеродного продукта, полученного в результате разложения 1,2- $C_2H_4Cl_2$ на сплаве 97Ni-3Pd при 600 °С.

(А, Б) – общий вид углеродного продукта; (Б, В) – активные частицы роста УНВ; (Г, Д) – мультинаправленный рост сегментированных нитей

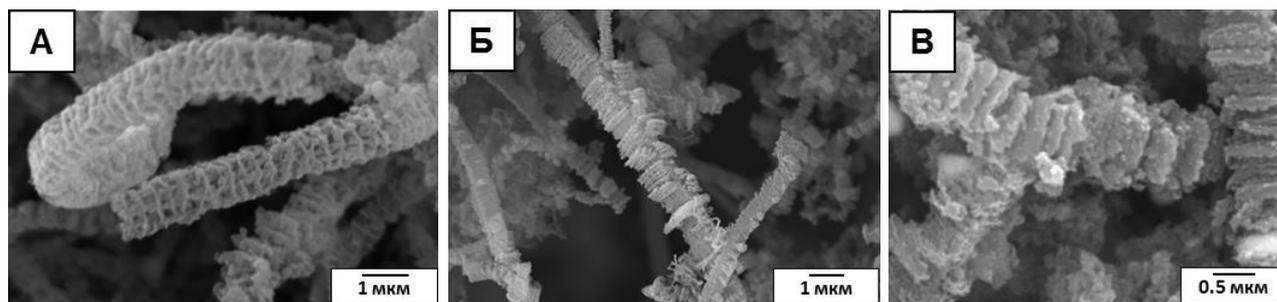


Рисунок 5.21 – Снимки СЭМ углеродных нитей сегментированной структуры, полученных в результате разложения реакционной смеси 7% $C_2H_4Cl_2$ /38% H_2 /Ar на модельных сплавах при 600 °С:
(А) – 99Ni-Cu1; (Б) – 90Ni-Fe10; (В) – 95Ni-Cr5

Видно, что во всех случаях углеродный продукт в основном представлен наноструктурированными нитями субмикронной толщины. Схожий диаметр углеродных нитей позволяет предположить, что размер соответствующих

активных частиц, формирующихся в результате дезинтеграции модельных сплавов Ni-M, практически не зависит от природы добавки M. Следует отметить, что характерной особенностью катализаторов, формирующихся под действием УЭ, является тенденция к росту условно параллельных, плохо спутывающихся между собой углеродных нитей. Особенно ярко этот факт проявляется для системы Ni-Pd, на которой образуются длинные и прямые, практически параллельные друг другу углеродные нити (рисунок 5.20В). Как будет показано далее, этот фактор является причиной появления необычных макроскопических свойств получаемого углеродного продукта (Раздел 5.6.4).

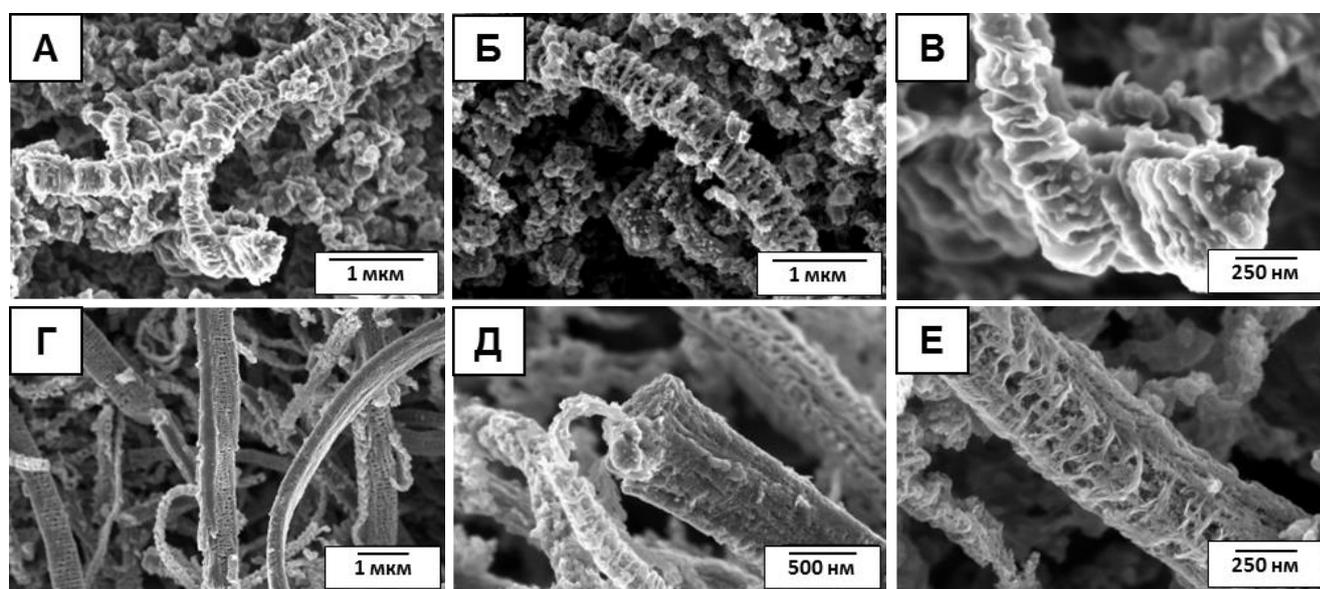


Рисунок 5.22 – Вторичная структура углеродных нитей, полученных в результате разложения 1,2-ДХЭ на модельных сплавах 95Ni-5Cr (А, Б, В) и 97Ni-3Pd (Г, Д, Е). 7%С₂Н₄Cl₂/38%Н₂/55%Ar, 600 °С, 2 ч.

Данные РЭМ с полевой эмиссией (ПЭРЭМ)

На рисунках 5.21А и 5.22Б,Г можно видеть пример углеродных нитей с так называемой «2D-сегментированной» структурой, напоминающей форму решётки. Необычное устройство 2D-сегментированных нитей отличается чередованием графеновых пакетов различной плотности упаковки в двух направлениях, перпендикулярных друг другу. Появление таких структур связано с периодически изменяющимися условиями, в которых «работают» грани кристалла, отвечающие за разложение молекул 1,2-ДХЭ и осаждение графитоподобного углерода.

Данные ПЭМ

Метод ПЭМ использовали для более детального исследования структурных особенностей УНВ. На рисунках 5.23 и 5.24 представлены характерные микроснимки ПЭМ сегментированных углеродных нитей, а также дисперсных металлических частиц, на которых происходил рост УНВ. Следует уточнить, что нанесение образцов на медную сетку перед съёмкой в микроскопе производилось с использованием УЗ-обработки.

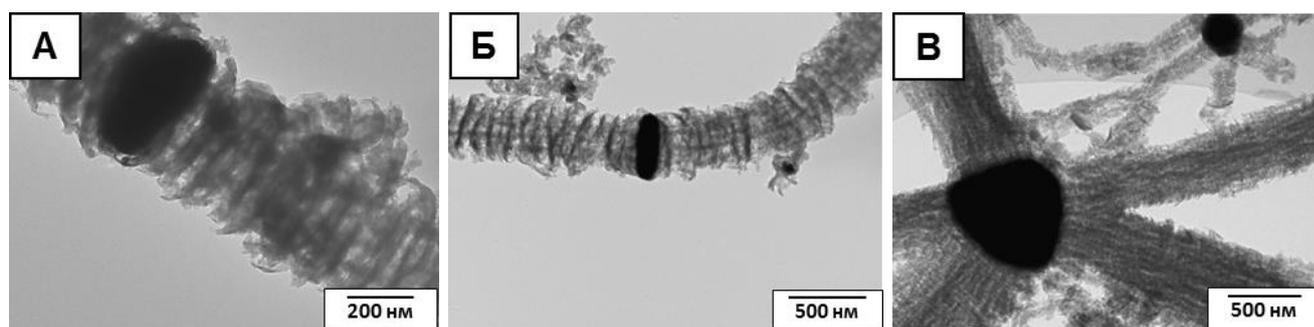


Рисунок 5.23 – Снимки ПЭМ частиц, формирующихся в результате дезинтеграции модельных сплавов Ni-M, полученных в ходе разложения 1,2-ДХЭ (600 °С):

(А) – 90Ni-Fe10; (Б) – 99Ni-Cu1; (В) – 97Ni-Pd3

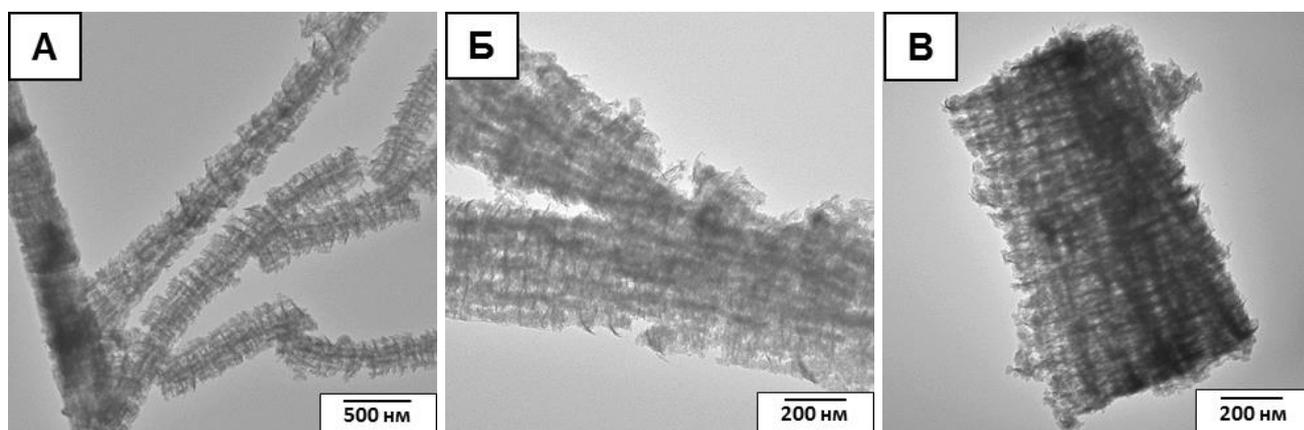


Рисунок 5.24 – Фрагменты сегментированных углеродных нитей, полученных в результате разложения 1,2-ДХЭ (600 °С) на модельном сплаве 97Ni-Pd3. Данные ПЭМ. Пробоподготовка произведена с использованием ультразвука

На снимках хорошо видны активные металлические частицы, которые появились в результате разрушения массивных сплавов Ni-M (M = Fe, Cu, Cr) под действием углеродной эрозии. Как правило, активная частица встроена в

структуру углеродного нановолокна, катализируя его рост одновременно в двух противоположных направлениях (рисунок 5.23А,Б). Крупные кристаллы (от 0.4 мкм) имеют довольно чёткую огранку и катализируют одновременный рост четырёх и более нитей (рисунок 5.23В).

Согласно Бейкеру [428], структурной перестройке каталитической частицы способствует сильное взаимодействие «металл-хлор», которое ослабляет связь соседних атомных слоёв в кристаллической решётке металла. Следует отметить, что устройство УНВ в целом напоминает морфологию ранее описанных «перистых» нитей, полученных разложением 1,2- $C_2H_4Cl_2$ на катализаторах Ni- Al_2O_3 и Co- Al_2O_3 [384].

На рисунке 5.24 можно наблюдать строение углеродных нановолокон, имеющих сегментированную структуру. Хорошо видно (рисунок 5.24А,В), что представленные снимки ПЭМ демонстрируют лишь фрагменты («обломки») углеродных нитей. Причина заключается в использовании стандартного способа подготовки образца УНВ путём ультразвукового диспергирования в этаноле. Даже кратковременная ультразвуковая обработка может приводить к частичному разрушению и фрагментации исходных нитей. Из снимка отломившегося фрагмента нити, приведённого на рисунке 5.24В, следует, что графеновые пакеты в структуре сегментированных нитей упакованы параллельно друг другу, под углом в 90° к оси нити.

Очевидно, что такая «ажурная» структура углеродных нитей делает их очень хрупкими, что предполагает использование более «деликатного» подхода к приготовлению суспензий УНВ для последующего исследования методом ПЭМ. В данном подходе исключается применение ультразвука, вместо которого для диспергирования образца используется обычное механическое встряхивание с водой/спиртом. Такой вариант позволяет исследовать структуру углеродного нановолокна как бы «целиком», избегая его разрушения в ходе стандартной пробоподготовки.

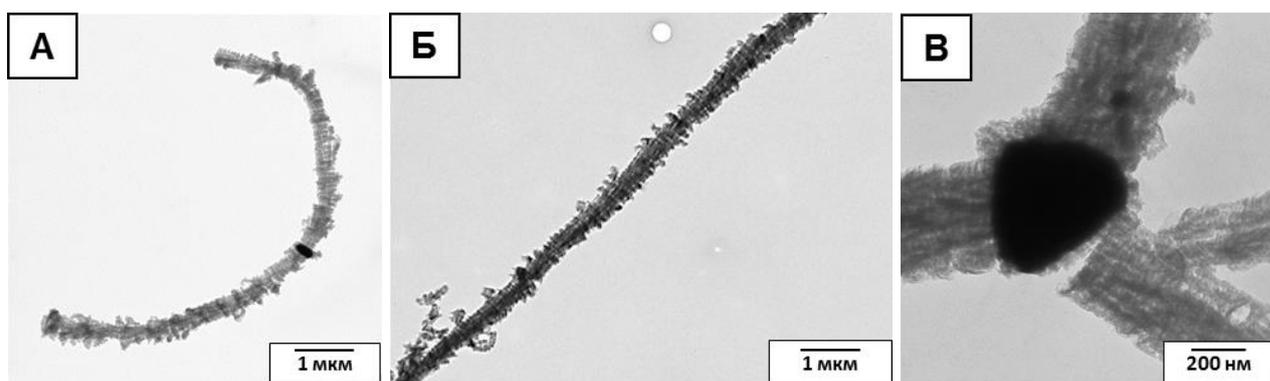


Рисунок 5.25 – Снимки ПЭМ углеродных нитей, полученных разложением $C_2H_4Cl_2$ на сплаве 97Ni-Pd3 при 600 °С (2 ч). Данные ПЭМ. Пробоподготовка производилась методом механического встряхивания с водой

Из рисунка 5.25А,Б видно, что в реальности углеродные нити, образующиеся на модельном сплаве Ni-Pd, являются сравнительно прямыми и очень длинными. Об их хрупкости можно судить по снимку на рисунке 5.25В, из которого видно, что даже мягкая пробоподготовка может приводить к надлому отдельных нитей.

Данные ПЭМ на ультратонких срезах

Метод ПЭМ на ультратонких срезах композита «УНМ/эпоксидная смола» использовали дополнительно с целью «заглянуть» внутрь структуры углеродных нитей. В данном случае пробоподготовка заключается в изготовлении композита «УНВ/эпоксидная смола» с последующей нарезкой его на ультратонкие «слайсы». Выборочные снимки ПЭМ полученных ультратонких срезов представлены на рисунке 5.26. Метод позволяет из статистического набора срезов выбрать достаточно чёткие изображения продольного (рисунок 5.29А) и поперечного (рисунок 5.26Б) сечения углеродной нити. На рисунке 5.26В показан один из наиболее информативных снимков такого среза, на котором хорошо видно как продольное, так и поперечное сечение углеродного нановолокна. Внешний вид поперечного среза указывает на то, что углеродная нить не является сплошной, а собрана из отдельных «строительных блоков», упакованных в стиле мозаики. Контур нити (поперечное сечение) хорошо очерчен, и можно утверждать, что его

форма повторяет геометрию грани активной частицы, на которой происходил рост УНВ.

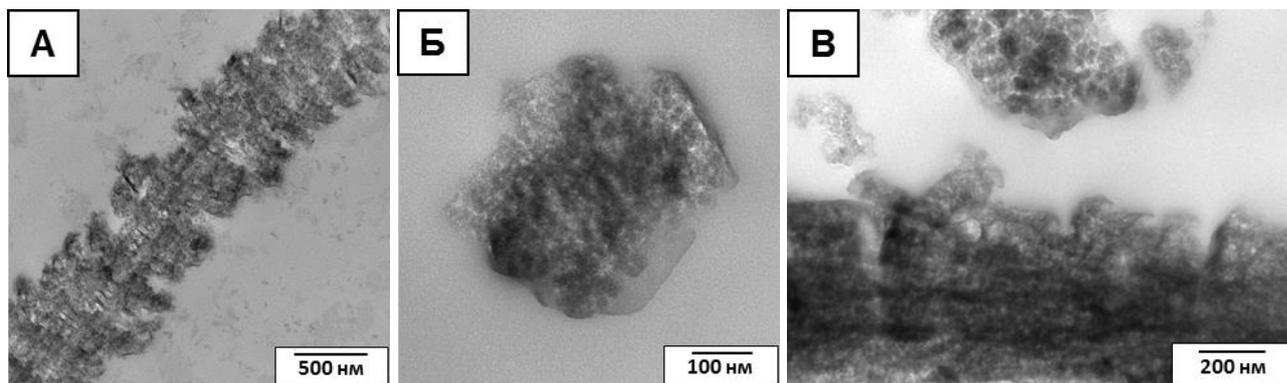


Рисунок 5.26 – Микроснимки ПЭМ ультратонких срезов композита «УНВ/эпоксидная смола». УНМ получен разложением 1,2- $C_2H_4Cl_2$ на сплаве 97Ni-Pd3 при 600 °С (2 ч)

5.6.2. О механизме формирования сегментированной структуры УНВ

Из литературы известно, что активные частицы роста углеродных нитей могут функционировать как бы в режиме пульсации. При этом с определённой периодичностью может изменяться как морфология частиц, так и размер кристаллической ячейки [61, 101]. Так, в работе О. Подъячевой и коллег методом РФА *in situ* были обнаружены осцилляции параметра решётки сплава $Ni_{0.85}Cu_{0.15}$ в ходе роста N-содержащих УНВ в разложении смеси этилена и аммиака [61]. При этом период колебаний параметра решётки составил ~ 200 с при амплитуде колебаний ~ 0.002 Å. Процессы, подобные осцилляциям, могут также протекать на поверхности активных частиц, особенно в присутствии каталитических ядов (Cl_2 , S-содержащие органические соединения), что приводит к возникновению периодичности во вторичной структуре УНВ (регулярные микроспирали, сегментированные нити и т.д.) [347, 450].

Периодический характер расположения графеновых пакетов (сегментов) вдоль оси углеродной нити также указывает на дискретный механизм осаждения углерода. Логично предположить, что рост таких нитей происходит в результате специфического взаимодействия граней никелевых кристаллов с хлором, что приводит к перестройке поверхности и периодическим флуктуациям диффузии

углерода [73]. Взаимодействие хлора с частицами Ni приводит к перестройке поверхности металлических частиц, что приносит возмущения в диффузионный поток атомов углерода и тем самым приводит к возникновению периодичности в структуре растущих углеродных нитей [73]. Периодическая блокировка металлической поверхности хлором объясняет импульсный характер диффузии атомов углерода в объёме активных частиц, что ведёт к образованию сегментированных углеродных нитей.

Присутствие хлора на поверхности активных частиц никеля и его сплавов подтверждается данными ЭДС-картирования. В качестве примера представлены данные ПЭМ-ЭДС для активной частицы, образовавшейся в результате дезинтеграции сплава 92Ni-8Mo. На рисунке 5.27А показан снимок СЭМ активной металлической частицы, которая образовалась в процессе разложения 1,2-ДХЭ на образце 92Ni-8Mo при 600 °С (2 ч). Видно, что данная частица является центром роста сразу трёх углеродных нитей диаметром около 250-400 нм. Присутствие основных элементов (Ni, Mo и Cl), найденных в обозначенной зоне ЭДС-картирования, можно видеть на снимках Б, В и Г, соответственно (рисунок 5.27). Следует обратить внимание на присутствие значительного количества хлора, который, как правило, сконцентрирован на поверхности металлических частиц (рисунок 5.27Г).

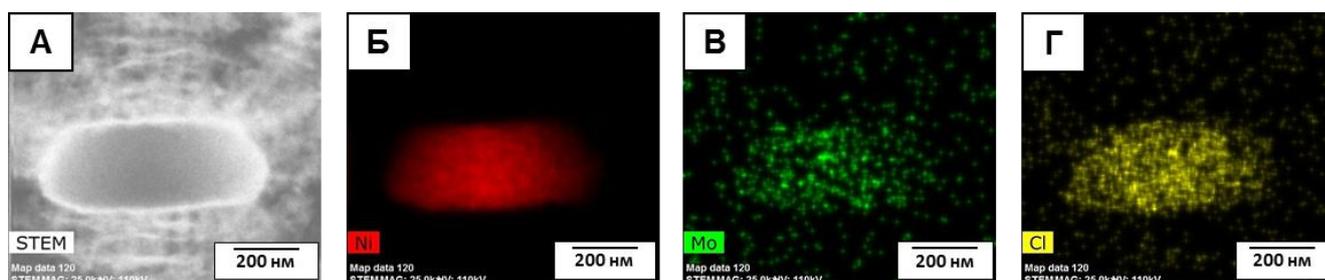


Рисунок 5.27 – Снимок ПЭМ с обозначением зоны ЭДС-картирования (А) и карты распределения элементов: (Б) – Ni; (В) – Mo; (Г) – Cl. Образец сплава 92Ni-8Mo, 7% C₂H₄Cl₂/38% H₂/55% Ar, T = 600 °С, 2 ч

Согласно литературным данным, следы хлора всегда присутствует в составе углеродных материалов, получаемых путём каталитического пиролиза различных

хлорзамещённых углеводородов [69, 73]. Как будет показано в следующем разделе, хемосорбированный хлор может быть ответственен за возникновение флуктуаций в диффузионном потоке углерода, что в конечном итоге влияет на структурное устройство образующихся графитоподобных нитей [428, 513].

Процесс каталитического разложения 1,2-ДХЭ по механизму карбидного цикла может быть схематично описан набором следующих стадий:



Разложение молекул $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ на стадии (5.1) приводит к переносу атомов углерода в объём металла с образованием метастабильной карбидоподобной фазы (условно обозначена как $[\text{Ni-C}]$), а также хлорированию поверхности сплава (условное обозначение – $[\text{Ni-Cl}]$). Стадия (5.2), включающая разложение неустойчивого карбида $[\text{Ni-C}]$, диффузию углерода и образование зародышей графитоподобной фазы, отвечает за накопление углеродного продукта. Очищение поверхности металла от хемосорбированного хлора (дехлорирование) происходит на стадии (5.3), скорость которой зависит от концентрации водорода в газовой фазе. Следует отметить, что как только в системе появляется углерод, возникают условия для протекания побочного процесса его газификации (частичного гидрирования) с образованием метана (5.4).

Периодичность в строении сегментированных углеродных нитей можно рассматривать как своего рода отпечаток импульсного характера диффузии углерода к местам формирования УНВ. Предполагается, что присутствие хлора, адсорбированного на поверхности металлических частиц в результате протекания стадии (5.1), является причиной роста УНВ сегментированной структуры. С увеличением доли водорода в газовой фазе скорость стадии дехлорирования поверхности (5.3) будет возрастать, способствуя тем самым более быстрому освобождению поверхности от хемосорбированного хлора.

Таким образом, в ходе разложения 1,2-ДХЭ на поверхности активных никелевых частиц (или сплавов Ni-M) реализуется циклический процесс, приводящий к прерывистому, импульсному характеру диффузии атомов углерода и, как следствие, – к образованию углеродных нитей с дискретной, сегментированной вторичной структурой. Роль процессов хлорирования и дехлорирования поверхности активных частиц в формировании таких углеродных нитей схематически представлена на рисунке 5.28.

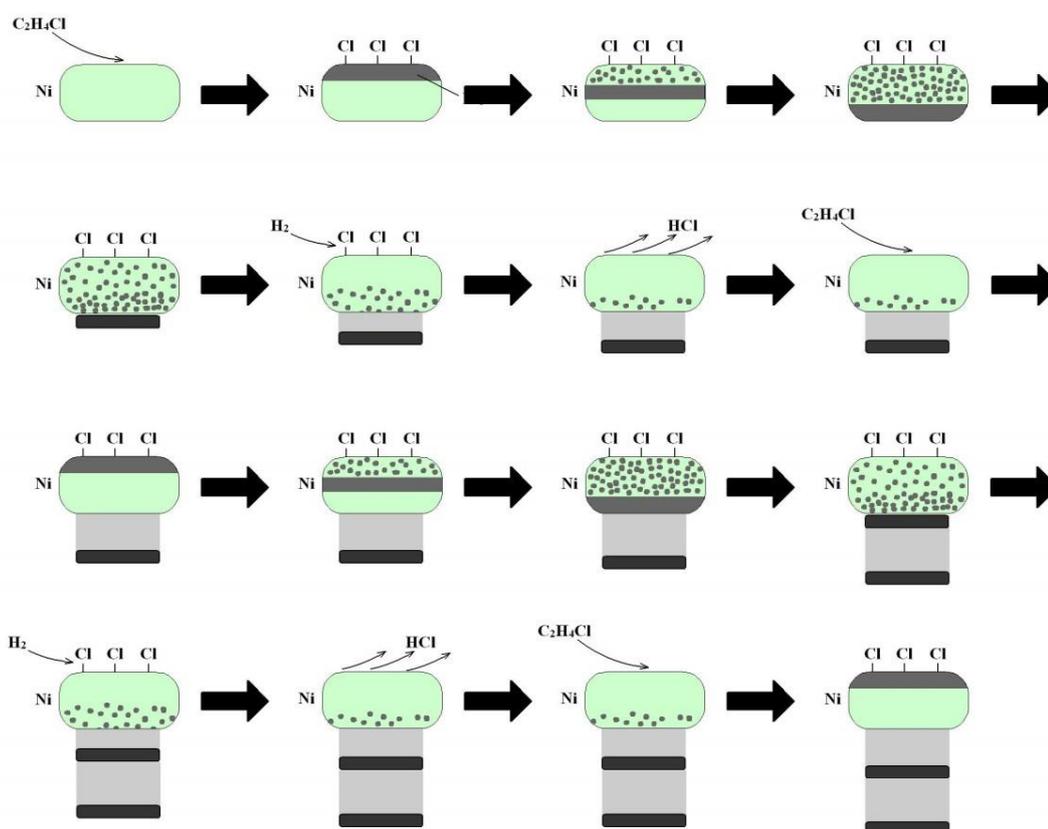


Рисунок 5.28 – Схема формирования углеродных нитей с дискретной (сегментированной) упаковкой в ходе разложения 1,2-ДХЭ на частице никелевого сплава. Серым и чёрным цветом показана различная плотность упаковки графеновых слоёв в структуре растущего углеродного нановолокна

5.6.3. О влиянии водорода на структурные свойства УНВ

Как показано в предыдущей главе, водород в составе реакционной смеси, содержащей хлоруглеводороды, имеет исключительное значение для эффективности протекания УЭ и последующей дезинтеграции массивных сплавов Ni-M. С другой стороны, присутствие избыточного водорода в реакционной атмосфере должно определённым образом влиять на структурные свойства

образующихся углеродных нитей. Обозначенные аспекты будут рассмотрены в данном разделе на примере модельной системы Ni-Pd, которая проявляет наибольшую активность в изучаемом процессе.

5.6.3.1 Влияние водорода на скорость роста УНВ

Концентрация водорода в реакционной смеси является важным фактором, определяющим скорость протекания УЭ и последующего роста УНМ. В качестве иллюстрации можно привести результаты исследования каталитического разложения 1,2-ДХЭ на сплаве Ni-Pd(3%) при варьируемом содержании водорода в составе реакционной смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ (рисунок 5.29, таблица 5.8).

Длительность ИП указывает на скорость процесса УЭ, который сопряжён с переносом углерода в объём сплава, зарождением графитоподобной фазы, разрушением сплава и ростом УНВ на образующихся дисперсных активных частицах. Важно подчеркнуть, что в отсутствие водорода в составе реакционного газа процесс УЭ практически подавлен (рисунок 5.29, кривая 4), что согласуется с предыдущими наблюдениями, описанными для массивных систем – Ni-фольги и нихрома [81]. С другой стороны, повышение $C(H_2)$ с 36 до 47 об.% также ведёт к резкому снижению скорости осаждения УНМ (в 2 раза) вследствие возможного увеличения вклада процессов гидрирования и газификации углерода [390].

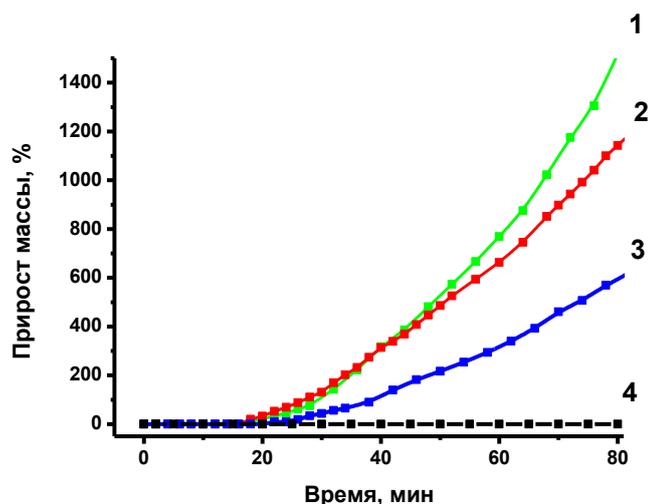


Рисунок 5.29 – Влияние концентрации водорода в смеси $7\%C_2H_4Cl_2/x\%H_2/Ar$ на скорость осаждения углерода на сплаве 97Ni-3Pd при $600\text{ }^\circ\text{C}$:
 (1) – 23 об.%; (2) – 36 об.%; (3) – 47 об.%; (4) – без добавления H_2 .

Таблица 5.8 – Влияние концентрации водорода ($C(H_2)$) в реакционной смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ на характеристики роста УНМ на сплаве 97Ni-3Pd при 600 °С

№	$C(H_2)$, об.%	*Продолжительность ИП, мин	Выход УНМ за 2 ч, г/г _{кат}
1	0	-	0
2	23	25	30.7
3	36	22	22.4
4	47	32	11.9

*Отрезок времени, необходимый для увеличения массы образца на 100%.

5.6.3.2 Влияние водорода на структурные особенности УНВ

Установлено, что концентрация водорода в реакционной смеси оказывает существенное влияние на структуру УНВ. Соответствующие снимки ПЭМ приведены на рисунке 5.30. Хорошо видно, что во всех случаях структура полученных углеродных нитей носит сегментированный характер [128, 347, 450].

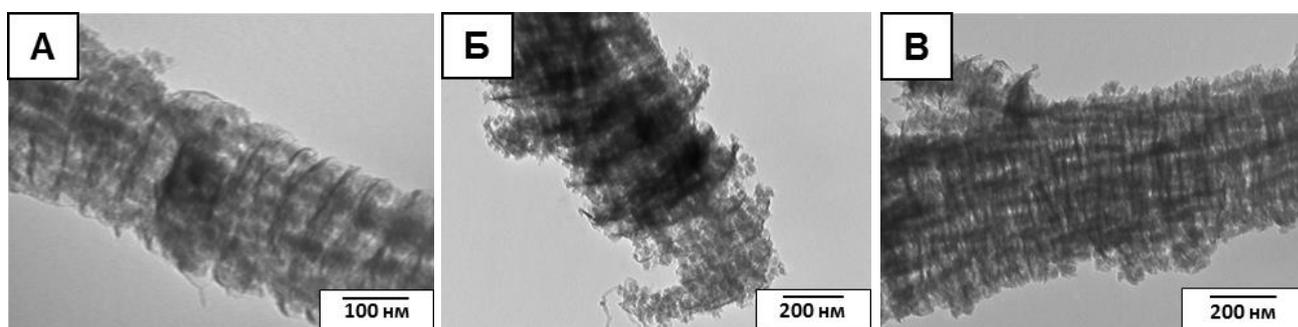


Рисунок 5.30 – Снимки ПЭМ сегментированных углеродных нитей, полученных на сплаве Ni-Pd разложением смеси $7\%C_2H_4Cl_2/x\%H_2/Ar$ с различной концентрацией H_2 : (А) – 23 об.%; (Б) – 36 об.%; (В) – 47 об.%. $T = 600\text{ °C}$

Из рисунка 5.30 также можно заметить, что увеличение содержания водорода в реакционной смеси приводит к уплотнению вторичной структуры нитей вследствие сокращения межсегментного «шага» (расстояние между соседними сегментами одинаковой плотности).

Метод КР-спектроскопии применяли для изучения влияния концентрации водорода на структурные свойства УНВ. На рисунке 5.31 представлены спектры КР для образцов, полученных при различной концентрации водорода в

реакционной смеси. Спектры записаны при возбуждении на длине волны Nd-YAG лазера 1064 нм. Спектры КР первого порядка (рисунок 5.31, *слева*) характеризуются двумя основными линиями G вблизи 1598 см^{-1} , соответствующими разрешённым колебаниям E_{2g} решётки графита, и линией D $\sim 1284\text{ см}^{-1}$ [507, 508], связанной с неупорядоченностью графита (колебания моды A_{1g}). Две широкие линии меньшей интенсивности $D_3 \sim 1500\text{ см}^{-1}$ и $D_4 \sim 1200\text{ см}^{-1}$ соответствуют аморфному углероду и неупорядоченной решётке графита. Спектры второго порядка (рисунок 5.31, *справа*) представлены широкими линиями малой интенсивности $2D \sim 2550\text{ см}^{-1}$, $D+D_2 \sim 2869\text{ см}^{-1}$ и $2D_2 \sim 3202\text{ см}^{-1}$ с характерными значениями полуширин $\sim 300 - 360\text{ см}^{-1}$.

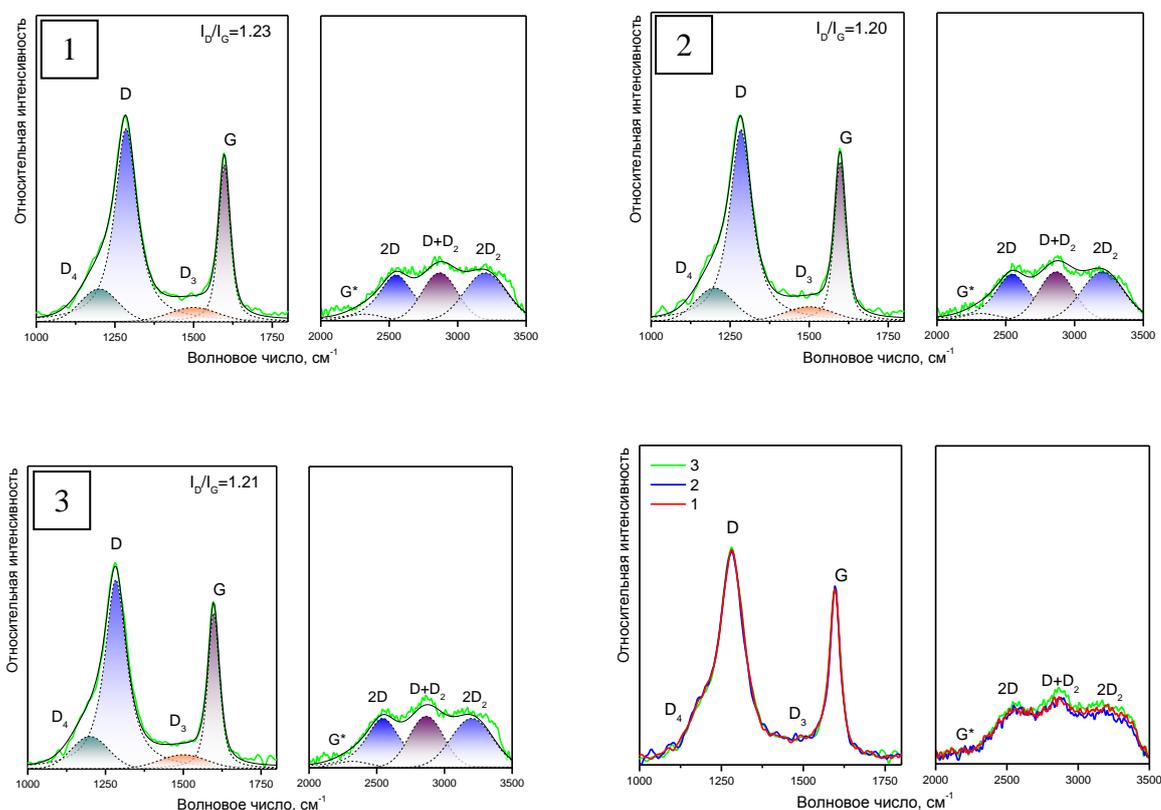


Рисунок 5.31 – Спектры комбинационного рассеяния для образцов УНМ, полученных разложением смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ag$ при различной концентрации H_2 : (1) – 23 об.%; (2) – 36 об.%; (3) – 47 об.%. Относительная интенсивность спектров КР образцов нормирована по интенсивности G линии

Следует отметить, что все исследованные образцы УНМ показали практически одинаковые КР-спектры и очень близкое отношение интенсивности

основных полос поглощения $I_D/I_G = 1.20 - 1.23$ (рисунок 5.34). Полученный результат означает, что изменение концентрации H_2 в составе реакционного газа не оказывает существенного влияния на характер первичной упаковки графеновых слоёв в структуре растущих нитей.

В результате анализа контраста на снимках ПЭМ можно получить график флуктуации плотности углерода по длине волокна для отдельных участков углеродных нитей. На рисунке 5.32 показаны фрагменты изображений ПЭМ (А, В, Д), использованные для расчётов, и графики колебания плотности углерода (Б, Г, Е) по длине углеродной нити для образцов УНВ, полученных при различной концентрации водорода в реакционной смеси.

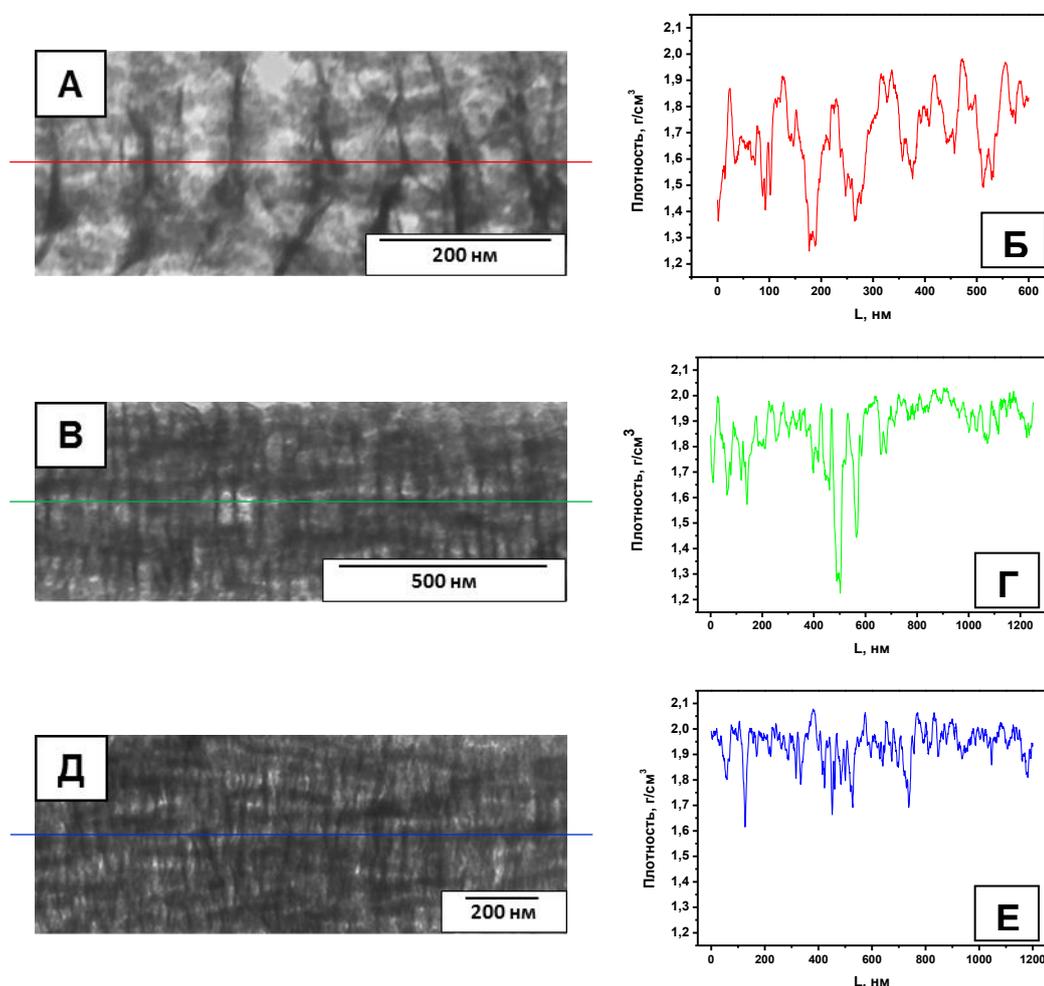


Рисунок 5.32 – Фрагменты снимков ПЭМ (А, В, Д) сегментированных углеродных нитей, полученных на сплаве Ni-Pd разложением 1,2-ДХЭ при 600 °С, и соответствующие им флуктуации плотности углерода (Б, Г, Е), рассчитанные в области 1/2 толщины нити (показано цветными линиями). Содержание H_2 в составе реакционной смеси: 23 об.% (А, Б); 36 об.% (В, Г); 47 об.% (Д, Е)

Таким образом, увеличение концентрации H_2 в реакционной смеси приводит к уплотнению вторичной структуры сегментированных углеродных нитей, на что указывает уменьшение межсегментного расстояния (δ). Средние значения δ , рассчитанные по распределению плотности углерода, а также средняя плотность «графита» для образцов УНМ, приведены в таблице 5.9. Из проведённых оценок следует, что повышение концентрации водорода в 2 раза (с 23 до 47 об.%) приводит к 6-кратному уменьшению межсегментного шага δ (с 96 до 16 нм).

Таблица 5.9 – Влияние концентрации H_2 в реакционной смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ на структурные особенности образцов УНМ

№	C(H_2), об. %	Межсегментное расстояние (δ), нм	Средняя плотность «графита», г/см³
1	23	96	1.63
2	36	46	1.87
3	47	16	1.96

В заключение отметим, что в случае модифицирования никеля палладием на поверхности сплава Ni-Pd, по-видимому, происходит более эффективная активация молекулярного водорода с образованием реакционноспособных частиц H, участвующих в связывании прочно адсорбированных атомов хлора на поверхности металла с образованием HCl. В результате характерное время жизни хемосорбированных ионов хлора имеет тенденцию к сокращению с увеличением концентрации H_2 в реакционной смеси. Соответствующее уменьшение интервала между соседними диффузионными волнами в переносе атомов углерода выражается в виде более частых «импульсов» осаждения графита. Как следствие, формируются сегментированные нити с более высокой плотностью углерода и меньшим расстоянием между сегментами δ (рисунок 5.32, таблица 5.9).

5.6.4. Макроскопические и текстурные свойства углеродного продукта, получаемого с использованием СОК

Структурные особенности углеродных нитей с разупорядоченной упаковкой соответствующим образом влияют на текстурные свойства углеродного материала. Как видно из данных БЭТ (таблица 5.10), образцы УНВ, полученные путём разложения 1,2-ДХЭ на модельных сплавах Ni-M (M = Co, Cu, Cr, Mo), характеризуются удельной поверхностью в интервале 290-370 м²/г и объёмом пор 0.43-0.66 см³/г [486, 502]. При этом наибольшее значение S_{БЭТ} (370 м²/г) относится к образцу 96Ni-4Mo, тогда как повышение концентрации Mo до 8 масс.% (образец 92Ni-8Mo) ведёт к снижению удельной поверхности до 290 м²/г (таблица 5.10). Необходимо отметить, что углеродный продукт, получаемый в режиме углеродной эрозии модельных сплавов, является очень лёгким и «воздушным», о чём говорит его низкая насыпная плотность ($\rho_{\text{нас}}$).

Таблица 5.10 – Выход углеродного продукта и текстурные характеристики образцов УНВ (данные БЭТ). 7%С₂Н₄Cl₂/38%Н₂/55%Ar, T = 600 °С, 2 ч

Состав сплава	Выход УНМ, г/гNi	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	$\rho_{\text{нас}}$, г/л
100Ni	22.6	325	0.43	19
99Ni-1Co	24.8	330	0.47	21
99Ni-1Cu	23.6	320	0.54	26
95Ni-5Cr	27.9	290	0.57	28
96Ni-4Mo	32.6	370	0.66	25
92Ni-8Mo	47.2	290	0.65	30

Текстурные характеристики образцов УНМ, полученных на сплаве 97Ni-3Pd, приведены отдельно в таблице 5.11. Соответствующие значения выхода УНМ и насыпной плотности также представлены для сравнения. Можно заметить, что увеличение концентрации Н₂ в составе реакционной смеси приводит к уменьшению как удельной поверхности (с 397 до 303 м²/г), так и объёма пор (с 0.63 до 0.35 см³/г). Интересно отметить, что в предыдущих работах, посвященных

разложению углеводородов и 1,2-ДХЭ с использованием нанесённых катализаторов Ni-Al₂O₃, наблюдалась противоположная тенденция [384, 390]. Средний диаметр пор (D), рассчитанный методом БЭТ, также несколько уменьшается, что можно связать с уплотнением структуры нитей (таблица 5.11).

Таблица 5.11 – Текстульные характеристики и насыпная плотность ($\rho_{\text{нас}}$) образцов УНМ, полученных на сплаве 97Ni-3Pd в результате разложения 1,2-C₂H₄Cl₂ при 600 °С [450]

№	Концентрация H ₂ (об.%)	Выход УНВ, г/г _{кат}	$\rho_{\text{нас}}$, г/л	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , Å
1	23	29.9	21	397	0.63	75
2	36	21.4	20	340	0.53	73
3	47	12.1	24	303	0.35	60

Малая насыпная плотность углеродного продукта, получаемого в результате каталитической переработки 1,2-ДХЭ на модельных сплавах, объясняется особенностями формирования углеродных нитей в режиме углеродной эрозии. Дезинтеграция модельных сплавов сопровождается формированием пучков параллельно растущих углеродных нитей (рис. 5.10Ж,З,И, 5.20А,В, 5.22Г, 5.25А,Б.) Отметим, что одновременный рост неизогнутых и длинных нитей в противоположных направлениях, по всей видимости, является ключевым фактором, определяющим отсутствие тенденции нитей к запутыванию и образованию «клубков». Как следствие, образующийся углеродный наноматериал имеет низкую насыпную плотность ($\rho_{\text{нас}} \sim 20\text{-}30$ г/л). Отсутствие агломератов в составе углеродного продукта предопределяет сравнительную простоту его диспергирования в различных средах для использования в качестве модифицирующей добавки.

5.6.5. Заключение

Изучены структурные особенности углеродного продукта, получаемого в результате разложения 1,2-ДХЭ на модельных сплавах Ni-M. Предложена схема,

объясняющая причины формирования углеродных нитей сегментированной структуры. Предполагается, что процессы «хлорирования-дехлорирования» на поверхности активных частиц вызывают периодические флуктуации в диффузионном переносе атомов углерода, что приводит импульсному характеру роста углеродных нитей.

Исследовано влияние концентрации водорода на структурные особенности сегментированных УНВ. Данные КР-спектроскопии указывают на отсутствие влияния концентрации H_2 на первичную структуру материала, в то время как метод ПЭМ свидетельствует об уплотнении вторичной структуры сегментированных нитей с ростом концентрации H_2 . Анализ снимков ПЭМ позволил оценить среднее межсегментное расстояние δ в структуре нитей, которое изменялось от 16 до 96 нм для $C(H_2) = 23-47$ об.%. Наблюдаемый факт объясняется соответствующим изменением скорости дехлорирования поверхности в соответствии с предположением о том, что хемосорбированный хлор ответственен за возникновение периодических флуктуаций в характере диффузионного переноса атомов углерода.

Полученный материал состоит из длинных сегментированных нитей и характеризуется развитой удельной поверхностью ($300-400 \text{ м}^2/\text{г}$), высокой пористостью ($0.4-0.7 \text{ см}^3/\text{г}$) и низкой насыпной плотностью ($< 30 \text{ г/л}$), что делает его перспективным материалом для применения в адсорбции, катализе и создании новых композиционных материалов.

Результаты, описанные в разделе 5.5, опубликованы в статьях [494, 512].

5.7. Выводы

В заключение главы можно сформулировать следующие выводы:

1. Исследовано влияние природы металла М на каталитические свойства СОК на основе модельных микродисперсных сплавов Ni-M ($M = \text{Cu, Co, Cr, Fe, Mo, Pd}$; $C_M < 10$ масс.%), синтезированных методом восстановительного термолиза. Сплавы $Ni_{1-x}M_x$ имеют пористую структуру и более развитую поверхность (по сравнению с массивными сплавами), что позволяет использовать их без предварительной активации. Взаимодействие сплавов $Ni_{1-x}M_x$ с реакционной

смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ ведёт к быстрой дезинтеграции с последующим ростом углеродного наноматериала. Влияние металла М на выход УНМ в одинаковых условиях сопоставлено на рисунке 5.33.

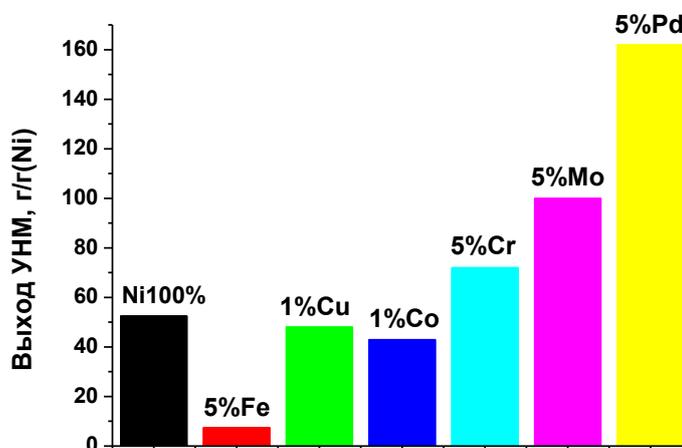


Рисунок 5.33 – Влияние металла М в составе сплава Ni-M (М = Cu, Co, Cr, Fe, Mo, Pd) на выход УНМ (отнесён к 1 г Ni) в ресурсных испытаниях. Для сравнения взяты наиболее активные образцы из каждой серии Ni-M (масс.%).

Состав реакционной смеси: 7% $C_2H_4Cl_2/38% H_2/55% Ar$. Т = 600 °С, 4 ч

Введение Fe ведёт к ухудшению активности Ni вследствие склонности железа к хлорированию. Добавление Cu или Co практически не влияет на свойства никеля, тогда как введение Cr заметно улучшает его устойчивость к дезактивации. В то же время, добавление Mo и, в особенности, Pd оказывает наиболее яркий промотирующий эффект на активность и стабильность никеля, позволяя увеличить выход УНМ с 50 до 100-160 г/г_{Ni} (т.е. в 2-3 раза). Таким образом, микродисперсные сплавы Ni-M (М = Cr, Mo, Pd) можно рассматривать в роли предшественников СОК для процесса разложения хлорзамещённых углеводородов с получением УНМ.

2. Сопоставлены каталитические свойства массивных сплавов Ni-M и нанесённых катализаторов, полученных методом механохимической активации оксидов (МХА). Возникающие в результате дезинтеграции сплавов активные Ni-содержащие частицы характеризуются более высокой активностью в

разложении 1,2-ДХЭ, обеспечивая выход УНМ свыше 20 г/г_{Ni} (600 °С, 2 ч). Катализаторы серии МХА подвергаются быстрой дезактивации по причине объёмного хлорирования, либо блокировки поверхности активных частиц углеродными отложениями.

3. Изучен ранний этап углеродной эрозии сплава 95Ni-5Pd, в ходе которого формируются активные частицы роста УНВ. В результате разложения реакционной смеси C₂H₄Cl₂/H₂/Ar происходит перенос углерода в объём, что сопровождается быстрым разрушением сплава с появлением дисперсных активных частиц. Перераспределения компонентов 95Ni-5Pd сплава в ходе УЭ не происходит; активные частицы характеризуются равномерным распределением палладия.

4. Предложена схема формирования углеродных нитей сегментированной структуры, получаемых в результате разложения 1,2-ДХЭ на модельных сплавах Ni-M. Процессы «хлорирования-дехлорирования» на поверхности активных частиц вызывают периодические флуктуации в диффузионном переносе атомов углерода, что приводит импульсному характеру роста УНВ. Показано, что увеличение концентрации H₂ в реакционной смеси ведёт к уменьшению межсегментного шага δ в структуре УНВ. Углеродный продукт состоит из длинных сегментированных нитей и характеризуется развитой удельной поверхностью (300-400 м²/г), пористостью (0.4-0.7 см³/г) и низкой насыпной плотностью (< 30 г/л), что делает его перспективным материалом в адсорбции, катализе и создании композитов.

ГЛАВА 6. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИЕРАРХИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

6.1. Введение

В силу своей структуры и функциональных свойств углеродные нановолокна демонстрируют широкий спектр практического применения в таких областях как нанотехнологии, материаловедение, хранение энергии, защита окружающей среды, катализ, биомедицинские приложения и многое другое [16]. Наиболее широкой областью применения углеродных нановолокон является создание композиционных материалов. Композиты на основе УНВ могут применяться в качестве сенсоров, компонентов электрических устройств, электродных материалов для батарей и суперконденсаторов [25]. В частности, графитизированные УНВ используются как компонент в составе суперконденсаторов, в том числе, в виде гибридных иерархических композитов с оксидами переходных металлов (NiO, ZnO и др.) – УНВ/МО_x [243, 244]. Показана перспектива применения УНВ, в том числе, допированных различными наночастицами (Bi, Sb, CoSe₂ и т.д.), в составе Li- и Ni-ионных батарей с увеличенным сроком службы [248, 514]. Композиты на основе углеродных нановолокон (особенно, в комбинации с УНТ и металлическими сплавными частицами) могут быть использованы в качестве более дешёвого материала катодов для топливных ячеек различного типа [515, 516]. Всё более активно в последнее время исследователи задействуют УНВ, допированные азотом, а также композиты на их основе как носители для катализаторов в электрокаталитических реакциях [517-519].

Одним из важных направлений использования УНВ является изготовление высокочувствительных и селективных датчиков и биосенсоров. Композитные материалы на основе УНВ привлекают внимание учёных благодаря хорошей электропроводности, высокой удельной поверхности и биосовместимости [520]. В последнее десятилетие уже достигнут значительный прогресс в использовании УНВ для решения задач биоинженерии (например, для выращивания биологических тканей) [265]. УНВ также нередко используются в решении

проблем защиты окружающей среды и экологии, среди которых адсорбционная очистка сточной воды, очистка воздуха от летучих органических загрязнителей, а также поглощение и рекуперация диоксида углерода [256, 260, 521].

Особый интерес вызывают возможности использования УНВ для создания новых композиционных строительных и полимерных материалов с улучшенными свойствами [301, 522, 523]. Известно, что введение УНТ и УНВ состав цементного камня и различных полимеров может приводить к значительному увеличению прочности, ударной вязкости, трещиностойкости и способности сопротивляться износу. Добавление УНВ также может быть использовано для придания материалам электропроводящих свойств и создания на их основе покрытий, поглощающих или рассеивающих электромагнитное излучение [524].

Следует упомянуть, что в последнее время значительно вырос интерес к процессу каталитического пиролиза углеводородов как способу получения водорода, свободного от примесей оксидов углерода [9, 525]. Развитие отечественных технологий получения чистого водорода методом каталитического пиролиза позволило бы увеличить глубину переработки углеводородных ресурсов – природного и попутного нефтяного газа. В случае реализации промышленного производства водорода этим способом появится необходимость утилизации второго продукта данного процесса – углеродного волокнистого материала. В этой связи, поиск и расширение областей массового применения УНВ в народном хозяйстве представляется актуальной задачей.

6.2. Применение УНВ для создания композиционных материалов

Разработка и создание композиционных материалов с матрицей любого состава представляется одним из наиболее перспективных направлений для использования УНВ на практике [25]. УНВ можно применять для упрочнения цементного камня [294, 487, 526], модифицирования полимерных материалов [527], создания более долговечных аккумуляторных батарей [251] и т.д. Как правило, в составе композиционных материалов углеродные нановолокна играют роль модифицирующих и структурообразующих агентов, способных приводить к улучшению целого комплекса физико-механических свойств композита. В

качестве ниши для наиболее массового применения УНВ следует рассматривать гражданское и дорожное строительство с применением материалов на основе цементного камня. В данном случае модифицирующее действие УНВ связано с тем, что углеродные нити выступают в роли центров направленного роста поликристаллов на ранних этапах формирования цементного камня, что приводит к образованию более совершенной и прочной структуры материала [528].

Известно, что различные углеродные наноматериалы (графит, фуллерены, наноалмазы) могут быть использованы в качестве добавок, снижающих трение [323, 529, 530]. Следует отметить, что потенциал использования УНВ для улучшения антифрикционных и противоизносных характеристик масел и смазок по-прежнему остаётся малоизученным, на фоне весьма успешного применения других углеродных наноструктур для подобной цели. Несомненно, исследования в области создания и совершенствования смазочных материалов с применением УНВ выглядят многообещающим образом.

В данном разделе обсуждены результаты исследований, посвящённых поиску областей практического применения УНВ различной структуры. Отработан способ получения УНВ с заданной структурой в укрупнённом количестве и изучены особенности получения полупродуктов на основе УНВ (водных суспензий). Изготовлены и испытаны композиционные материалы на основе цементного камня, бетона, полиэтилена и индустриального масла, в состав которых вводили УНВ в качестве модифицирующей добавки.

6.2.1. Отработка способа укрупнённого синтеза образцов УНВ

Как правило, для полноценного исследования модифицирующего действия УНВ в составе композиционных материалов требуется количество в несколько десятков, а иногда и сотен грамм. Это диктует необходимость масштабирования синтеза УНВ с сохранением заданной структуры и текстурных характеристик. При переходе к укрупнённой наработке УНВ возникает вопрос выбора оптимального соотношения скорости подачи УВ-сырья, загрузки катализатора и продолжительности синтеза. Данные параметры определяют производительность установки и влияют на стоимость углеродного продукта. Нарботку опытных

образцов УНВ проводили на установке с вращающимся реактором, где за счёт постоянного перемешивания обеспечивается получение однородного углеродного продукта. Следует отметить, что наработка укрупнённых образцов УНВ в процессе разложения хлорзамещённых углеводородов представляет собой отдельную технологическую задачу, решение которой не выходит за рамки данной диссертационной работы.

На основании данных предыдущих исследований [107, 134, 390] был выбран состав катализатора, УВ-сырья и температура процесса (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Параметры синтеза укрупнённых образцов УНВ заданной структуры на установке с вращающимся реактором

Обозначение образца	Структура УНВ	Состав катализатора	УВ- сырьё	T, °C
УНВ-КК	Коаксиально-коническая	95Ni/5%Al ₂ O ₃	*Бытовой газ	600
УНВ-С	Стопчатая	95Ni _{0.85} Cu _{0.15} /5%Al ₂ O ₃	**Природный газ	550
УНВ-П1	Промежуточная	95Ni _{0.85} Cu _{0.15} /5%Al ₂ O ₃	Бытовой газ	500
УНВ-П2	Перистая			600
УНВ-П3	Перистая			700

* - смесь C₃H₈ (~80%) и C₄H₁₀ (~20%); ** - содержит ~ 92% CH₄.

Следует отметить, что для получения УНВ разупорядоченной структуры (УНВ-П) использовали три температурных режима (500, 600 и 700 °C), что позволяло регулировать значение S_{БЭТ} в интервале 200-320 м²/г. Как показали результаты, образец УНВ-П1 по степени упорядоченности должен быть отнесён к промежуточному типу. Образцы, обозначенные как УНВ-П2 и УНВ-П3, соответствуют перистому типу УНВ (таблица 6.1).

На примере образца УНВ-П3 исследовали влияние масштабирования процесса на производительность. Эксперименты проводили при фиксированной нагрузке на катализатор (отношение скорости потока углеводородного сырья, U, к

массе навески катализатора, $m_{кат}$). Параметры экспериментов и результаты испытаний представлены в таблице 6.2, время синтеза составляло 6 часов.

Таблица 6.2 – Параметры процесса получения образца УНВ-ПЗ на установке с вращающимся реактором. Ni-Cu-Al₂O₃, C₂-C₄, 700 °С, 6 ч

№	Загрузка катализатора ($m_{кат}$), г	Скорость подачи УВ-сырья (U), л/ч	Производительность установки (N), Г _{УНВ} /ч	Удельная производительность катализатора (P), Г _{УНВ} /Г _{кат} ·ч
1	0.5	15	11.2	22.4
2	0.7	21	15.3	21.9
3	1.0	30	21.3	21.3

Как видно из таблицы 6.2, при пропорциональном увеличении загрузки катализатора и скорости газового потока, удельная производительность по УНВ в расчёте на 1 грамм катализатора в час (P) практически не снижается. При этом производительность установки (N) линейно зависит от скорости подачи сырья и загрузки катализатора.

Анализ состава газовой смеси на выходе показал, что катализатор сохраняет активность более 6 часов. При этом средняя степень использования УВ-сырья составила 47%, а содержание водорода в составе продуктового газа превысило 75 об.%. Значительное время жизни катализатора обусловлено образованием большого количества водорода, который предотвращает его быструю дезактивацию [382, 531].

Следует отметить, что данный процесс может быть интересен как способ получения водорода [143, 532, 533]. Образующийся водород может быть использован в низкотемпературных топливных элементах, поскольку продуктовый газ не содержит оксидов углерода [534], представляющих собой каталитический яд для электродов на основе Pt и Ru.

Влияние скорости подачи реакционного газа на производительность катализатора по УНВ можно видеть из рисунка 6.1. Навеска составляла 1 г. Видно, что при увеличении скорости подачи газа производительность установки

достигает величины $21 \text{ г/г}_{\text{кат}}$, после чего практически не изменяется. Наблюдаемый результат подтверждается литературными данными, согласно которым зависимость выхода УНВ от нагрузки на катализатор (WHSV) всегда имеет характер насыщения (выходит на плато) [535].

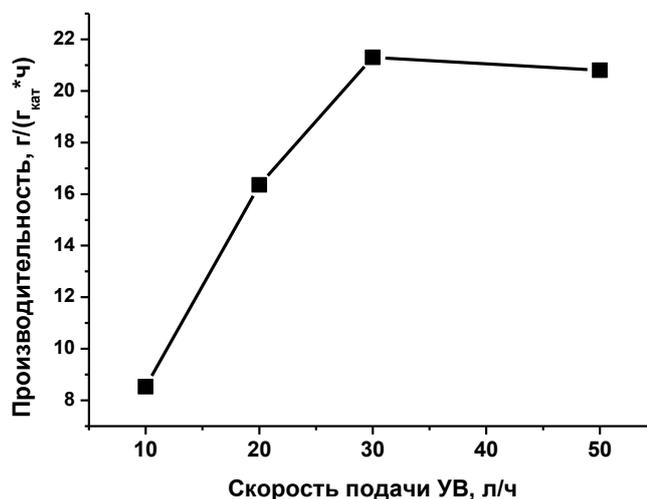


Рисунок 6.1 – Зависимость производительности установки с вращающимся реактором (N) от скорости подачи УВ-сырья. Синтез образца УНВ-ПЗ, каталитический пиролиз C_2-C_4 , Ni-Cu-катализатор, $700 \text{ }^\circ\text{C}$

Текстульные свойства наработанных образцов УНВ, измеренные по изотермам адсорбции/десорбции азота (метод БЭТ), приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Текстульные свойства укрупнённых образцов УНВ, полученных на установке с вращающимся реактором

№	Образец	Структура УНВ	Температура, $^\circ\text{C}$	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
1	УНВ-КК	Коаксиально-коническая	600	103	0.24
2	УНВ-С	Стопчатая	550	142	0.32
3	УНВ-П1	Промежуточная	500	208	0.46
4	УНВ-П2	Перистая	600	307	0.59
5	УНВ-П3	Перистая	700	314	0.65

Из полученных данных следует, что хорошо структурированные УНВ (образцы УНВ-КК и УНВ-С) характеризуются минимальными значениями $S_{БЭТ}$ и объёма пор. Образец УНВ-П1 (промежуточный тип) имеет более высокую удельную поверхность (более $200 \text{ м}^2/\text{г}$) и развитую пористость ($\sim 0.5 \text{ см}^3/\text{г}$). В свою очередь, образцы УНВ-П2 и УНВ-П3 с дефектной (перистой) упаковкой, как и ожидалось, обладают максимальными текстурными показателями (таблица 6.3). В целом следует заметить, что измеренные значения находятся в хорошем соответствии с данными, относящимися к лабораторным образцам УНВ (Глава 3).

Наработанные образцы УНВ исследовали методом ПЭМ (ВР). Результаты приведены на рисунках 6.2-6.5. Видно, что структура углеродных нитей в образце УНВ-КК соответствует коаксиально-коническому типу (рисунок 6.2А,Б). То же самое можно сказать и об образце УНВ-С: структура нановолокон является преимущественно стопчатой (рисунок 6.2В,Г).

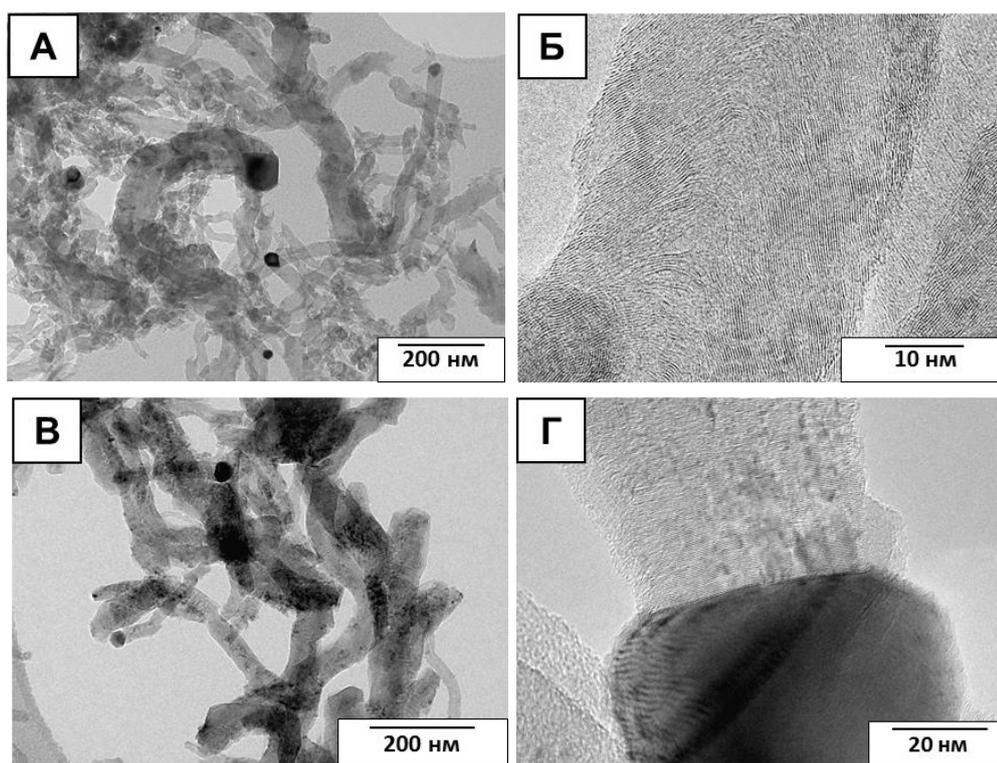


Рисунок 6.2 – Снимки ПЭМ хорошо структурированных углеродных нановолокон: (А, Б) – образец УНВ-КК; (В, Г) – образец УНВ-С

На рисунке 6.3 приведены снимки ПЭМ для образца УНВ-П1. Образец представлен скоплением УНВ различного диаметра и разной структуры.

Структурная неоднородность не позволяет отнести образец к какому-либо конкретному типу. В то же время, данный образец имеет более высокую удельную поверхность (по сравнению с УНВ-КК и УНВ-С), что свидетельствует об определённом вкладе разупорядоченных углеродных структур.

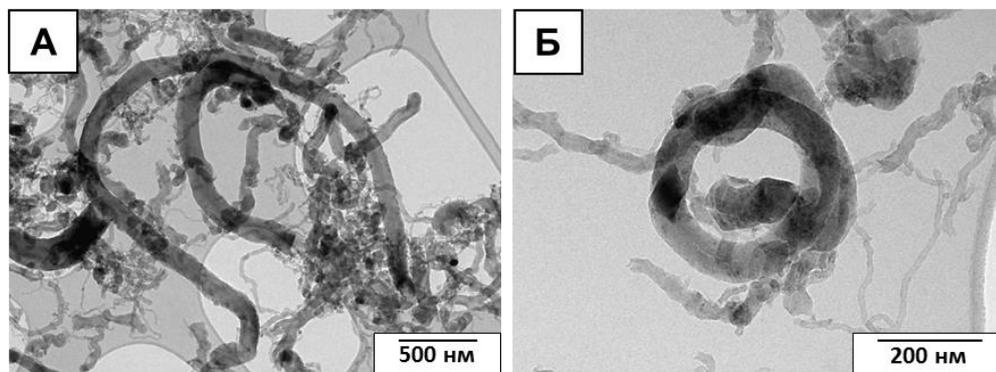


Рисунок 6.3 – Снимки ПЭМ углеродных нановолокон со структурой промежуточного типа (образец УНВ-П1). Ni-Cu-катализатор, C_2-C_4 , $500^\circ C$

При увеличении температуры разложения C_2-C_4 смеси до $600-700^\circ C$ на никель-медном катализаторе образуются углеродные нити перистой структуры. Соответствующие снимки ПЭМ приведены на рисунке 6.4.

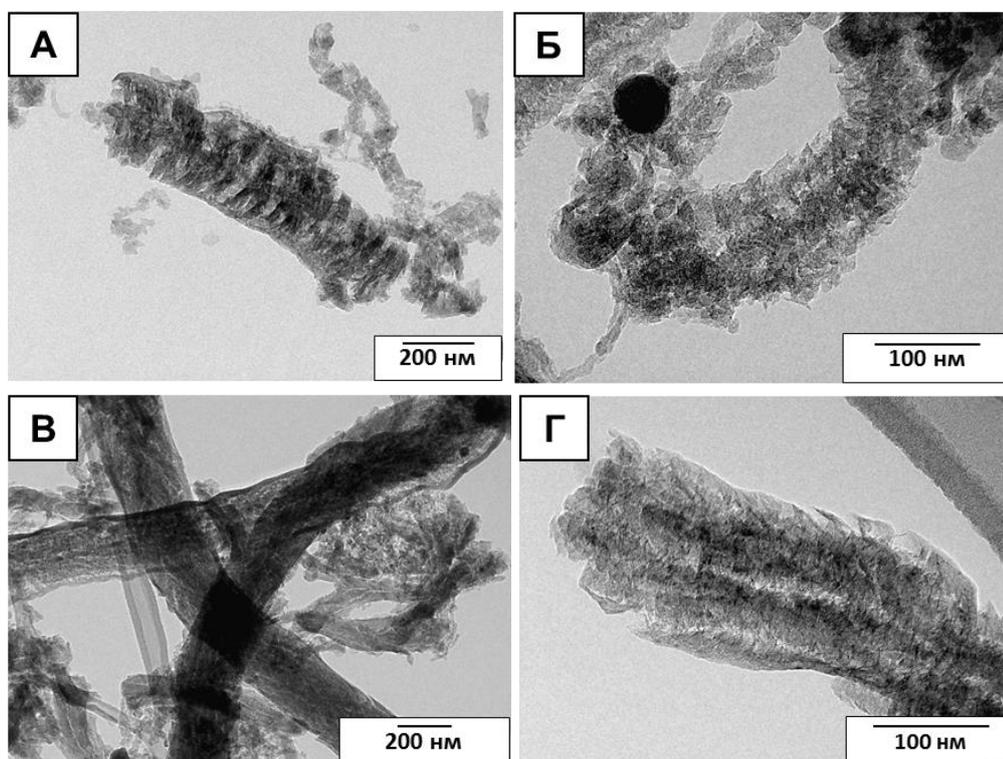


Рисунок 6.4 – Снимки ПЭМ углеродных нановолокон перистой структуры: (А, Б) – УНВ-П2 ($600^\circ C$); (В, Г) – УНВ-П2 ($700^\circ C$). Ni-Cu- Al_2O_3 , C_2-C_4

На рисунке 6.5 можно наблюдать фрагмент перистой углеродной нити. Как видно, в теле нити отсутствует упорядоченная структура, а на её поверхность выступают отдельные «обрывки» графитовых плоскостей. Хаотичный характер упаковки обеспечивает перистым углеродным нитям высокую удельную поверхность – $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и более (таблица 6.3).

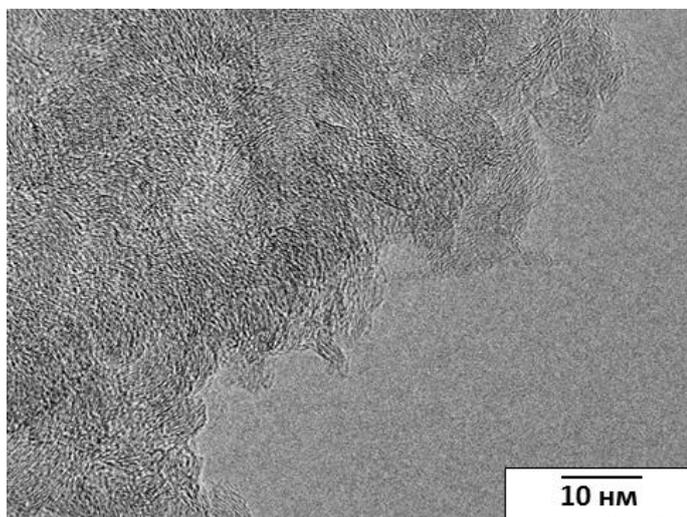


Рисунок 6.5 – Фрагмент перистой углеродной нити. Данные ПЭМ ВР

Следует также отметить, что при разложении метана (природного газа) не наблюдается образования перистых нитей, вне зависимости от типа катализатора и температуры пиролиза. Это подтверждает роль реакции газификации углерода в процессе формирования дефектных УНВ с развитой поверхностью.

6.2.2. Использование УНВ для упрочнения изделий из цементного камня

Укрупнённые образцы УНВ различных структурных типов, наработанные на автоматизированной установке с вращающимся реактором, далее применяли для модифицирования цементного камня и бетона. Исследования проводились в сотрудничестве с ТГАСУ, г. Томск.

6.2.2.1. Влияние структуры УНВ на способность к образованию суспензий

При использовании УНВ в качестве модифицирующей добавки одним из важных критериев является возможность формирования устойчивых суспензий в жидких средах. В работе была определена способность УНВ различной структуры к образованию суспензии в воде, а также влияние кислотной отмывки от частиц

катализатора на данное свойство. В эксперименте использовали ультразвуковую установку «ИЛ100-6» с выходной мощностью 630 Вт. Образец УНВ в количестве 200 мг помещали в стакан с дистиллированной водой (200 мл), погружали в воду волновод и проводили обработку при 24КГц в течение 6 мин. Полученную суспензию УНВ/Н₂О выдерживали при комнатной температуре в течение различного времени (от 20 до 96 ч). Осадок, выпавший после отстаивания, отделяли декантацией, сушили при 120°C (2 ч) и взвешивали, что позволяло определять концентрацию УНВ в полученной суспензии. Результаты измерений представлены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Влияние структуры УНВ и кислотной обработки на способность к образованию водных суспензий УНВ/Н₂О. УЗ-обработка, 630 Вт, 6 мин (удельная мощность 3.15 Вт/см³)

Образец	Структура УНВ	Дополнительная обработка	Концентрация УНВ в суспензии, мг/мл	
			через 20 ч	через 96 ч
УНВ-КК	Коаксиально-коническая	-	0.5	0.21
УНВ-С	Стопчатая	-	0.92	0.58
УНВ-П	Перистая	-	0.73	0.52
УНВ-С(О)	Стопчатая	Отмыт в кислоте	-	0.82
УНВ-П(О)	Перистая	Отмыт в кислоте	-	0.83

Как видно из таблицы 6.4, при 20-часовой выдержке суспензий УНВ стопчатой структуры характеризуются наибольшей способностью к образованию суспензий, по сравнению с другими типами УНВ. Следует отметить, что данное значение достаточно велико для немодифицированных углеродных материалов. Известно, что «растворимость» УНТ в воде обычно не превышает 0.5 мг/мл, в то время как модифицирование поверхности нанотрубок и использование ПАВ (например, додецилбензолсульфоната натрия) позволяет повысить данную величину на порядок [536].

По истечении 4-х суток (96 ч) минимальную концентрацию во взвешенной среде показал также образец УНВ-КК (коаксиально-конический тип), в то время как способность к суспендированию для образцов УНВ-С и УНВ-П оказалась практически одинаковой (таблица 6.4). В свою очередь, кислотная обработка УНВ с целью удаления частиц катализатора (образцы УНВ-С(О) и УНВ-П(О)) приводила к дополнительному увеличению (примерно в 1.5 раза) концентрации УНВ в суспензии до уровня > 0.80 мг/мл (таблица 6.4). Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с увеличением концентрации О-содержащих функциональных групп на поверхности углеродных нитей в результате кислотной обработки, что способствует дополнительному улучшению седиментационной устойчивости.

Таким образом, УНВ (даже в исходном состоянии) характеризуются хорошей способностью к формированию водных суспензий, что значительно упрощает их последующее использование в качестве модифицирующей добавки в составе строительных материалов. Следует отметить, что кислотная отмывка в данном случае совершенно не обязательна, поскольку присутствие дисперсных частиц катализатора не оказывает какого-либо негативного влияния на физико-механические свойства цементного камня [296].

6.2.2.2. Упрочнение цементного камня с использованием УНВ

Испытания образцов цементного камня с добавкой УНВ проводили в Томском государственном архитектурно-строительном университете (ТГАСУ).

Предварительные испытания показали, что введение УНВ в состав цемента методом механического смешения не приводит к увеличению прочности, а при больших концентрациях (от 0.3 масс.%), напротив, ведёт к её снижению. Причина заключается в неравномерности распределения добавки в составе цементного камня, а также в попадании крупных агломератов УНВ, ухудшающих структуру камня. На рисунке 6.6 представлен снимок СЭМ такого агломерата, обнаруженного в структуре цементного камня, модифицированного введением УНВ (0.3 масс.%).

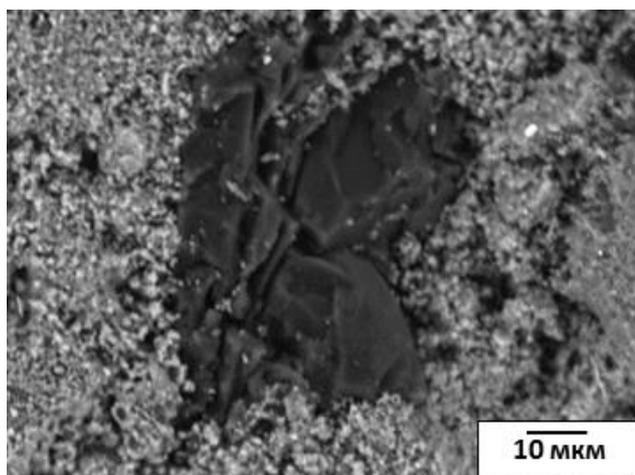


Рисунок 6.6 – Снимок СЭМ поверхности осколка цементного камня, модифицированного добавкой УНВ-КК в количестве 0.3 масс.%.
Метод введения УНВ – механическое смешение с цементом

Таким образом, для модифицирования материалов необходимо проводить предварительную обработку УНВ с целью разрушения агломератов. Одним из таких подходов является кратковременный помол УНВ вместе с цементом. На рисунке 6.7 представлены результаты измерения прочности на сжатие образцов цементного камня с различным содержанием УНВ-КК (коаксиально-конический тип). Видно, что максимальный прирост прочности наблюдается при введении 0.05 масс.% УНВ-КК и составляет 37.5%, по сравнению с контрольным образцом, приготовленным без добавок. Увеличение массовой доли УНВ-КК до 0.1% приводит к снижению упрочняющего эффекта.

Дальнейшие исследования модифицирующей способности УНВ различной структуры проводили на образцах с содержанием углеродной добавки в количестве 0.05 масс.%. Ожидалось, что характер упаковки графеновых слоёв в структуре углеродной нити, определяющий её механические свойства, должен определённым образом влиять на прочность модифицируемого композитного материала. Результаты испытаний представлены в таблице 6.5.

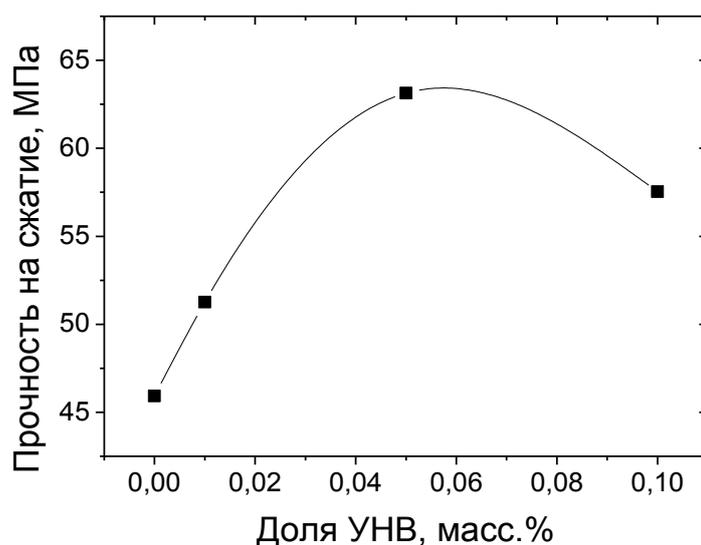


Рисунок 6.7 – Влияние массовой доли УНВ-КК на прочность цементного камня (через 28 суток). Метод введения УНВ – ультразвуковое диспергирование в воде затворения

Таблица 6.5 – Влияние структуры углеродного материала на прочность цементного камня. Доля УНВ – 0.05 масс.%, марка цемента – ПЦ400Д20

№	Образец углеродного модификатора	Описание	Прирост прочности на сжатие (28 суток), %
1	*БАУ-А	Активированный уголь	18
2	УНВ-П1	Перистые нити	18
3	УНВ-С	Стопчатые нити	24
4	УНВ-КК	Коаксиально-конические нити	37

* $S_{БЭТ} = 700 \text{ м}^2/\text{г}$

Из полученных данных следует, что введение образца УНВ-П1 приводит к минимальному упрочняющему эффекту, сопоставимому по величине с влиянием активированного угля. В то же время, образцы цементного камня, модифицированного введением более упорядоченных нитей стопчатой (УНВ-С) и коаксиально-конической (УНВ-КК) структуры, показали заметный упрочняющий эффект (до +37%).

Одним из способов улучшения физико-механических свойств цементных систем является их модифицирование супер- или гиперпластификаторами. Образцы цементного камня готовили с использованием гиперпластификатора ViscoCrete-20 GOLD. После предварительного помола УНВ вводили вместе с пластифицирующей добавкой в воду непосредственно перед замешиванием цементного теста. Результаты испытаний цементных систем, полученных путём совместного и отдельного применения пластификатора и УНВ-КК, представлены на рисунке 6.8.

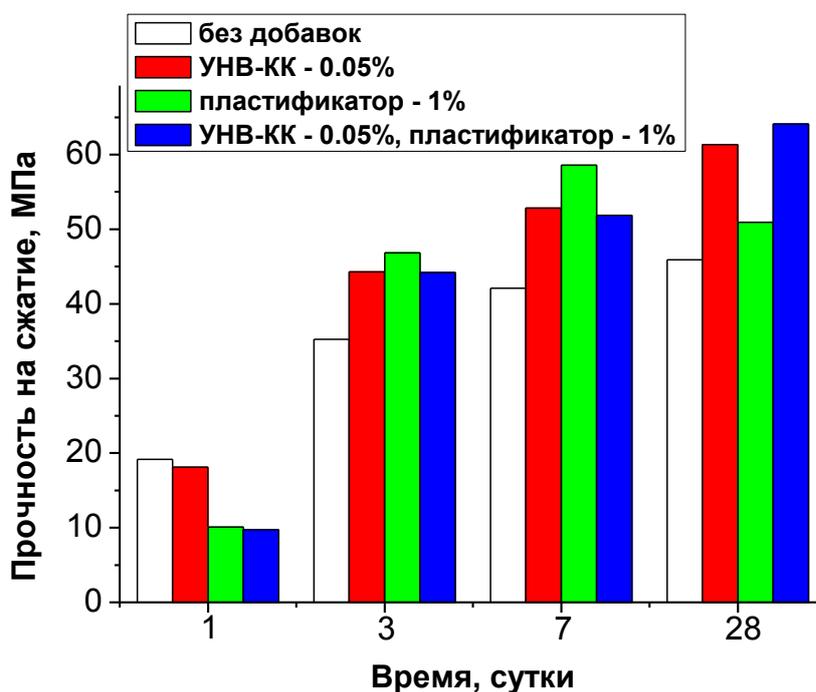


Рисунок 6.8 – Динамика набора прочности цементного камня при отдельном и совместном использовании пластификатора ViscoCrete-20 GOLD и УНВ-КК

Видно, что введение пластификатора в состав цементного теста приводит к значительному увеличению прочности образца на 3-и и 7-е сутки, однако в дальнейшем наблюдается её снижение. Это может быть обусловлено слишком быстрым набором ранней прочности и образованием большего количества структурных дефектов и напряжений. В процессе выдерживания образца от 7-ми суток и более в нём продолжают происходить процессы формирования окончательной структуры цементной матрицы, что отражается на его прочности и трещиностойкости. При модифицировании цементного камня углеродными

нановолокнами наблюдается плавный набор прочности, а их совместное введение с пластификатором приводит к дополнительному увеличению прочности на 28-ой день (рисунок 6.8).

Метод ТГА применяли с целью определения влияния УНВ на структуру полученных образцов цементного камня. Результаты исследования сопоставлены на рисунке 6.9.

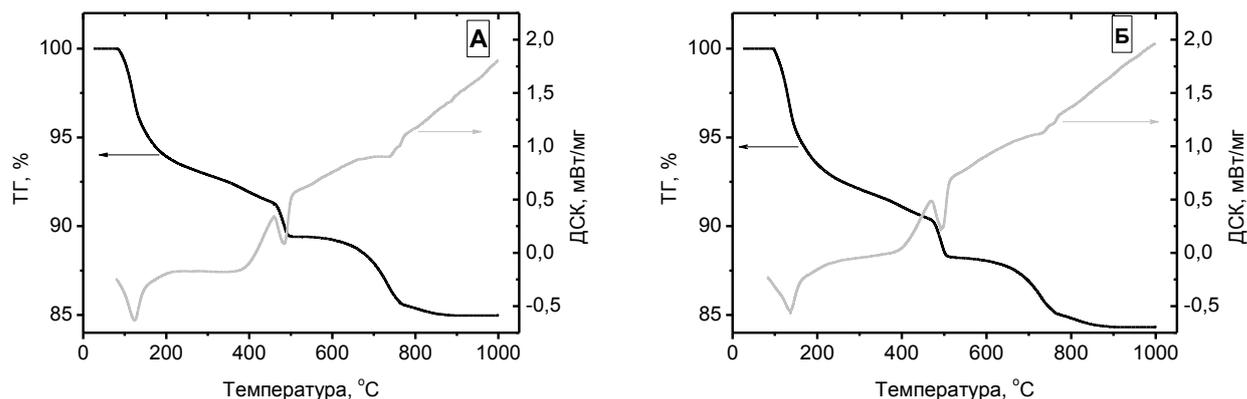


Рисунок 6.9 – Данные ТГА: (А) – образец сравнения (без УНВ); (Б) – образец, модифицированный коаксиально-коническими УНВ (0.05 масс.%).

Анализ данных показывает, что до температуры 140 °С происходит удаление свободной и слабосвязанной воды. В области температур 480-500 °С происходит дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в интервале 720-780 °С разлагаются карбонаты кальция и магния. Для всех исследуемых образцов наблюдаются одни и те же процессы практически без изменений, что свидетельствует о том, что добавление УНВ не приводит к образованию иных продуктов гидратации цементного камня.

Для изучения тепловых характеристик процесса отверждения бетона использовался метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты исследования приведены на рисунке 6.10.

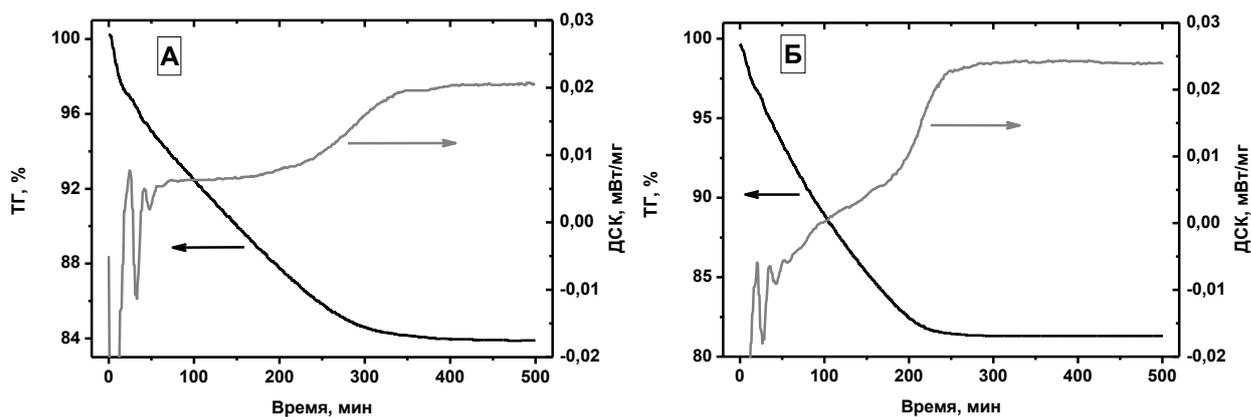


Рисунок 6.10 – Данные ДСК: (А) – образец сравнения (без УНВ);
(Б) – образец, модифицированный введением коаксиально-конических
УНВ (0.05 масс.%)

На кривых ДСК можно выделить две основных стадии: индукционный период (0-200 мин) и гидратацию (от 200 мин). В течение индукционного периода цементное тесто сохраняет свою пластичность и удобоукладываемость. Предполагается, что первая стадия, на которую удаётся воздействовать с помощью добавок, оказывает влияние на последующую гидратацию цементных вяжущих, основу которых составляют гидросиликаты кальция и портландит [537]. На второй стадии реакция гидратации компонентов цемента протекает очень активно, с ускорением, достигая максимальной скорости к концу стадии.

Из рисунка 6.10 следует, что добавка УНВ в состав цементного камня приводит к заметному изменению характера тепловыделения, ускоряя процесс гидратации клинкера. Согласно литературным данным [528], нановолокна могут играть роль центров направленного роста поликристаллов на ранних этапах формирования цементного камня, что приводит к образованию более совершенной и прочной структуры материала.

В работе также был изучен модифицирующий эффект добавления УНВ на прочность бетона. В эксперименте использовали наиболее эффективную добавку – УНВ-КК. Соотношение компонентов, входящих в состав модифицированной бетонной смеси, представлено в таблице 6.6.

Таблица 6.6 – Состав бетонной смеси, модифицированной добавлением УНВ

№	Компонент	Массовая доля, %
1	Цемент (ПЦ 500-Д0-Н)	14.80
2	Песок	33.80
3	Щебень	44.40
4	Вода	6.52
5	Пластификатор	0.45
6	УНВ-КК	0.03

Результаты испытаний показали, что введение УНВ способствует ускоренному набору прочности бетона на ранних сроках (+30% на 7-е сутки). Наблюдаемый эффект усиливается при совместном введении УНВ и пластификатора (рисунок 6.11). На 28-е сутки модифицированный образец бетона обладал на 36% большей прочностью на раздавливание, по сравнению с контрольным образцом, что может быть связано с ускорением процесса гидратации цементного вяжущего и улучшением структуры камня.

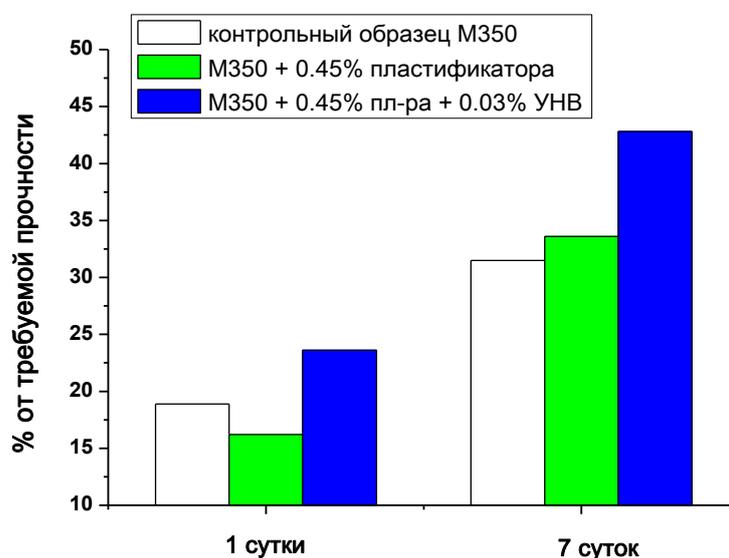


Рисунок 6.11 – Влияние введения УНВ-КК на динамику набора прочности бетона (на раздавливание) марки М350. Метод введения УНВ в бетон – ультразвуковое диспергирование в воде затворения

Таким образом, в работе показано, что углеродные нановолокна могут быть успешно использованы для улучшения физико-механических характеристик изделий из цементного камня. Упрочняющий эффект добавления УНВ может достигать 30% и более. В то же время, необходимо использовать методы, способствующие разрушению агломератов углеродных нитей и их равномерному распределению в структуре цементного камня. С этой точки зрения наиболее эффективным представляется метод УЗ-диспергирования УНВ в воде затворения.

6.2.3. Влияние УНВ на триботехнические характеристики смазок

В данной части работы исследована возможность использования УНВ в качестве антифрикционной добавки в составе индустриального масла. Исследования проводились в сотрудничестве с Институтом химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН, г. Красноярск). Испытания проводили с использованием пары трения «сталь-сталь» в режиме трения скольжения. В эксперименте измеряли износ тел трения ($мг$), площадь пятна контакта ($мм^2$) и температуру масла ($^{\circ}C$). Результаты испытаний представлены в таблице 6.7.

Видно, что при использовании чистого масла И20А без добавки УНВ наблюдается износ образца и контртела (рабочий валик). Введение УНВ в состав масла приводит к четырёхкратному снижению потери массы (стопчатые УНВ) или даже её приросту, что наиболее выражено в случае использования высокоповерхностных перистых нитей. Наблюдаемый эффект связан с образованием тонкого углеродсодержащего защитного слоя на трущихся поверхностях. Качественный анализ поверхности контакта показал, что при использовании немодифицированного масла после испытаний на поверхности наблюдаются «задиры» металла. Аналогичный эффект наблюдался при использовании детонационных наноалмазов в качестве антифрикционных добавок к смазкам [323]. Добавление наноалмазов также приводило к снижению износа трущихся деталей за счёт образования защитного слоя на их поверхности. Таким образом, введение УНВ в состав масла позволяет минимизировать износ пары трения.

Таблица 6.7 – Результаты испытания на износ в режиме трения скольжения. Пара трения – «сталь-сталь», масло И20А, содержание УНВ – 0.012 масс.%

№	Модификатор	*Износ, мг		*Площадь пятна контакта, мм ²	Примечание
		Образец	Рабочий валик		
1	Без добавки УНВ	0.37	0.63	1.57	Наблюдаются «задиры» металла
2	Стопчатые УНВ	0.10	-0.11	1.41	Пятно контакта без «задира»
3	Перистые УНВ	-0.21	-0.51	1.58	Пятно контакта без «задира»

*Приведенные данные по износу образца и рабочего валика, площади контакта образца являются среднеарифметическими показателями, полученными в результате повторных опытов. Относительная погрешность – 10%.

В ходе испытаний фиксировалась динамика изменения температуры масла (рисунок 6.12). Как видно из графика, введение УНВ способствует уменьшению разогрева масла, что указывает на снижение трения.

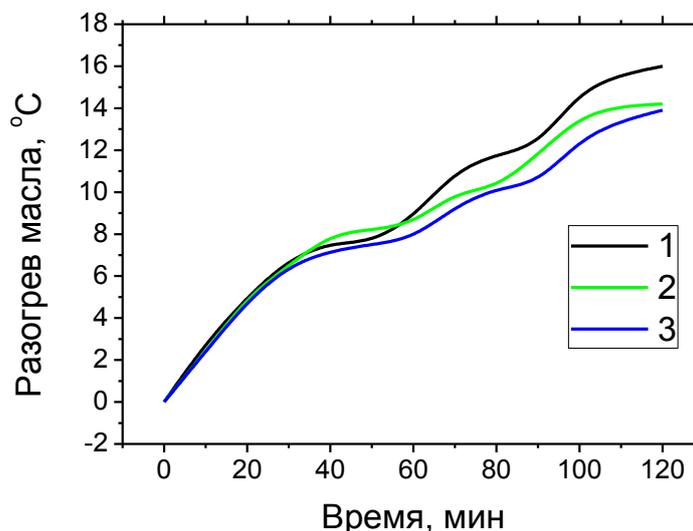


Рисунок 6.12 – Динамика изменения температуры масла И20А: 1 – чистое масло; 2 – масло с добавкой УНВ-С, 3 – масло с добавкой УНВ-П

Для более детального изучения влияния структуры и текстуры УНВ на их антифрикционные характеристики проводились дополнительные испытания. На

рисунке 6.13 представлена зависимость изменения температуры масел, модифицированных добавлением УНВ различной степени структурированности. Текстуры свойства использованных образцов УНВ даны в таблице 6.8.

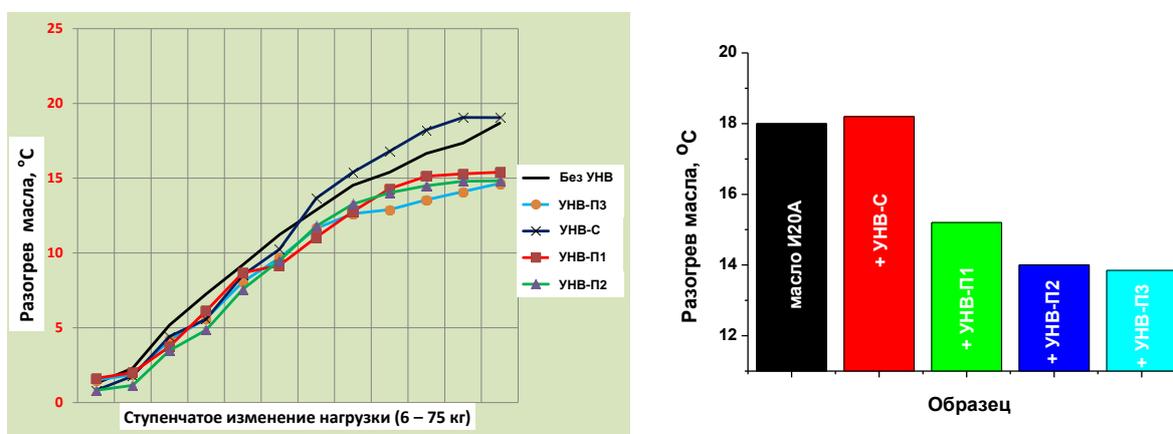


Рисунок 6.13 – Изменение температуры разогрева масла И20А в зависимости от типа использованного образца УНВ. Время испытаний – 60 мин

Как видно из рисунка 6.13, для чистого масла рост температуры имеет монотонный характер, без существенного отклонения от прямой линии. Это свидетельствует о постоянном характере контактных взаимодействий в процессе трения. При использовании в составе смазочной композиции углеродных наноматериалов характер изменения температуры в ходе эксперимента существенно отличается. Увеличение нагрузки приводит с некоторым запаздыванием к росту температуры в случае использования УНВ с высокой удельной поверхностью. По мере приработки рост температуры замедляется.

Таблица 6.8 –Текстуры характеристики образцов УНВ, использованных для модифицирования масла И20А. Образцы УНВ отмыты от металлических частиц

№	Образец УНВ	Структурный тип УНВ	$S_{бэт, 2}$, м /г	$V_{пор, 3}$, см /г
1	УНВ-С	Стопчатый	106	0.49
2	УНВ-П1	Промежуточный	283	0.78
3	УНВ-П2	Перистый (дефектный)	300	0.96
4	УНВ-П3	Перистый (высоко дефектный)	372	0.89

Объяснить снижение роста температуры в ходе эксперимента можно формированием структуры поверхности в процессе трения и за счёт энергии трения. Действительно, в начальный период трения поверхности притираются, появляется устойчивое пятно контакта. Формируется текстура металлической поверхности, обеспечивающая устойчивый режим трения. Разделительный слой масла не позволяет поверхностям тесно взаимодействовать. Размер отдельных частиц и кластеров углеродных материалов меньше толщины разделительного слоя и неровностей поверхности, вследствие чего они не могут оказать существенного влияния на процесс трения при малых давлениях.

По мере увеличения нагрузки толщина разделительного слоя уменьшается. Масло эффективно выдавливается из зоны трения и частицы углеродных материалов начинают попадать в зоны высоких контактных энергий. При этом более хрупкие нити (рыхлые перистые структуры) могут легко ломаться на отдельные фрагменты (рисунок 6.14). Если разрушение углеродной наночастицы происходит по принципу пластической деформации, то структура поверхности практически не изменяется. В результате разрушения фрагменты углеродных нитей вместе с маслом могут «пришиваться» к металлу, создавая тем самым дополнительный разделительный слой. Повышенную температуру масла при использовании образца УНВ-С можно объяснить более высокой энергией, необходимой для формирования разделительного слоя из углеродных частиц и продуктов деструкции масла.

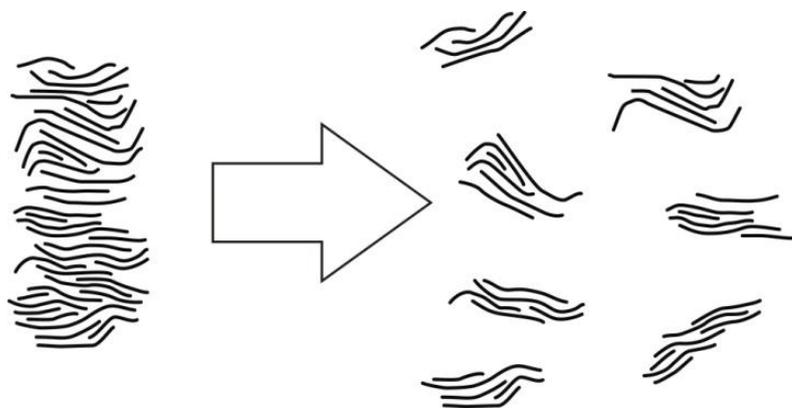


Рисунок 6.14 – Схема разрушения углеродной нити перистой морфологии под действием нагрузки трения

Материалы серии УНВ-П, показавшие наилучшие антифрикционные характеристики, использовали для создания композиционной добавки РВС (ремонтно-восстановительный состав), в состав которой также вошли углеродные нанотрубки, получаемые в Институте катализа СО РАН (группа Кузнецова В. Л.) [10]. Разработанная добавка РВС представляет собой концентрат УНТ и УНВ-П (в массовом соотношении 70/30) в синтетическом масле и характеризуется высокой седиментационной устойчивостью [538]. Триботехнические испытания добавки проводились в НТЦ «Надёжность» СамГТУ (г. Самара) на торцевом трибометре в режиме трения скольжения «сталь-сталь». Результаты испытаний представлены в таблице 6.9.

Видно, что введение 0.01-0.03 масс.% углеродной нанодобавки приводит к радикальному увеличению критической нагрузки, при которой наблюдается «схватывание» (остановка вращения в результате заклинивания пары трения). В ряде случаев критическая нагрузка схватывания возрастает на несколько сотен градусов (таблица 6.9). При этом температура максимального разогрева стабилизируется в районе 360-380°C и слабо зависит от нагрузки.

Таблица 6.9 – Результаты испытания углеродной нанодобавки РСВ в режиме трения скольжения. Торцевой трибометр, пара трения – «сталь-сталь», индустриальное масло И20А

№	Шифр смазки	Нагрузка схватывания, кг	Температура в конце эксперимента, °С
1	И-20А	160	297
2	И-20А + 0.01% РВС-1	605	365
3	И-20А + 0.03% РВС-1	344	385
4	И-20А + 0.01% РВС-3	214	357
5	И-20А + 0.03% РВС-3	539	375

Наблюдаемый эффект обусловлен формированием на поверхностях трения дополнительного разделительного слоя. Структура такого слоя и его толщина определяются типом углеродных наночастиц, их концентрацией и давлением в

зоне трения. Если структура разделительного слоя не является жёсткой, то постепенно рост температуры прекращается, наблюдается стабилизация или даже снижение температуры разогрева. В этом случае износ слоя компенсируется его постоянным возобновлением, а усилие схватывания при этом заметно возрастает.

Внешний вид такого углеродсодержащего защитного покрытия можно наблюдать на рисунке 6.15. Толщина защитного слоя составляет несколько микрон. Видно, что поверхность разделительного слоя имеет поры, которые являются естественным резервуаром для масла (рисунок 6.15Б). Благодаря наличию дополнительного обогащённого углеводородными фрагментами слоя на поверхности трения снижается вероятность «задиров» в условиях масляного голодания, что часто имеет место при низких температурах и высоких нагрузках.

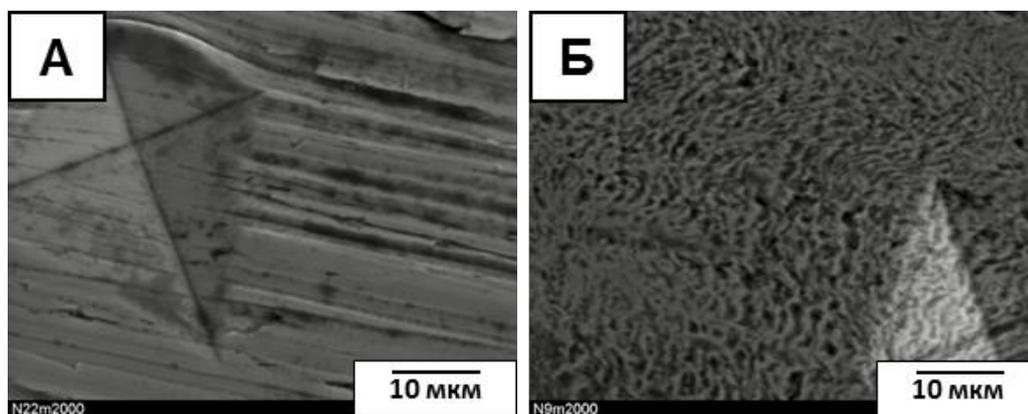


Рисунок 6.15 – Внешний вид поверхности трения в зоне пятна контакта при использовании промышленного масла И20А: (А) – без добавок; (Б) – с углеродной нанодобавкой РВС-1 (0.01%). Данные СЭМ

Таким образом, дефектные УНВ перистой структуры можно отнести к перспективным материалам, добавление которых в состав смазок существенно улучшает их триботехнические свойства. Положительный эффект достигается за счёт разрушения структуры УНВ в местах высоких локальных нагрузок, что приводит к образованию разделительного слоя на трущихся поверхностях. Защитный слой, состоящий из фрагментов углеродных наноструктур и окисленных продуктов деструкции масла, прочно удерживается на металле и не удаляется без повреждения металлической подложки. В результате формирования

защитного слоя значительно снижается контактный износ, уменьшается температура в зоне трения и резко возрастает усилие схватывания.

6.2.4. Использование УНВ для изготовления ПКМ на основе полиэтилена

Известно, что углеродные материалы могут быть успешно применены для модифицирования различных полимеров. Несмотря на то, что волокнистые наполнители по ассортименту существенно уступают дисперсным, комплекс свойств, который они способны придавать полимерным композиционным материалам (ПКМ), уникален [539, 540]. Использование волокнистых углеродных наполнителей существенно расширяет спектр технологических и эксплуатационных свойств углепластиков, которые являются перспективными материалами для аэрокосмической отрасли, скоростного транспортного машино- и судостроения, для трубопроводов и для ёмкостей хранения продуктов газонефтехимического комплекса [365, 541].

В данном разделе представлены результаты исследования ПКМ на основе ПЭ, модифицированного введением УНВ. Основная цель заключалась в разработке дисперсно-армированных композиционных материалов на основе трубного полиэтилена марки ПЭ80Б для обеспечения изделиям и конструкциям эффективную работу в экстремальных условиях Севера России. Изготовление и физико-химические испытания образцов ПЭ, модифицированных добавкой УНВ, проводились в Лаборатории материаловедения Института проблем нефти и газа СО РАН (ИПНГ СО РАН), г. Якутск. Для введения УНВ в состав полимера использовали два различных подхода:

- Непосредственное введение УНВ в ПЭ методом перегрануляции;
- Получение предсинтезированных композитов ПЭ/УНВ для последующего модифицирования ПКМ.

Далее рассмотрим подробнее каждый вариант.

6.2.4.1. Непосредственное введение УНВ в полимерную матрицу

Возможность использования УНВ для модифицирования полимерных материалов исследовали на примере полиэтилена марки ПЭ80Б. Доля УНВ в композите составляла 0.5 и 1 масс.%. Также для сравнения был изготовлен

материал с совместным использованием УНВ и углеродных волокон марки УКН-М (углеродные макроволокна на основе полиакрилонитрила). Результаты испытаний приведены в таблице 6.10.

Как видно из таблицы 6.10, введение УНВ в количестве 0.5-1 масс.%, независимо от структурного типа, приводит к небольшому увеличению прочности и модуля упругости композита. Тем не менее, рост показателей не превышает 10%. С другой стороны, совместное добавление УНВ и микрофибры УКН-М в состав ПЭ80Б (таблица 6.9, образцы 9 и 10) позволяет заметно улучшить прочность изделия, о чём свидетельствует увеличение предела текучести при растяжении (в среднем на 24%), по сравнению с немодифицированным образцом. При этом наиболее существенным образом изменяется модуль упругости (+65%). Повышение прочности и жёсткости композита свидетельствует об улучшении адгезионного взаимодействия между армирующими компонентами.

Таблица 6.10 – Физико-механические характеристики полиэтилена ПЭ80Б, модифицированного добавкой углеродных материалов

№	Композитный материал	σ_T , МПа	E, МПа	ε_p , %
1	ПЭ80Б	21.2	986	620
2	ПЭ80+0.5 масс.% УНВ-П	22.7	1003	602
3	ПЭ80+0.5 масс.% УНВ-С	22.8	1015	637
4	ПЭ80+0.5 масс.% УНВ-КК	22.8	978	524
5	ПЭ80+1.0 масс.% УНВ-П	22.6	1068	595
6	ПЭ80+1.0 масс.% УНВ-КК	22.4	1018	596
7	ПЭ80+1.0 масс.% УНВ-С	21.8	1034	541
8	ПЭ80+10% УКН-М	23.8	1499	88
9	ПЭ80+0.5% УНВ-С+10% УКН-М	25.8	1626	19
10	ПЭ80+0.5% УНВ-КК+10% УКН-М	26.2	1651	11

σ_T – предел текучести при растяжении; E – модуль упругости; ε_p – удлинение при разрыве. Относительная погрешность измерения всех величин не превышает 5%.

Таким образом, углеродные нановолокна можно использовать для улучшения характеристик трубных марок полиэтилена, причём максимальный эффект достигается при совместном введении с макроволоконками. В то же время, количество УНВ, добавляемых в состав ПЭ методом перегрануляции, ограничено 2-3-мя массовыми процентами, поскольку при увеличении загрузки УНВ возникает неоднородность распределения добавки, что ведёт к ухудшению свойств полимера. Именно по этой причине далее применяли новый, более эффективный способ введения УНВ в состав полимерных композитов.

6.2.4.2. Синтез композитов ПЭ/УНВ для модифицирования полиэтилена

Как упоминалось выше, обеспечение равномерности распределения модифицирующих добавок в полимерной матрице является одной из сложностей при создании ПКМ [542]. Различные варианты решения данной проблемы, а также способы достижения более прочного взаимодействия на границе раздела фаз полимер/наполнитель отражены во множестве публикаций [543-548]. В данной работе для получения композитов УНВ/ПЭ с улучшенной адгезией между наноструктурированным наполнителем и полимерной матрицей предложено синтезировать на поверхности УНВ слой полиэтилена. Ранее было показано, что такая методика может быть успешно применена для введения УНТ в состав полиэтилена [315].

Следует отметить, что частицы Ni-Cu сплава, катализирующие рост УНВ, оказываются закреплёнными в структуре нитей и всегда присутствуют в составе углеродного наноматериала. Наличие таких частиц нежелательно, так как они проявляют высокую активность в побочной реакции гидрирования этилена. По этой причине образец УНВ, взятый для испытаний, предварительно отмывали от частиц катализатора раствором соляной кислоты.

На рисунке 6.16 представлены снимки СЭМ образцов УНВ до и после формирования полимерного слоя на их поверхности.

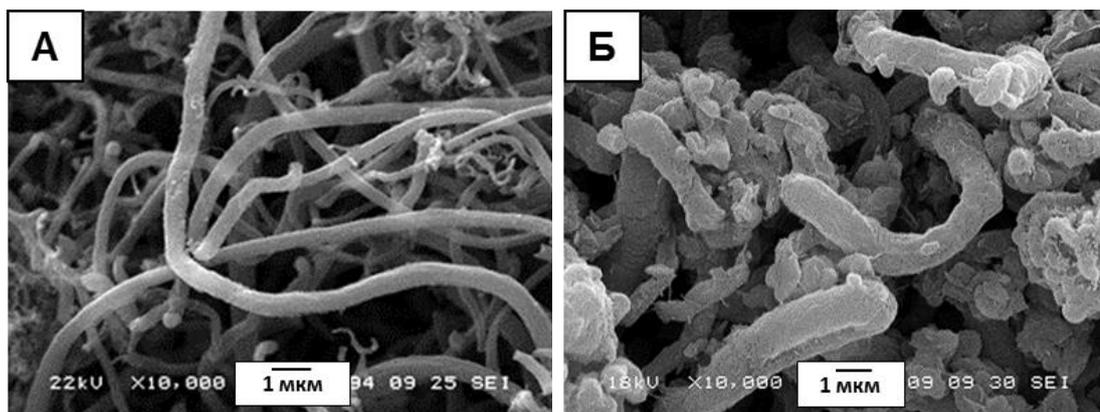


Рисунок 6.16 – Снимки СЭМ образцов, использованных для модифицирования ПЭ: (А) – исходные УНВ; (Б) – УНВ, модифицированные полиэтиленом.

Тип УНВ – *перистые нити* (Ni-Cu-Al₂O₃, C₂-C₄, 650 °С, Y = 48.6 г/Г_{кат})

Морфология углеродного продукта представлена преимущественно волокнами, диаметр которых не превышает 500 нм (рисунок 6.16А). Видно, что образец, полученный путём полимеризации этилена на катализаторе УНВ/MgBu₂/TiCl₄ (рисунок 6.16А), равномерно покрыт слоем полимера. Диаметр волокон, покрытых полимером, значительно увеличился и составил 0.5-1.3 мкм. Выращенный на поверхности УНВ полимер, в целом, повторяет форму исходных нитей. Массовая доля УНВ в составе композита ПЭ@УНВ составила 6.7%.

Полученный предсинтезированный композит ПЭ@УНВ использовали для модифицирования полиэтилена марки ПЭ2НТ11. В таблице 6.11 представлены результаты исследования физико-механических характеристик образцов ПКМ, содержащих модифицированные и немодифицированные УНВ. Видно, что введение немодифицированных УНВ в состав ПЭ приводит к снижению эластичности полимера (удлинение при разрыве, ϵ_r). Величина σ_r при введении 0.1 масс.% УНВ изменяется в широком интервале, что указывает на неравномерное распределение и возможную агломерацию нановолокон в полимерной матрице. С повышением концентрации УНВ прочность при разрыве постепенно падает, что в сочетании со снижением удлинения при разрыве свидетельствует о накоплении неоднородностей в композиционном материале.

Введение композита ПЭ@УНВ в состав полимера, напротив, привело к улучшению деформационных характеристик материала (таблица 6.10). Видно, что

с повышением концентрации ПЭ@УНВ наблюдается рост значений прочности при разрыве (σ_r) с 28.6 до 29.9-30.5. Следует отметить, что модуль упругости образца (ПЭ2НТ11+1.0 масс.%ПЭ@УНВ) оказался ниже, чем у композитов, содержащих 0.1 и 0.5 масс.% аналогичного наполнителя. Полученный результат может быть связан с пластифицирующим действием ПЭ, нанесённого на поверхность УНВ, что ведёт к снижению жёсткости материала в целом. Остальные характеристики всех испытанных образцов находятся на уровне базовой марки ПЭ.

Таблица 6.11 – Физико-механические характеристики образцов ПКМ, модифицированных добавкой УНВ (*перистые*) и композита ПЭ@УНВ

№	Образец ПКМ	Доля УНВ, масс. %	σ_r , МПа	σ_y , МПа	ε_r , %	E, МПа	ρ , г/см ³
1	ПЭ2НТ11	-	28.6	21.5	745	1090	0.973
2	ПЭ2НТ11 + 0.1% УНВ	0.1	22.5 – 30.2	21.7	710	1110	0.953
3	ПЭ2НТ11 + 0.5% УНВ	0.5	26.5	21.5	717	1109	0.944
4	ПЭ2НТ11 + 1.0% УНВ	1.0	22.5	22.1	611	1138	0.940
5	ПЭ2НТ11 + 0.1% ПЭ@УНВ	0.007	29.9	22.1	738	1126	0.955
6	ПЭ2НТ11 + 0.5% ПЭ@УНВ	0.033	30.1	21.7	769	1133	0.965
7	ПЭ2НТ11+ 1.0% ПЭ@УНВ	0.067	30.5	21.4	774	1107	0.960

σ_r – прочность при разрыве; σ_y – предел текучести; ε_r – удлинение при разрыве; E – модуль упругости; ρ – плотность. *Относительная погрешность измерения всех величин не превышает 5%*

В таблице 6.12 представлены результаты исследования абразивного износа полученных образцов ПКМ.

Таблица 6.12 – Результаты измерения абразивного износа образцов ПКМ

№	Образец ПКМ	Доля УНВ, масс. %	Абразивный износ, мг
1	ПЭ2НТ11	-	10.8±1.0
2	ПЭ2НТ11 + 0.1% УНВ	0.1	12.8±2.0
3	ПЭ2НТ11 + 0.5% УНВ	0.5	11.5±1.3
4	ПЭ2НТ11 + 1.0% УНВ	1.0	9.9±0.4
5	ПЭ2НТ11 + 0.1% ПЭ@УНВ	0.007	6.0±0.1
6	ПЭ2НТ11 + 0.5% ПЭ@УНВ	0.033	5.5±0.8
7	ПЭ2НТ11+ 1.0% ПЭ@УНВ	0.067	5.5±0.4

Видно, что непосредственное введение УНВ ведёт даже к некоторому снижению износостойкости изделий (образцы 2, 3 и 4, таблица 6.12), что также указывает на неоднородность структуры полученных образцов ПКМ. С другой стороны, абразивный износ композитов с добавлением ПЭ@УНВ снизился практически в 2 раза по сравнению с базовой маркой. Подобный эффект проявляется в случае формирования однородной мелкосферолитной упорядоченной структуры [549].

Таким образом, предложенный подход позволяет получать композиты ПЭ@УНВ с равномерным слоем ПЭ на поверхности и контролируемой концентрацией УНВ. Физико-механические испытания образцов ПКМ показали, что предварительный синтез полиэтиленового слоя на поверхности УНВ позволяет получить материал с устойчивым комплексом прочностных характеристик и улучшенной износостойкостью, что свидетельствует о равномерном распределении углеродных нановолокон в полимерной матрице и формировании мелкосферолитной надмолекулярной структуры. Следует особо подчеркнуть, что реальное содержание УНВ в составе образцов, модифицированных введением композита ПЭ@УНВ, почти в 15 раз ниже, чем в образцах сравнения. Таким образом, использование метода предварительного

получения полиэтиленового слоя на поверхности УНВ существенно повышает их эффективность как дисперсно-армирующего наполнителя.

6.2.5. Заключение

На основании проведённых исследований можно заключить, что углеродные нановолокна имеют хороший потенциал для практического применения в качестве упрочняющей добавки в состав цементного камня и полимеров. Показано, что введение небольшого количества УНВ (менее 0.1%) улучшает структуру цементного камня, что способствует повышению его прочности (на сжатие) на 30% и более. Наилучшие результаты получены в случае предварительного диспергирования УНВ в воде затворения, при этом отсутствует необходимость удаления частиц катализатора из состава углеродного продукта.

Испытания образцов ПКМ на основе полиэтилена, дисперсно-армированного углеродными нановолокнами, также показали значимый результат по улучшению физико-механических свойств композитов. Особенно перспективным в этом плане оказалось использование метода предварительного синтеза слоя ПЭ на поверхности УНВ, с последующим введением материалов ПЭ@УНВ в состав полиэтилена, что позволяет максимально равномерно распределять малое количество добавки в структуре полимерного композита. Даже незначительное содержание УНВ (менее 0.1%) приводит к модификации структуры ПЭ, что позволяет обеспечить устойчивый комплекс прочностных характеристик икратно улучшить износостойкость материала.

Необходимо отметить значительный позитивный эффект, возникающий при использовании УНВ в качестве антифрикционной добавки к смазочным материалам. Добавление малых количеств УНВ (~0.01%) в состав индустриального масла ведёт к снижению разогрева, значительному росту критической температуры схватывания и снижению износа. Защитный эффект достигается за счёт формирования углеродсодержащего разделительного слоя в области пятна контакта трущихся деталей. Тем не менее, в этом случае присутствие металлических частиц в составе УНВ нежелательно, что диктует необходимость кислотной отмывки углеродного материала от катализатора.

Наибольшую эффективность в качестве антифрикционной присадки показали УНВ с дефектной упаковкой и развитой поверхностью (перистая структура). Полученный результат позволяет рассчитывать на успешное использование в этой области сегментированных углеродных нитей, получаемых в результате пиролиза хлорзамещённых углеводородов и отходов.

В целом следует отметить, что общей проблемой при использовании УНВ является сложность разрушения агломератов нановолокон с сохранением волокнистой природы и обеспечение их равномерного распределения в матрице композита. Разработка приемлемой методики предварительной подготовки УНВ, а также способа введения их в состав композиционных материалов позволит дополнительно улучшать эксплуатационные характеристики последних.

Результаты, представленные в разделе 6.2, опубликованы в совместных статьях [550, 551, 552, 553], а также запатентованы [538].

6.3. Синтез иерархических углерод-углеродных и углерод-минеральных композитов УНВ/МВ для модифицирования полимеров

Полимерные композиционные материалы, в частности армированные пластики, производятся и широко применяются с середины XX века [554]. Наиболее востребованными считаются ПКМ на основе волокнистых наполнителей, поскольку они позволяют контролировать свойства композита в широком диапазоне [555]. Большой интерес традиционно привлекают композиционные материалы на основе углеродного волокна [556]. В последнее время, базальтовое волокно рассматривается как более дешёвый аналог стекловолокна при создании теплоизоляционных материалов [557, 558]. Разработка и совершенствование армирующих добавок на основе минерального и углеродного волокна является перспективным направлением в создании новых полимерных материалов с повышенной прочностью и улучшенными функциональными свойствами.

Прочность армированного материала определяется несколькими факторами: силой адгезии между матрицей и армирующей добавкой, равномерностью распределения и ориентацией добавки в структуре матрицы, а также аспектным

отношением армирующих волокон [283, 541]. Как правило, углеродные макроволокна (МВ), получаемые пиролизом полимерного предшественника, характеризуются сравнительно гладкой поверхностью, которая нуждается в дополнительном модифицировании с целью увеличения адгезии в системе «волокно/полимер» [559]. Существуют различные подходы к решению данной проблемы: частичное окисление поверхности (травление в кислоте, плазменная обработка, электроокисление), а также методы химической «пришивки» [329]. Следует отметить, что большинство вариантов обработки поверхности ведут к ухудшению механических характеристик исходных МВ [560].

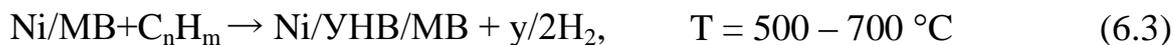
Особый интерес в этом отношении вызывает способ модификации МВ путём закрепления или каталитического выращивания на их поверхности углеродных наноструктур – УНТ, УНВ, фуллеренов и др. [282, 561]. В результате такого рода модификации получают так называемые *иерархические* углерод-углеродные (или *гибридные* углерод-минеральные) композиты, которые можно применять для более эффективного дисперсного армирования полимеров [282, 331, 332, 561].

В настоящем разделе описан способ получения иерархических углерод-углеродных и углерод-минеральных композитов УНВ/МВ; предложен способ оценки прочности закрепления углеродных нановолокон на поверхности МВ разной природы; описана схема укрупнённой наработки образцов УНВ/МВ; а также представлены результаты физико-механических испытаний полимеров, модифицированных с использованием разработанных композитов УНВ/МВ.

6.3.1. Разработка способа приготовления иерархических композитов УНВ/МВ

Метод наномодифицирования поверхности макроволокон путём каталитического выращивания УНВ на поверхности включает следующие стадии:

- Нанесение и разложение предшественника катализатора (6.1);
- Активация катализатора в реакционной зоне (6.2);
- Каталитический пиролиз УВ-сырья с получением УНВ (6.3).



Общая схема получения иерархических материалов УНВ/МВ представлена на рисунке 6.17.

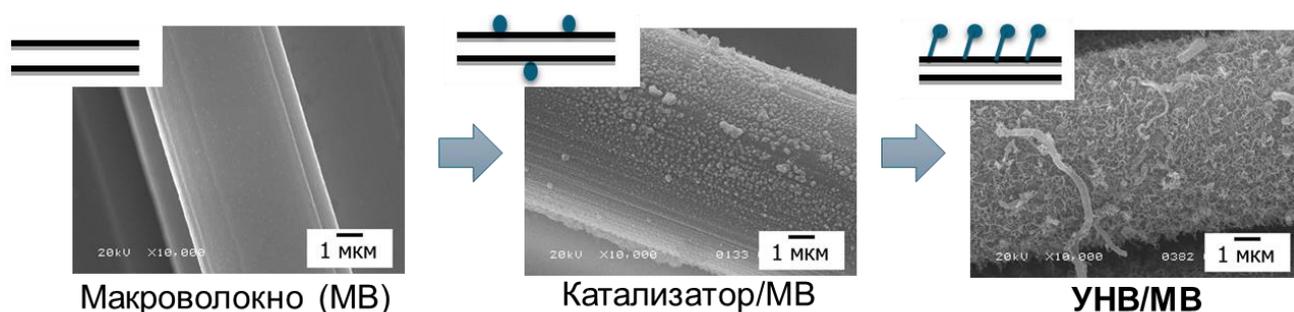


Рисунок 6.17 – Основные этапы получения иерархических материалов УНВ/МВ: *слева* – исходное макроволокно (МВ); *в центре* – МВ с нанесённым катализатором (NiO/МВ); *справа* – выращенный слой УНВ на поверхности МВ (2.5% Ni/УНВ/УМВ; разложение C_2H_4 , 600 °С, выход УНВ – 30 %). Данные СЭМ

Для нанесения катализатора используют метод пропитки по влагеёмкости. При необходимости в состав катализатора вводят медь путём совместной пропитки с нитратом никеля. Содержание катализатора варьирует от 0.5 до 10 масс.% (в пересчёте на восстановленный никель). После высушивания образец $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{MB}$ помещают в проточный реактор и нагревают до 350-400 °С для разложения нитрата. Затем проводят восстановление образца NiO/МВ в водороде при температуре реакции (500 – 700 °С), после чего подают углеводородное сырьё C_nH_m (либо пары $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$). Количество образующихся углеродных нановолокон регулируют изменением температуры и продолжительности процесса.

6.3.1.1. Исследование методом РФА

На первом этапе методом РФА исследовали серию образцов, соответствующих каждой стадии синтеза композита УНВ/МВ, начиная от нанесения оксида никеля и заканчивая выращиванием УНВ. С целью изучения закономерностей формирования активного компонента на начальном этапе роста

УНВ, процесс разложения этилена прекращали практически сразу после начала опыта (через 2 мин). Полученные результаты представлены на рисунке 6.18.

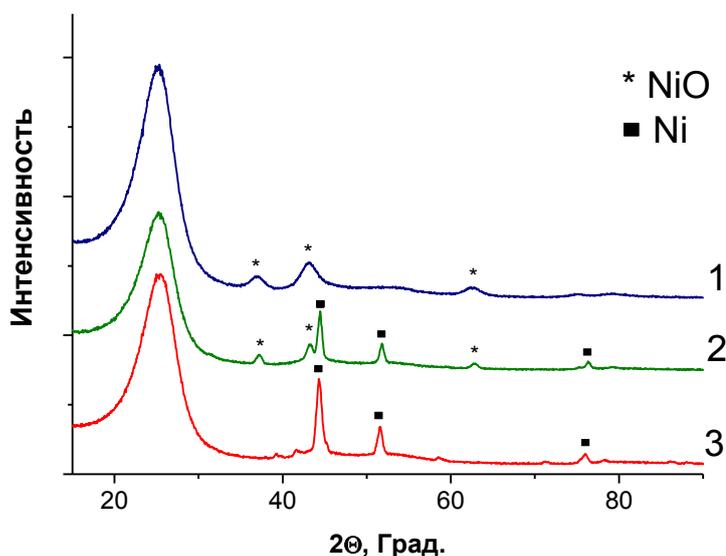


Рисунок 6.18 – Данные РФА для образцов: (1) – NiO/УМВ (5 масс.% Ni);
 (2) – 5 масс.% Ni/УМВ (восстановление H₂, 15 мин, 600 °С);
 (3) – 5 масс.% Ni/УМВ (2 мин, этилен, 600 °С).

Из данных, представленных на рисунке 6.18, следует, что при разложении Ni(NO₃)₂ образуется дисперсная фаза оксида никеля, которая преобразуется в металлический никель после восстановления в водороде. Следует отметить, что на дифрактограмме 2 (рисунок 6.18) также присутствуют рефлексы, характерные для оксида никеля. Это связано с тем, что при контакте с воздухом дисперсные частицы металлического никеля частично окисляются. В то же время, на дифрактограмме 3 рефлексы, относящиеся к фазе NiO, отсутствуют. Данный факт свидетельствует о том, что в ходе первых минут реакции происходит формирование металлических частиц, стабилизированных в структуре растущих углеродных нитей.

Значения ОКР, рассчитанные по данным РФА, представлены в таблице 6.13. Из полученных данных следует, что размер ОКР восстановленных (*строка 2*) и стабилизированных углеродными нитями (*строка 3*) частиц металлического никеля составляет 54 и 45 нм, что в несколько раз превышает значение,

рассчитанное для NiO (16 нм). Как и ожидалось, в результате восстановления в водороде при высокой температуре (600 °С) кристаллы никеля мигрируют по поверхности углеродной подложки и частично спекаются.

Таблица 6.13 – Значения ОКР, рассчитанные по данным РФА (рисунок 6.18)

№	Образец	Фаза	ОКР, нм
1	NiO/УМВ (5 масс.%Ni)	NiO	16±2
2	5 масс.%Ni/УМВ	Ni	54±1
		NiO	36±9
3	5 масс.%Ni/УМВ	Ni	45±5

6.3.1.2. Синтез композитов УНВ/МВ разложением углеводородов C₁-C₄

С целью изучения влияния природы разлагаемого УВ-сырья, состава катализатора и температуры реакции была проведена серия экспериментов по модифицированию рубленых углеродных макроволокон марки УКН-М 5000. В качестве углеводородного сырья применяли этилен, природный газ (92% метана) и бытовой газ (смесь насыщенных углеводородов C₂-C₄). Температуру процесса изменяли в интервале 550-700 °С.

Результаты исследования представлены в сводной таблице 6.13. Согласно полученным данным, при прочих равных условиях использование этилена позволяет получать в несколько раз больший выход углеродного продукта, по сравнению со смесью углеводородов C₂-C₄. Наименее эффективным с этой точки зрения оказалось использование метана.

Следует также отметить, что в случае разложения этилена максимальное накопление УНВ в образце может достигать нескольких сотен масс. % (таблица 6.14). В случае, когда доля УНВ в составе получаемого материала превышает 50 масс.%, речь уже следует вести не о поверхностном модифицировании макроволокон, а о получении композитов на основе УНВ.

Таблица 6.14 – Условия модифицирования углеродных макроволокон (тип катализатора, состав УВ-сырья, температура процесса) и выход УНВ. Время синтеза – 10 мин

Катализатор	УВ-сырьё	Т, °С	Выход УНВ	
			масс.%	г/Г _{МВ}
0.5% Ni	Этилен	600	28	0.3
	Бытовой газ*		9	0.1
	Природный газ**		0	0
1% Ni	Этилен	700	61	0.6
	Бытовой газ	600	12	0.1
	Природный газ	700	3	> 0.1
2.5% Ni	Этилен	600	260	2.6
	Бытовой газ	550	20	0.2
	Природный газ	600	4	> 0.1
10% Ni	Этилен	600	380	3.8
2.5% (Ni-Cu)***	Бытовой газ	700	30	0.3

* – смесь C₃H₈ (~80%) и C₄H₁₀ (~20%); ** – содержит ~ 92% CH₄;

*** – твёрдый раствор состава Ni_{0.85}Cu_{0.15}

Результаты исследования кинетики накопления УНВ в ходе разложения различных углеводородов на образце 2.5 масс.%Ni/УМВ приведены на рисунке 6.19. Эксперименты проводили при 600 °С в гравиметрической проточной установке с весами Мак-Бейна. Видно, что во всех случаях кривая прироста массы выходит на плато, что свидетельствует о дезактивации каталитических частиц никеля, на которых осуществляется рост УНВ.

Найдено, что время полной дезактивации катализатора (τ_d) зависит от его исходного содержания в образце. В таблице 6.14 представлены характеристики процесса разложения этилена в зависимости от количества катализатора. Помимо значений максимального выхода УНВ (Y_C , масс.%), в таблице также представлены

данные об удельной производительности активного компонента (P_{AK} , $г_С/г_{Ni} \cdot мин$), поскольку его содержание в образцах различается.

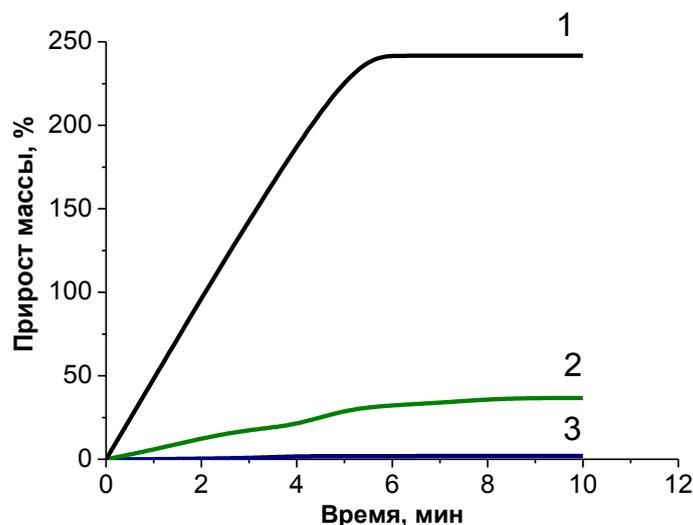


Рисунок 6.19 – Скорость накопления УНВ на образце 2.5 масс.%Ni/УМВ в ходе разложения различного углеводородного сырья ($T = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$):

(1) – C_2H_4 ; (2) – бытовой газ (смесь C_2 - C_4); (3) – природный газ (92 % CH_4)

Результаты показали, что производительность активного компонента (металлического никеля) обратно пропорциональна концентрации нанесённого катализатора (таблица 6.15). С одной стороны, оптимальное количество катализатора должно обеспечивать достаточный выход УНВ для равномерного покрытия поверхности макроволокон. С другой стороны, активный компонент должен использоваться по возможности максимально эффективно. Таким образом, оптимальной представляется концентрация нанесённого катализатора 2.5 масс.% Ni, поскольку при относительно небольшом количестве АК выход УНВ можно контролировать в достаточно широком диапазоне значений, варьируя продолжительность процесса. Также общеизвестен факт, что с уменьшением количества катализатора, наносимого методом пропитки, происходит более равномерное его распределение по поверхности носителя [562]. В этой связи последующие эксперименты проводили с загрузкой катализатора 2.5 масс.%, хотя в аналогичных работах концентрация катализатора варьирует от 5 до 15 масс. % [331, 332].

Таблица 6.15 – Результаты испытаний образцов Ni/УМВ с различным содержанием катализатора. Условия реакции: предварительное восстановление, этилен, 600 °С

№	Количество Ni, масс. %	τ_d , мин	Y_C , масс. %	R_{AK} , $\Gamma_C/\Gamma_{Ni} \cdot \text{мин}$
1	10	8	348	4.4
2	2.5	5	260	20.8
3	1	4.5	125	31.4
4	0.5	4	103	45.6

Y_C – выход углеродного продукта; τ_d – время дезактивации катализатора;
 R_{AK} – удельная производительность активного компонента.

На следующем этапе исследовали влияние меди в составе катализатора на скорость роста УНВ. Соответствующие кинетические кривые для образцов Ni/МВ и Ni-Cu/МВ даны на рисунке 6.20. В качестве источника углерода применяли бытовой газ (смесь C_2 - C_4).

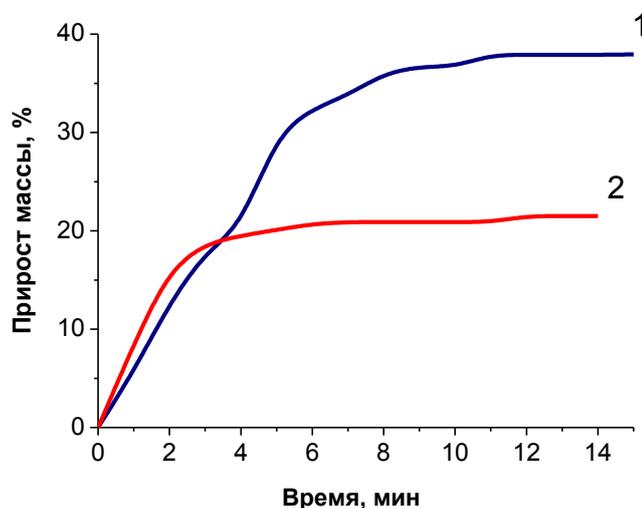


Рисунок 6.20 – Скорость накопления углеродного продукта при разложении смеси углеводородов C_2 - C_4 при 550 °С на катализаторах различного состава:
 (1) – 2.5 масс.% (Ni-Cu)/УМВ (Ni:Cu = 85:15); (2) – 2.5 масс.% Ni/УМВ

Из рисунка 6.20 следует, что образец 2.5% (Ni-Cu)/МВ обеспечивает выход углеродного продукта в два раза больше, чем аналогичный образец, не

содержащий меди (прирост массы составляет 40 и 20 масс.%). Следует отметить, что за первые 4 минуты реакции прирост массы составил ~ 15 масс.% для обоих образцов. Однако затем скорость роста УНВ на образце 2.5 Ni/МВ резко снижается вследствие дезактивации катализатора. Полученный результат вполне закономерен и объясняется тем, что медь, образуя сплав с никелем, регулирует его активность и тем самым стабилизирует работу катализатора [134, 339]. Различия в морфологии полученных образцов УНВ рассмотрены ниже.

Морфологию и структуру полученных иерархических материалов УНВ/МВ изучали методами электронной микроскопии. На рисунке 6.21 для сравнения приведены снимки СЭМ углеродных макроволокон до и после модифицирования углеродными нановолокнами.

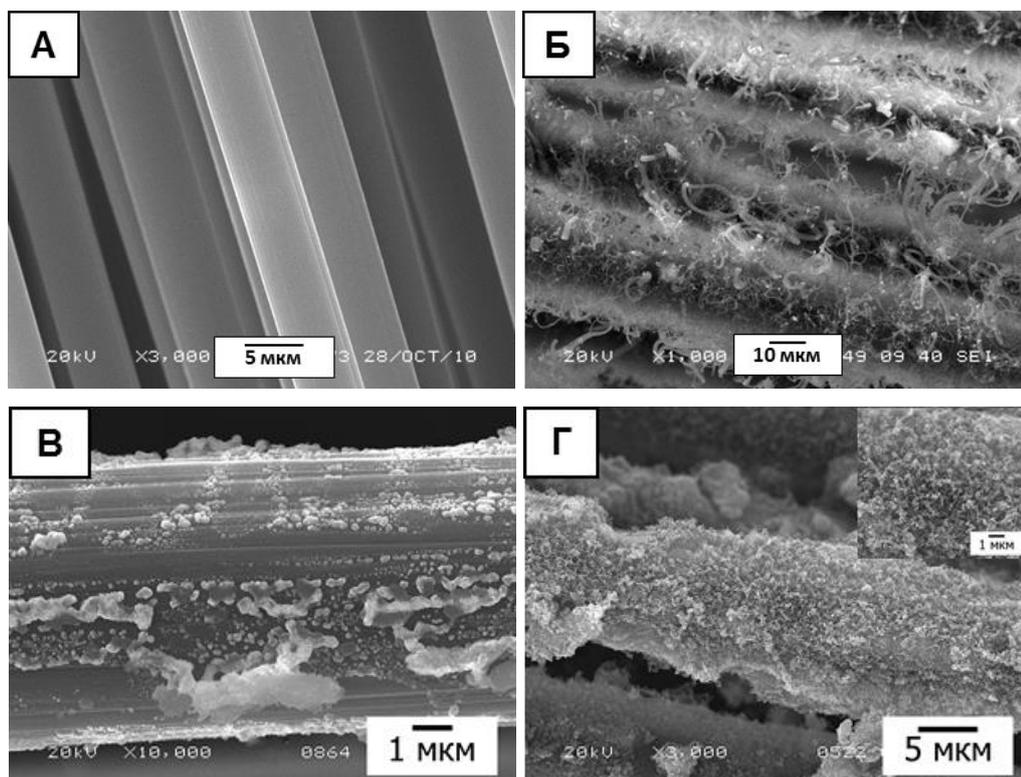


Рисунок 6.21 – Снимки СЭМ образцов углеродных макроволокон УНН-М 5000 до (А) и после модифицирования поверхности путём разложения:

(Б) – этилена; (В) – метана; (Г) – смеси C_2 - C_4 углеводородов. 2.5% Ni, 600°C

Очевидно, что исходные макроволокна имеют гладкую поверхность, которая покрывается равномерным слоем УНВ в случае разложения C_2H_4 (рисунок 6.21Б) и смеси углеводородов C_2 - C_4 (рисунок 6.21Г).

Метод низкотемпературной адсорбции азота использовали для измерения текстурных свойств полученных образцов УКН-М 5000, модифицированных разложением этилена и смеси C_2-C_4 . Результаты измерений представлены в таблице 6.16.

Таблица 6.16 – Влияние модифицирования поверхности макроволокна (марка УКН-М 5000) на удельную поверхность ($S_{БЭТ}$). Катализатор – Ni (2.5%)

№	УВ-сырье	Т, °С	Выход УНВ, г/г _{МВ}	$S_{БЭТ}$, м ² /г	
				<i>Исходный образец</i>	<i>После модифицирования</i>
1	C_2H_4	600	0.3	1.8	25
2	C_2-C_4	700	0.2		6

Следует заметить, что в условиях разложения этилена достигается максимальное увеличение удельной поверхности образца (до 25 м²/г) при сопоставимом выходе УНВ. Наблюдаемый факт объясняется существенными различиями в структуре и дисперсности углеродного продукта, образующегося в результате каталитического пиролиза различных углеводородов. Таким образом, разработанный способ модифицирования позволяет значительно увеличить удельную поверхность макроволокон (от 3 до 14 раз), что делает полученный материал более перспективным для применения в качестве армирующей добавки.

Методом СЭМ установлено (рисунок 6.22), что при использовании метана реализуется «корневой» тип роста углеродных нитей (без отрыва частицы катализатора от носителя), в то время как при разложении других углеводородов характерен «головной» тип роста УНВ (с отрывом частиц) [339, 563]. Согласно литературным данным, реализация того или иного варианта зависит от силы взаимодействия «металл носитель» и состава реакционной смеси [564].

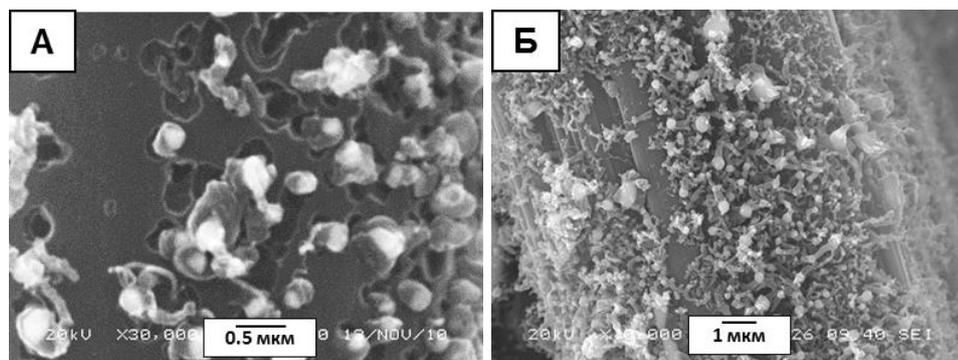


Рисунок 6.22 – Снимки СЭМ модифицированных углеродных макроволокон, полученных при разложении метана (А) и этилена (Б) на Ni-катализаторе

Оба варианта роста УНВ схематически представлены на рисунке 6.23. Отметим, что в случае корневого роста (рисунок 6.22А), мигрирующие по поверхности частицы оставляют характерные «бороздки», как бы «перерабатывая» материал носителя в наноструктурированный углерод. Таким образом, в первом варианте источником для роста УНВ может служить не метан, а сам графитоподобный материал макроволокна.

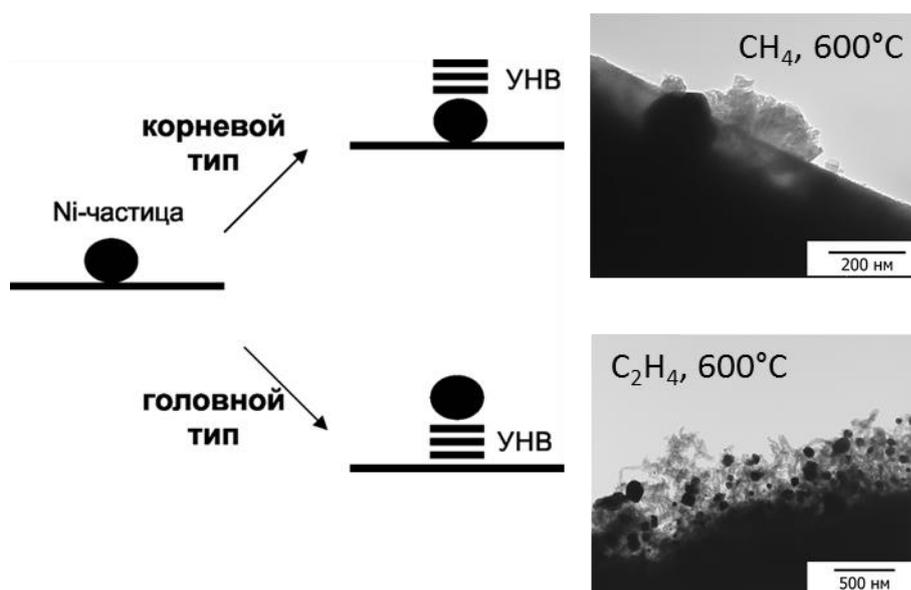


Рисунок 6.23 – Схема роста УНВ без отрыва (корневой тип) и с отрывом (головной тип) частицы от подложки. Справа даны снимки ПЭМ

При использовании этилена скорость разложения углеводорода (и отложения углеродного продукта) резко возрастает, что приводит к быстрому уносу активных частиц с поверхности носителя [564].

Метод ПЭМ использовали для детального изучения устройства углеродных нитей, выращенных на поверхности макроволокон. Результаты представлены на рисунке 6.24.

Установлено, что при 550 °С на образце 2.5 Ni/МВ образуются нити коаксиально-конической структуры с полым каналом (рисунок 6.24А), тогда как на образце 2.5 (Ni-Cu)/МВ, обработанном в смеси C₂-C₄ при 700 °С, формируются УНВ перистой структуры (рисунок 6.24Б). Перистые нити характеризуются дефектной упаковкой и имеют высокие текстурные показатели по сравнению с другими типами УНВ [20]. Полученные данные находятся в согласии с результатами работ, посвященных синтезу УНВ с заданной структурой [20, 134].

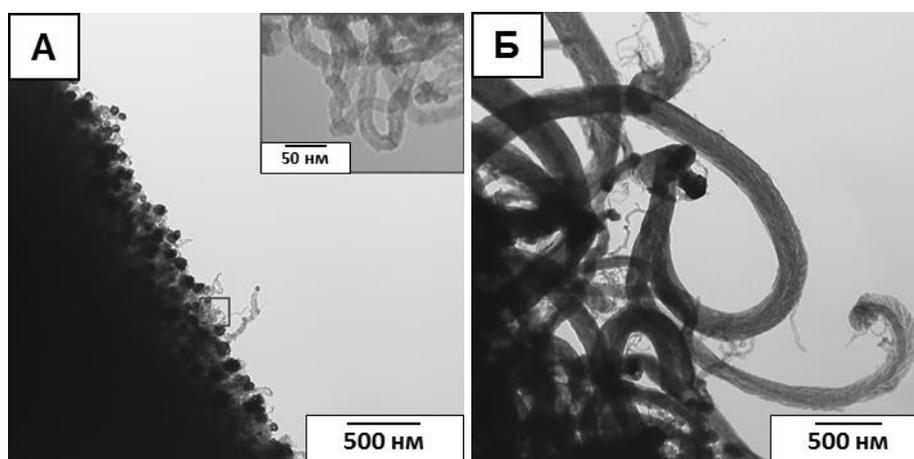


Рисунок 6.24 – Морфология УНВ, полученных путём разложения C₂-C₄ смеси на поверхности макроволокна: (А) – 2.5%Ni/МВ, 550°С, выход УНВ - 0.2 г/Г_{МВ}; (Б) – 2.5%(Ni-Cu)/МВ, 700 °С; выход УНВ - 0.3 г/Г_{МВ}

При сопоставлении снимков, представленных на рисунке 6.24, легко убедиться, что диаметр перистых нитей, полученных разложением C₂-C₄-смеси, значительно больше такового для УНВ, синтезированных из этилена. По всей видимости, более высокая дисперсность углеродного продукта, получаемого разложением этилена, определяет максимальные текстурные показатели для модифицированных образцов УНВ/МВ (таблица 6.15).

6.3.1.3. Синтез композитов УНВ/МВ путём разложения ДХЭ

Для модифицирования поверхности углеродных и базальтовых макроволокон (УМВ и БВ), а также стекловолокнистой ткани (СВ) также

применяли метод каталитического пиролиза паров 1,2- $C_2H_4Cl_2$. Как известно, каталитическое разложение 1,2-ДХЭ позволяет получить разупорядоченные углеродные наноструктуры с развитой поверхностью [347]. С другой стороны, для получения иерархических композитов возможно использование отходов, в составе которых ДХЭ является основным компонентом. В работе изучено влияние природы микрофибры и метода нанесения катализатора на характеристики углеродного покрытия.

Для оценки оптимальной продолжительности процесса пиролиза 1,2-ДХЭ была изучена кинетика накопления УНВ на различных образцах МВ. Опыты проводили в проточном реакторе, оснащённом весами Мак-Бейна. Образец предварительно восстанавливали в водороде при 600 °С в течение 20 мин.

Как следует из данных, представленных на рисунке 6.25, накопление УНВ в результате разложения 1,2-ДХЭ можно разделить на три стадии: индукционный период, интенсивный рост УНВ и дезактивация катализатора.

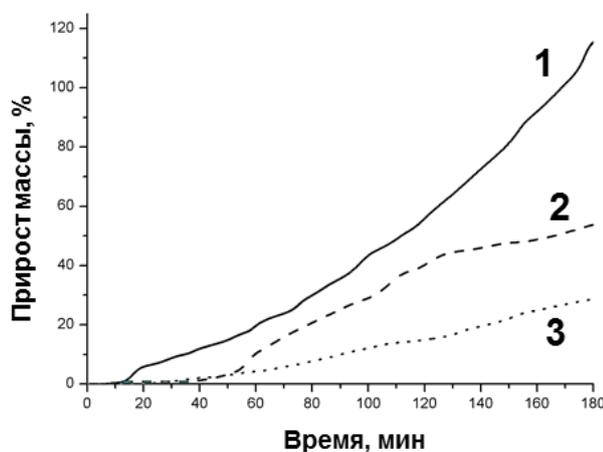


Рисунок 6.25 – Скорость накопления углеродного продукта на образцах:

(1) – 2.5Ni/УМВ; (2) – 2.5Ni/БВ; (3) – 2.5Ni/СВ

в процессе разложения паров 1,2-ДХЭ при 600 °С

В ходе индукционного периода (от 15 до 42 мин) происходит постепенное растворение углерода в объёме металлических частиц никеля, чему сильно препятствует наличие хлора, блокирующего поверхность частиц. Также видно, что скорость накопления углеродного продукта возрастает в ходе процесса.

Форма наблюдаемых кинетических кривых типична для никелевых катализаторов [347]. Деактивация катализатора происходит вследствие инкапсуляции активных частиц аморфным углеродом. Варьируя продолжительность процесса, можно регулировать уровень УНВ-покрытия в достаточно широком интервале: от 0.01 до 1.15 г/г_{МВ}.

В результате каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ, как и в случае незамещённых углеводородов, также наблюдается формирование слоя волокнистых углеродных наноструктур на поверхности МВ. Толщина слоя УНВ составила ~2 мкм при выходе углеродного продукта 77 масс.% (рисунок 6.26). Несмотря на высокий выход УНВ, в составе материала встречаются макроволокна с частично отсутствующим, неполным покрытием (рисунок 6.26Б,В).

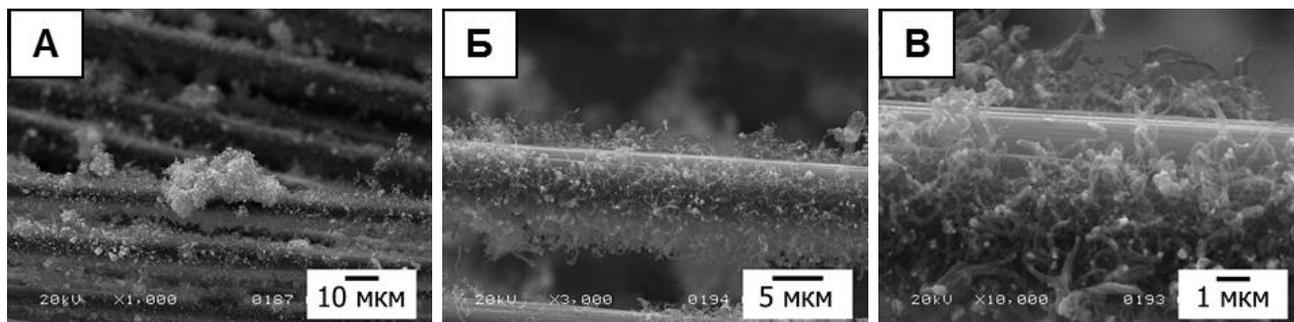


Рисунок 6.26 – Снимки СЭМ иерархического композита УНВ/МВ, полученного разложением паров 1,2-ДХЭ.

2.5 масс.% Ni, 600 °С, 7%С₂Н₄Сl₂/38%Н₂/55%Ar, выход УНВ – 77 масс.%

Следует отметить, что использование отходов производства винилхлорида (~93 масс.% С₂Н₄Сl₂, остальное – полихлорированные углеводороды) также позволяет получать иерархические композиты УНВ/МВ с высоким выходом УНВ (до 200 масс.%). Толщина слоя УНВ в таком композите превышает 15 мкм, что в три раза больше диаметра исходных макроволокон. Из данных СЭМ следует, что модифицированные волокна представляют собой довольно плотно упакованный материал (рисунок 6.27А), однако при большем увеличении видно (рисунок 6.27Б,В), что сами углеродные нити характеризуются высокой степенью неоднородности и дефектности, что обычно присуще углеродным нитям перистой структуры [6].

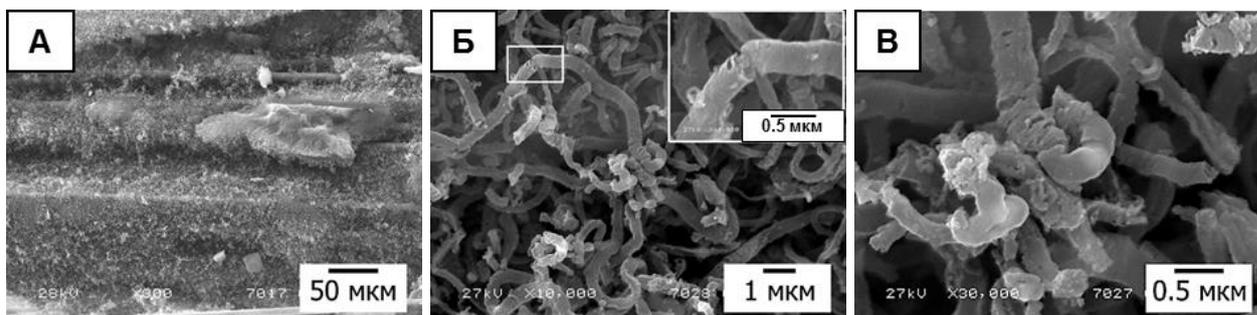


Рисунок 6.27. – Снимки СЭМ иерархического композита УНВ/УМВ, полученного разложением отходов производства винилхлорида.

2.5 масс.%Ni/УНВ/УМВ, 30 мин, 600 °С, выход УНВ – 200 масс.%

Снимки СЭМ для образцов 2.5Ni/УМВ, 2.5Ni/БВ и 2.5Ni/СВ, подвергнутых контакту с реакционной смесью в течение 30 мин (рисунок 6.28), показывают, что в течение данного периода времени значительное образование УНВ наблюдается только на поверхности углеродных и базальтовых макроволокон. Ориентация растущих углеродных нановолокон для этих образцов различна. На образце 2.5Ni/БВ углеродные нити растут вдоль базальтового волокна, при этом частицы никеля не отрываются от поверхности подложки (рисунок 6.28Б). В то же время, УНВ, выросшие на образце 2.5Ni/УМВ, более или менее перпендикулярны поверхности (в точке прикрепления), при этом частицы никеля располагаются на вершине нитей, что соответствует «головному» типу роста [563].

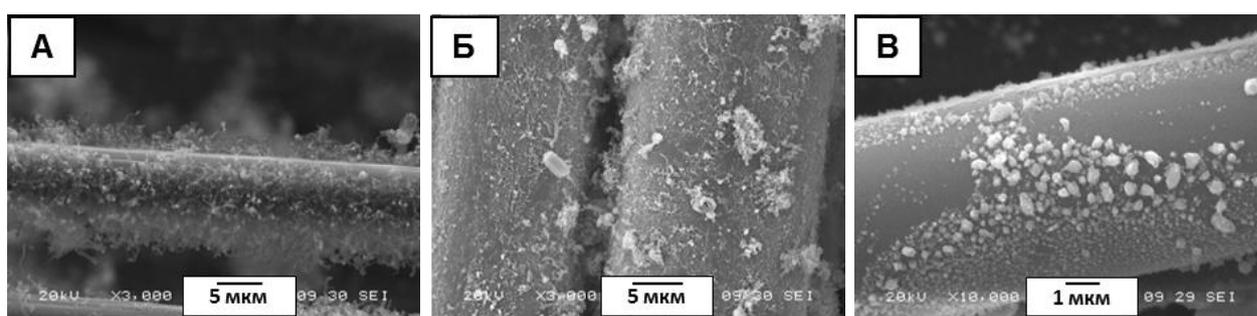


Рисунок 6.28 – Снимки СЭМ образцов 2.5Ni/УМВ (А), 2.5Ni/БВ (Б) и 2.5Ni/СВ (В), подвергнутых контакту с реакционной смесью 1,2-ДХЭ/Н₂/Ar (600°С, 30 мин)

Таким образом, можно сделать вывод, что в зависимости от природы носителя выход УНВ увеличивается в ряду: СВ < БВ << УМВ. В то же время средний диаметр нановолокон уменьшается в следующем ряду: УМВ > СВ > БВ. Наблюдаемые закономерности хорошо согласуются с литературными данными,

касающимися синтеза УНВ на нанесённых Ni-содержащих катализаторах [565]. Данный эффект можно объяснить различным характером взаимодействия «металл/носитель»: никель слабо взаимодействует с углеродной подложкой, в то время как при повышенных температурах Ni способен образовывать силикаты с кремнезёмом [339].

Нанесение катализатора на стекловолокна методом ПСТ

Во всех экспериментах, описанных выше, на первой стадии модифицирования применяли метод пропитки МВ по влагеёмкости. С другой стороны, в качестве альтернативы традиционному способу для нанесения катализатора можно использовать достаточно простой метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ). Как известно, метод ПСТ позволяет получать дисперсные катализаторы с высокодефектными частицами за счёт быстрого самораспространения низкотемпературного фронта горения по поверхности стеклоткани [346].

Синтез УНВ на образцах серии «x%Ni/СВ-пст» (где x – содержание никеля) проводили в течение 120 мин. В таблице 6.17 приведены характеристики модифицированных образцов. Из полученных результатов следует, что для образцов на основе стекловолокна, полученных методом ПСТ и обработанных в реакционной смеси, выход УНВ может достигать 300 масс.% или 3 г/ГСВ. Текстуальные свойства приготовленных композитов УНВ/СВ измеряли методом низкотемпературной адсорбции. Согласно полученным данным (таблица 6.17), в большинстве случаев величина $S_{БЭТ}$ превышает 300 м²/г, что в 600 раз выше по сравнению с исходной стеклотканью (0.5 м²/г). Объём пор композитов также возрастает от 0 до 0.29-0.42 см³/г. Сравнение с образцом «2.5Ni/СВ-пропитка» показало, что способ нанесения катализатора существенно влияет на выход углеродного продукта и текстуальные характеристики композита. Видно, что применение метода ПСТ привело к увеличению выхода УНВ в 4 раза и росту $S_{БЭТ}$ в 7 раз, по сравнению образцом, приготовленным методом пропитки.

Таблица 6.17 – Характеристики образцов серии xNi/CВ-пст, подвергнутых контакту с реакционной смесью 7%С₂Н₄Cl₂/38%Н₂/Ar при 600 °С (2 ч)

Образец	Выход УНВ г/Г _{СВ}	Толщина покрытия УНВ, мкм	S _{БЭТ} , м ² /г	Примечание
СВ – исходное стекловолокно	-	-	0.5	<i>Исходный образец</i>
0.5Ni/CВ-пст	0.95	4	312	<i>Без предварительного восстановления</i>
2.5Ni/CВ-пст	1.41	9.5	227	
5.0Ni/CВ-пст	2.41	7.5	325	
0.5 Ni/CВ-пст	2.07	9	317	<i>Предварительное восстановление в Н₂, 600 °С</i>
2.5Ni/CВ-пст	3.07	17	344	
5.0Ni/CВ-пст	3.05	13	332	
2.5Ni/CВ-пропитка	0.77	3	69	

На рисунке 6.29 представлены снимки СЭМ образцов 2.5Ni/CВ, полученных методами пропитки и ПСТ, с последующей обработки в реакционной смеси 1,2-ДХЭ/Н₂/Ar. Существенное различие между этими двумя образцами заключается в дисперсности активных частиц никеля и характере их распределения по поверхности. Метод ПСТ позволяет получать равномерное распределение дисперсных частиц оксида никеля. Восстановление образца в водороде перед контактом с парами 1,2-ДХЭ приводит к некоторому снижению дисперсности вследствие агломерации частиц никеля. Тем не менее, нанесение катализатора на поверхность микрофибры методом ПСТ даёт наилучший результат с точки зрения однородности УНВ-покрытия регулируемой толщины. Следует подчеркнуть, что специфика данного метода позволяет использовать его только для негорючих материалов (базальт, стекло).

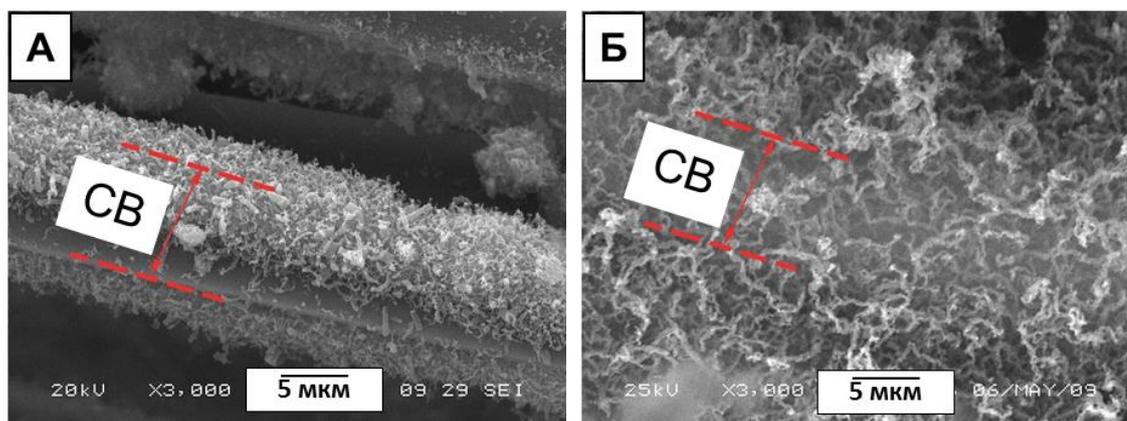


Рисунок 6.29 – Снимки СЭМ образцов 2.5Ni/CB, полученных пропиткой (А) и методом ПСТ (Б) после взаимодействия с реакционной смесью $7\% \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/38\% \text{H}_2/\text{Ar}$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 мин

Как отмечалось выше, удельная поверхность композитов УНВ/МВ, для получения которых использовали 1,2-ДХЭ, может превышать $300\text{ м}^2/\text{г}$. Такие высокие значения можно объяснить своеобразной структурой УНВ. Согласно данным ПЭМ, для всех образцов каталитическое разложение 1,2-ДХЭ приводит к образованию перистых углеродных нитей (рисунок 6.30). Неупорядоченная структура нановолокон, состоящая из хаотично упакованных графеновых «хлопьев», придаёт данному углеродному материалу развитую поверхность и объём пор [6].

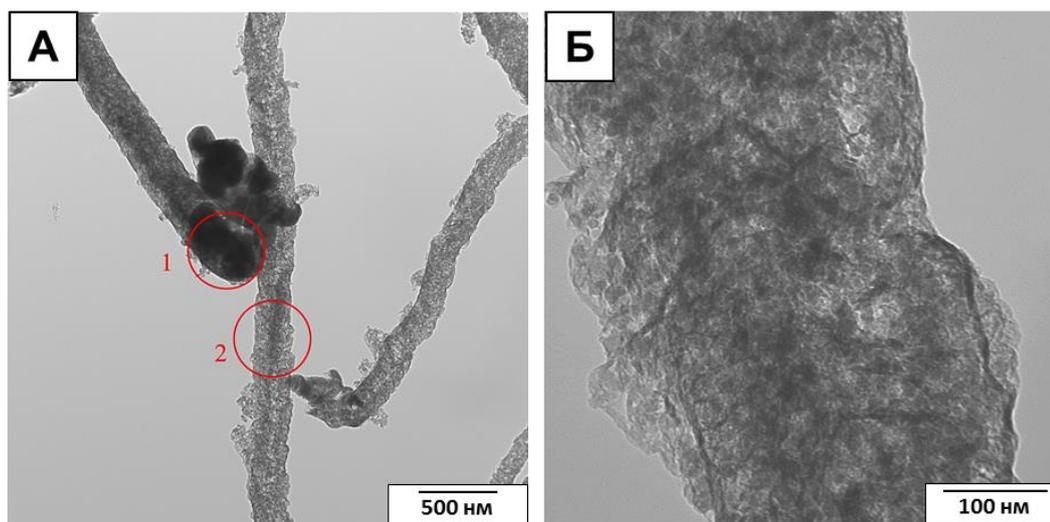


Рисунок 6.30 – Снимки ПЭМ образца 2.5Ni/УМВ, обработанного в реакционной смеси $7\% \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/38\% \text{H}_2/\text{Ar}$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (30 мин). *Красными кружками показаны области анализа методом ЭДС*

Следует также отметить, что разложение хлорзамещённого углеводорода ведёт к получению углеродных нитей, в структуре которых содержится хлор. Согласно данным ЭДС (анализ областей 1 и 2, обозначенных на рисунке 6.30А), углеродный продукт содержит примерно 1 ат.% хлора (таблица 6.18).

Таблица 6.18 – Данные ЭДС (области 1 и 2 на рис. 6.30А) для образца 2.5Ni/УМВ, обработанного в реакционной смеси $C_2H_2Cl_2/H_2/Ar$ при $600^\circ C$ в течение 30 мин

Область анализа	Содержание элемента, ат. %		
	<i>Ni</i>	<i>C</i>	<i>Cl</i>
1	95.2	3.7	1.1
2	-	99.1	0.9

6.3.1.4. Апробация метода для модифицирования различных изделий на основе углеродного волокна

С точки зрения возможного практического использования важным фактором является применимость предложенной методики к различным изделиям на основе МВ. Для дальнейшего исследования использовали различные типы изделий из углеродных макроволокон: углеродный жгут (длиной до 1 м) и двумерную структуру из переплетённых углеродных волокон (углеродная ткань плотного плетения). Результаты приведены в таблице 6.19.

Таблица 6.19 – Результаты модифицирования различных изделий из УМВ

Материал	Катализатор	УВ-сырьё	Т, °C	Y _C , масс.%
УКН-М 1200, жгут	0.5% Ni	Этилен	600	120
	2.5% Ni	Этилен	600	270
	2.5% (Ni _{0.85} Cu _{0.15})	Этилен	600	290
		Бытовой газ	700	40
		Метан	500	10
Углеродная ткань	2.5% Ni	Этилен	600	40

Из полученных результатов следует, что основные закономерности процесса модифицирования макроволокон сохраняются при обработке различных изделий из углеродных макроволокон: наиболее подходящим УВ-сырьём является этилен; добавление меди в состав катализатора позволяет повышать выход углеродного продукта (таблица 6.19).

Результаты исследования образцов УНВ/МВ методом СЭМ показали, что при модифицировании жгута марки УКН-М 1200 углеродные нановолокна достаточно равномерно покрывают поверхность макроволокон (рисунок 6.31). Выводы сделаны на основании результатов исследования различных областей модифицированного образца.

Интересные результаты получены при модифицировании углеродной ткани плотного плетения. После обработки ткань перестала быть эластичной. На снимках СЭМ можно заметить, что пучки волокон крепко сплелись в месте пересечений (рисунок 6.32Б,В).

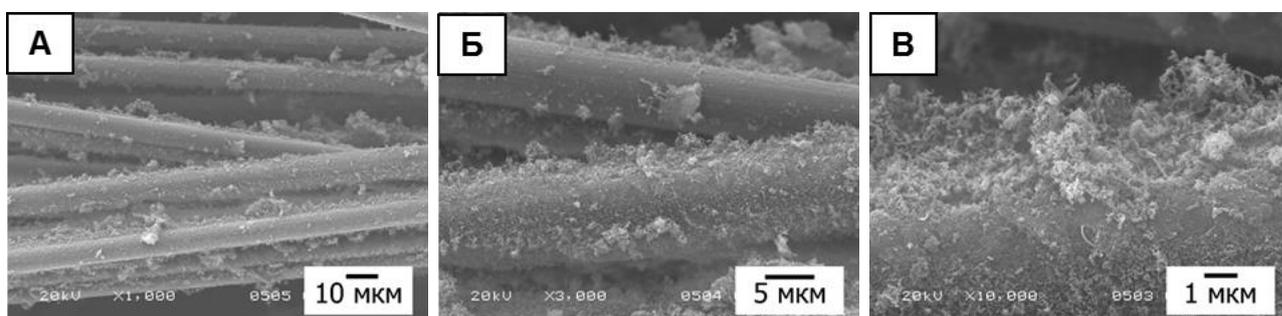


Рисунок 6.31 – Снимки СЭМ модифицированного углеродного жгута (катализатор 2.5 масс.%Ni-Cu, C₂-C₄-смесь, 700 °С, выход УНВ – 40 масс.%)

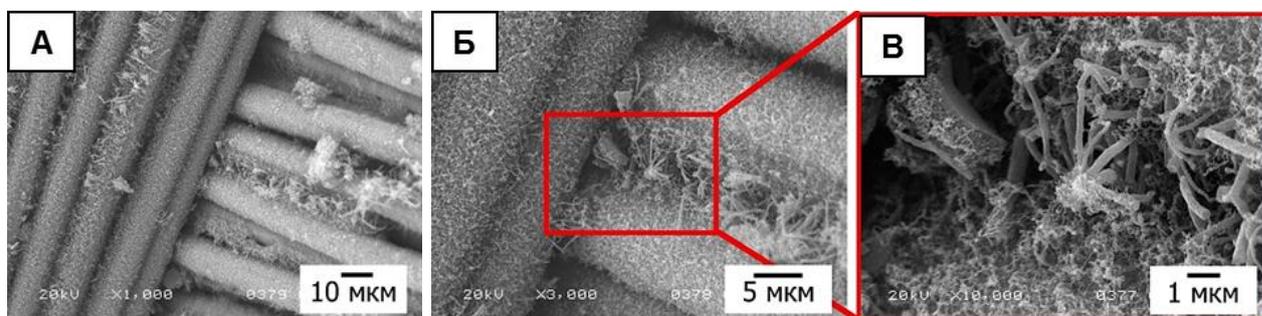


Рисунок 6.32 – Снимки СЭМ модифицированной углеродной ткани (2.5%Ni, C₂H₄, 600 °С, выход УНВ – 78 масс.%). Место сплетения пучков УНВ

Исследование филаментов, взятых из объёма модифицированной ткани (рисунок 6.33), показало, что модифицирование углеродной ткани происходит не только на внешней поверхности, но также в объёме изделия, что свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений процесса модифицирования и равной доступности всех каталитических частиц, нанесённых на ткань.

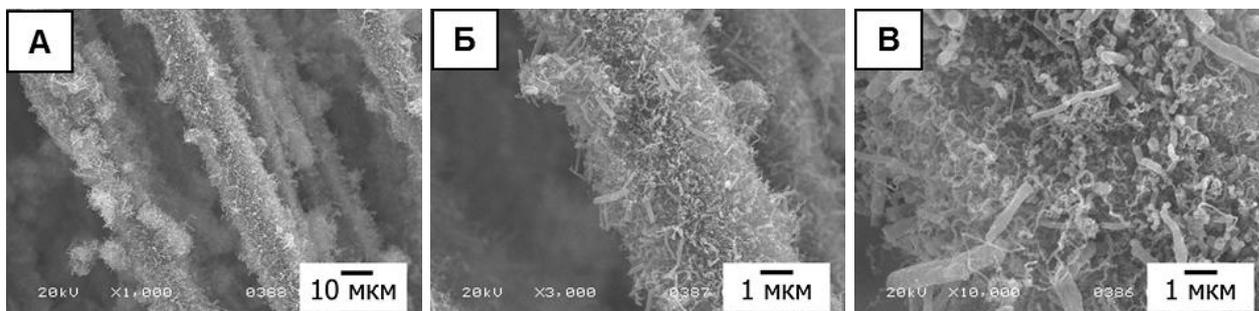


Рисунок 6.33 – Снимки СЭМ отдельного пучка волокон, взятого из структуры модифицированной углеродной ткани.

2.5 масс.%Ni, этилен, 600 °С, выход УНВ – 78 %

Таким образом, можно заключить, что модификация одного филамента углеродной фибры происходит практически одинаково для всех типов изделий из УМВ, что также подтверждается данными ПЭМ (рисунок 6.34).

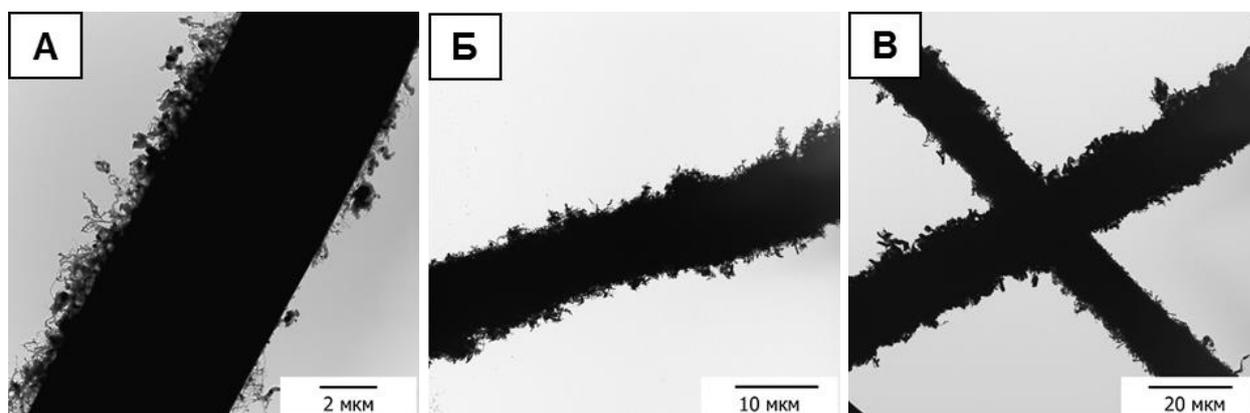


Рисунок 6.34 – Данные ПЭМ. Модифицирование различных типов углеродных волокон: (А) – фибра; (Б) – нить; (В) – ткань. 2.5 масс.%Ni, этилен, 600 °С

Анализ данных ПЭМ позволил выполнить оценку среднего диаметра активных частиц катализатора. Для случая 2.5 масс.%Ni/УМВ (вне зависимости от вида изделия из углеродного макроволокна) средний диаметр активных частиц составил 70 ± 10 нм (этилен, 600 °С).

На основании полученных результатов можно заключить, что разработанный метод позволяет эффективно проводить модифицирование различных изделий на основе углеродных макроволокон (фибры, нитей и тканей), получая при этом равномерное покрытие углеродными нановолокнами как на внешней поверхности изделия, так и в его объёме.

6.3.2. Исследование прочности закрепления углеродных нитей на поверхности макроволокон

Прочность закрепления УНВ-покрытия на поверхности МВ является одним из наиболее важных аспектов применения этих материалов в составе композитов. Прямое измерение уровня адгезии между нановолокном и подложкой по-прежнему остаётся сложной экспериментальной задачей. Известно, что для этой цели можно использовать атомно-силовую микроскопию [566, 567], однако метод АСМ является трудоёмким и даёт локальную информацию. Более простым подходом представляется использование УЗ-обработки модифицированных волокон в какой-либо дисперсной среде [56, 568]. В настоящем исследовании специально разработан метод оценки прочности закрепления УНВ в составе композитов, основанный на попеременном использовании УЗ-обработки и метода ПЭМ. Предложенный подход можно рассматривать как действенный инструмент для изучения начальной стадии роста УНВ и границы раздела между поверхностью макро- и нановолокна, в отличие от обычной процедуры, когда подготовка образца включает отделение УНВ от поверхности микрофибры [331].

6.3.2.1. Сущность предложенной методики

Методика исследования представлена на рисунке 6.35 (подробное описание дано в разделе 2.5.12). На первом этапе проводят исследование ПЭМ исходного образца УНВ/МВ, закреплённого на стандартной медной сетке. После этого сетку с образцом помещают в УЗ-ванну и подвергают воздействию ультразвука, варьируя время обработки. После обработки образец высушивают и снова исследуют методом ПЭМ. При необходимости описанную процедуру повторяют, увеличивая время УЗ-воздействия. Далее проводят сопоставительный анализ для образцов УНВ/МВ, отличающихся природой МВ и условиями получения.

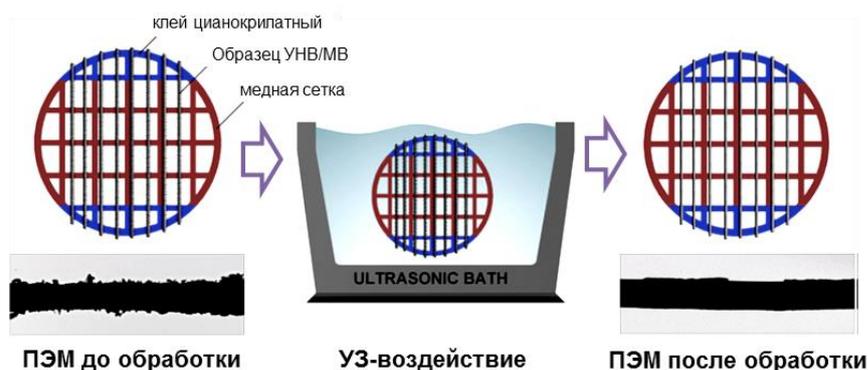


Рисунок 6.35 – Методика оценки адгезионной прочности углеродных нановолокон, закреплённых на поверхности модифицированных макроволокон

Для сравнительных исследований использовали 4 образца композитов УНВ/МВ. Основные характеристики и условия получения образцов даны в таблице 6.20. Во всех случаях образцы исходных волокон имели сравнимую длину (5-10 мм); средний диаметр МВ изменялся в интервале 5-20 мкм. Продолжительность роста УНВ настраивали таким образом, чтобы полученные образцы УНВ/МВ имели сопоставимый выход УНВ (от 36 до 50 масс.%).

Таблица 6.20 – Обозначения образцов иерархических композитов УНВ/МВ и условия их приготовления. Никель (2.5 масс.%) нанесён методом пропитки

№	Обозначение	Тип макроволокна	Характеристики макроволокон*			Условия синтеза	Выход УНВ (Y _c), масс.%
			<i>d</i> , мкм	<i>L</i> , мм	<i>W</i> _{H₂O} , мл/г		
1	УНВ/УМВ	Рубленые углеродные волокна (БВ)	5-6	5-7	0.90	600 °C C ₂ H ₄ 30 мин	40
2	УНВ/УМВ(ДХЭ)					600 °C C ₂ H ₄ Cl ₂ ** 30 мин	50
3	УНВ/БВ	Рубленые базальтовые волокна (БВ)	20	9	0.30	500 °C C ₂ H ₄ *** 15 мин	50
4	УНВ/СВ(ДХЭ)	Ткань из стекловолокна (СВ)	10	10	0.36	600°C C ₂ H ₄ Cl ₂ ** 120 мин	36

(*) *d* – средний диаметр волокна; *L* – средняя длина волокна; *W*_{H₂O} – влагоёмкость

(**) Состав реакционной смеси: C₂H₄Cl₂/H₂/Ar = 7/37/56 (об.%)

(***) Состав реакционной смеси: C₂H₄/Ar = 33/67 (об.%)

6.3.2.2. Данные СЭМ и ПЭМ для исходных композитов УНВ/МВ

На рисунке 6.36 приведены снимки СЭМ полученных композитов. Видно, что исходные МВ имеют гладкую поверхность (рисунок 6.36А), которая после модифицирования покрывается слоем из углеродных нитей (рисунок 6.36Б-Г).

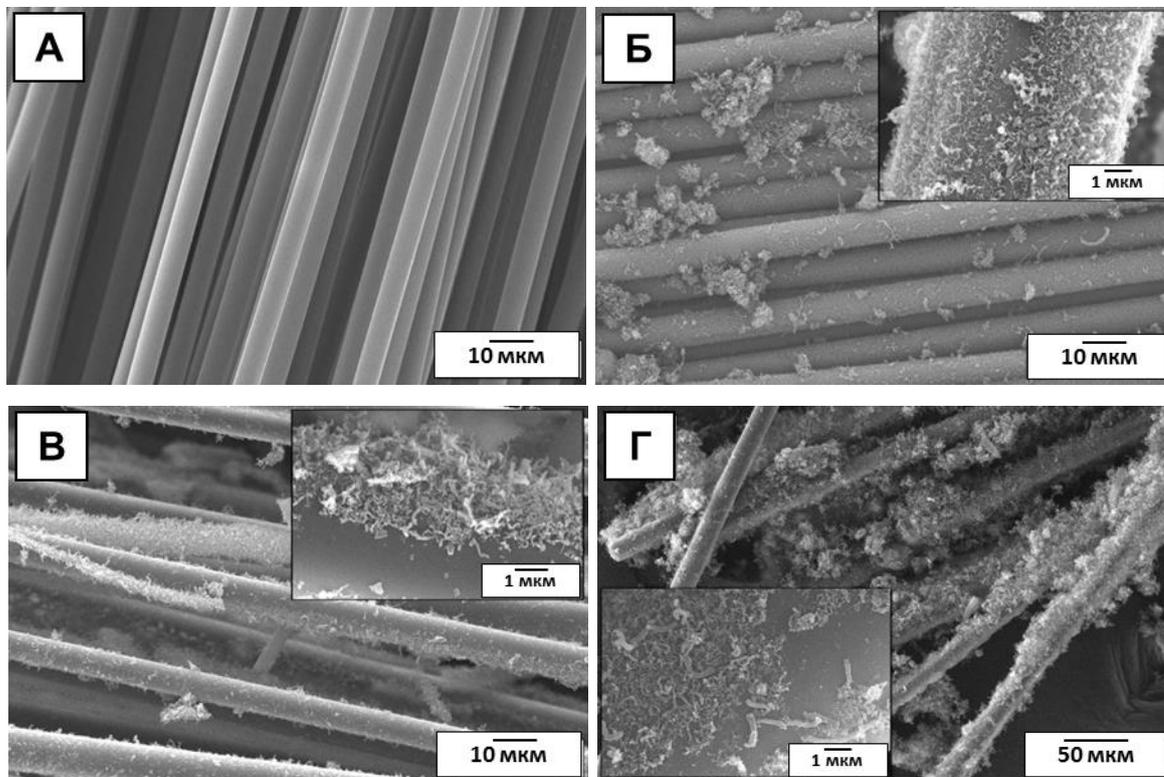


Рисунок 6.36 – Снимки СЭМ образцов: (А) – исходные углеродные макроволокна (УМВ); (Б) – УНВ/УМВ ($Y_C = 40$ масс.%); (В) – УНВ/СВ ($Y_C = 36$ масс.%); (Г) – УНВ/БВ ($Y_C = 50$ масс.%)

Метод ПЭМ позволил получить более детальную информацию о структуре композитов. На рисунке 6.37 представлены снимки ПЭМ для образцов УНВ/УМВ ($Y_C = 40$ масс.%) и УНВ/БВ ($Y_C = 50$ масс.%). Практически все отдельные макроволокна покрыты углеродными нановолокнами, причём отдельные участки содержат достаточно густой «лес» из УНВ (рисунок 6.37, снимки Б и Д). Снимки, полученные при большем увеличении, позволяют зафиксировать наличие дисперсных металлических частиц никеля, выполняющих функцию каталитических центров роста графитоподобных нитей (рисунок 6.37, снимки В и Е). Характер роста УНВ во всех случаях соответствует «головному типу», т.е. происходит с отрывом каталитических частиц от поверхности МВ [339].

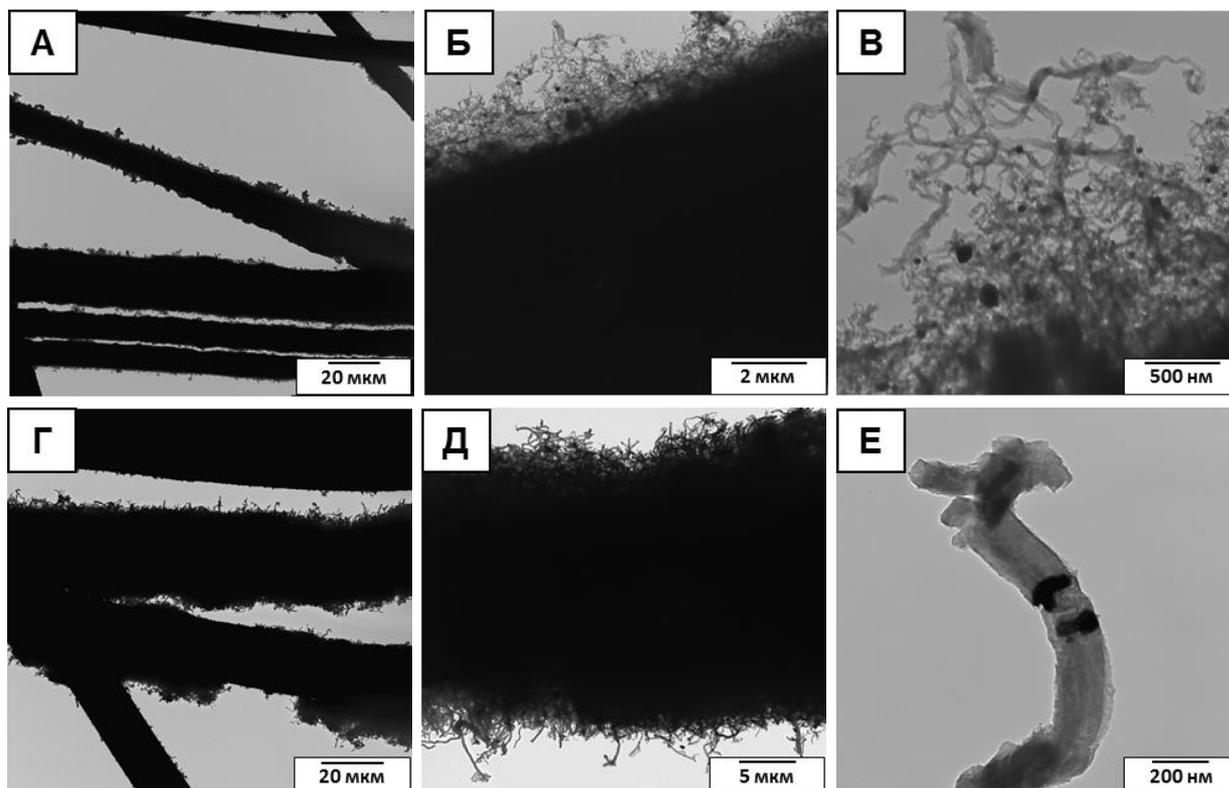


Рисунок 6.37 – Снимки ПЭМ исходных образцов иерархических композитов:
(А, Б, В) – УНВ/УМВ (40 масс.%); (Г, Д, Е) – УНВ/БВ (50 масс.%)

Различия в структуре углеродных нитей, получаемых разложением C_2H_4 и $1,2-C_2H_4Cl_2$, хорошо видны на рисунке 6.38. Использование 1,2-ДХЭ ведёт к получению УНВ с характерной перистой структурой, тогда как УНВ из этилена отличаются более высокой степенью упорядочения.

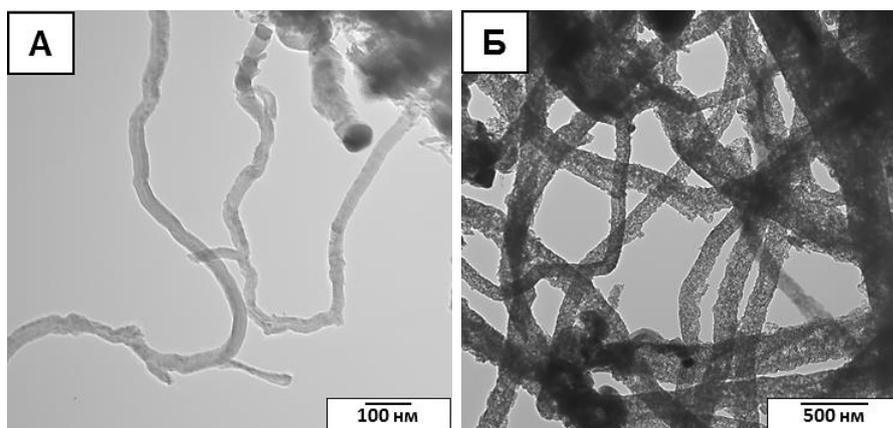


Рисунок 6.38 – Влияние природы разлагаемого предшественника на структуру УНВ в образцах: (А) – УНВ/УМВ; (Б) – УНВ/УМВ (1,2-ДХЭ). Данные ПЭМ

6.3.2.3. Анализ обработанных композитов УНВ/МВ методом ПЭМ

Исследуемые образцы иерархических материалов УНВ/МВ закрепляли на стандартных медных сетках и исследовали до и после УЗ-воздействия (35 кГц, 50 Вт, 1 мин) методом ПЭМ. Повторная УЗ-обработка проводилась в течение 5 мин. Результаты исследования, представленные на рисунке 6.39, иллюстрируют степень воздействия ультразвука на разные типы композитов.

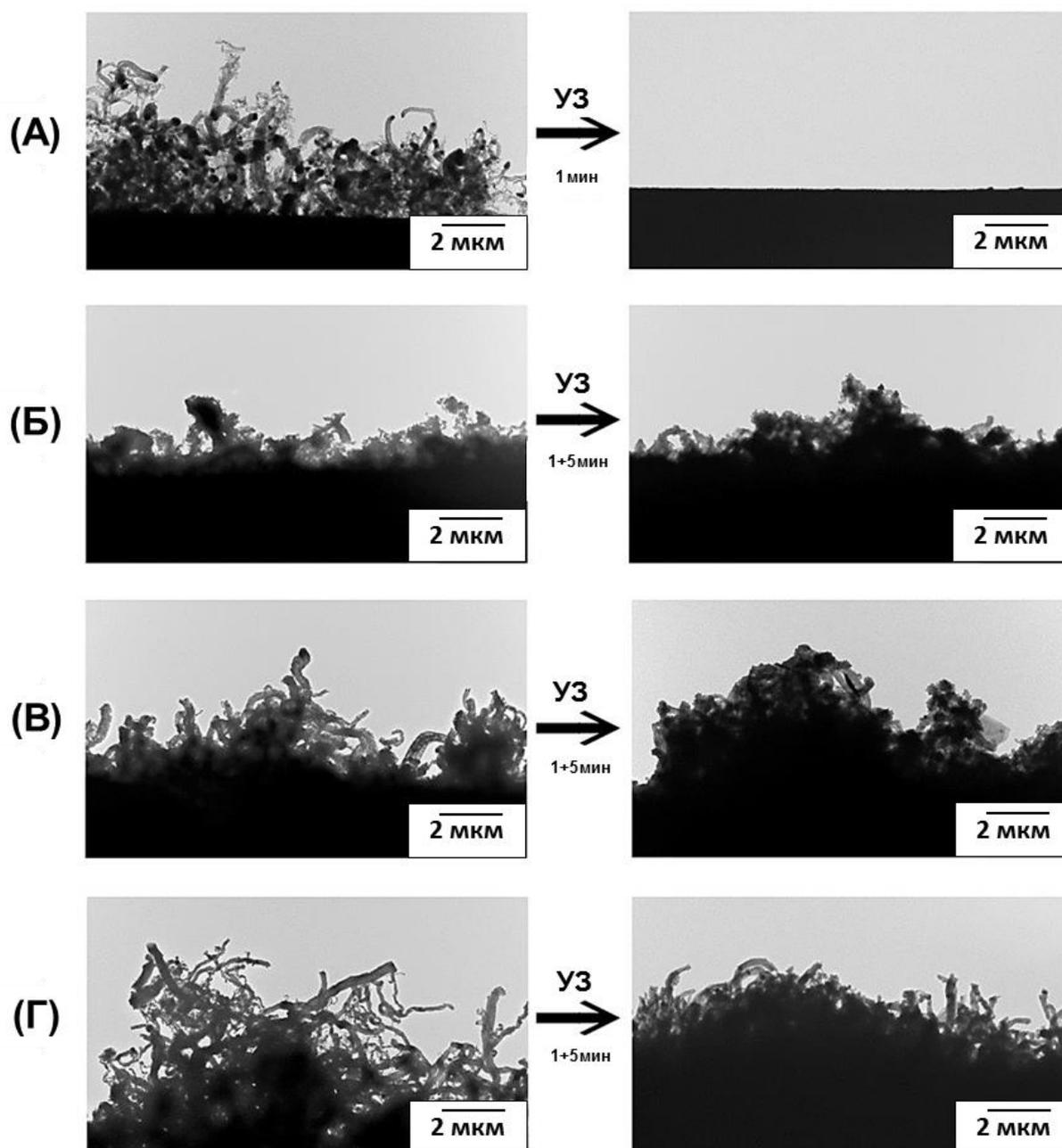


Рисунок 6.39 – Данные ПЭМ для образцов композитов УНВ/МВ до и после УЗ-обработки: (А) – УНВ/СВ; (Б), (В) – УНВ/УМВ; (Г) – УНВ/БВ.

На снимках слева и справа – один и тот же фрагмент образца

Результаты показали, что прочность закрепления слоя УНВ на поверхности МВ является максимальной для углерод-углеродной системы УНВ/УМВ, где наблюдались лишь незначительные повреждения УНВ через 5 мин после обработки ультразвуком. На втором месте по прочности стоит образец на основе базальтовых волокон – УНВ/БВ (разрушение УНВ без полного отделения слоя). И наконец, поверхность стекловолокон (СВ) хуже всего удерживает углеродные нановолокна (полное удаление слоя УНВ после 1-ой минуты УЗ-обработки).

В литературе есть примеры использования процедуры ультразвуковой обработки для исследования адгезии между микро- и нановолокнами в иерархических материалах [567]. Однако, в подобных работах оценка характера воздействия проводится методом СЭМ для единичной нити [569, 570], в то время как предложенная нами методика предполагает исследование целой группы модифицированных волокон с использованием метода ПЭМ как наиболее информативного. Разработанный способ пробоподготовки позволяет проводить исследования ПЭМ без предварительного отделения углеродных нановолокон от макроволокон, что даёт возможность детально изучать распределение УНВ на поверхности МВ, а также особенности межфазных контактов.

Для более детального изучения особенностей устройства углерод-углеродных композитов УНВ/УМВ применяли более жёсткую УЗ-обработку образца при мощности в 500 Вт (20 с). Далее методом ПЭМ ВР исследовали место контакта углеродного нановолокна с поверхностью фибры (рисунок 6.40). Как видно из снимка на рисунке 6.40, поверхность графитизированного углеродного волокна является когерентной структуре углеродной нити, выращенной на нём. Это позволяет рассматривать эпитаксиальный рост УНВ на графитоподобной поверхности углеродного волокна. Таким образом, максимальная прочность закрепления углеродных нановолокон в системе УНВ-УМВ, по-видимому, определяется высоким сродством между графитоподобными углеродными структурами.

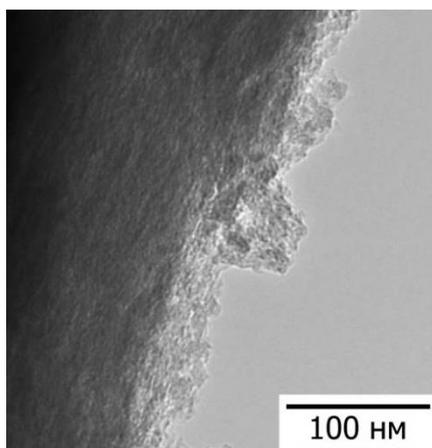


Рисунок 6.40 – Область контакта углеродного нановолокна (фрагмент) с поверхностью углеродной фибры. Образец УНВ/УМВ. Данные ПЭМ ВР

Статистический анализ снимков ПЭМ для композитов, подвергнутых УЗ-обработке, даёт возможность перейти к полуколичественной оценке доли поверхности, на которой сохраняется слой из УНВ. Анализ изображений ПЭМ с низким увеличением (рисунок 6.41) позволяет измерить протяжённость участков макроволокна, на которых имеется (L_+) либо отсутствует (L_-) покрытие из УНВ.

Измерив общую длину участков ΣL_+ (красная область на рисунке 6.41) и ΣL_- (синяя область на рисунке 6.41), можно вычислить коэффициент покрытия ε , используя простое соотношение (6.4):

$$\varepsilon = \frac{\Sigma L_+}{\Sigma L_+ + \Sigma L_-} \quad (6.4)$$

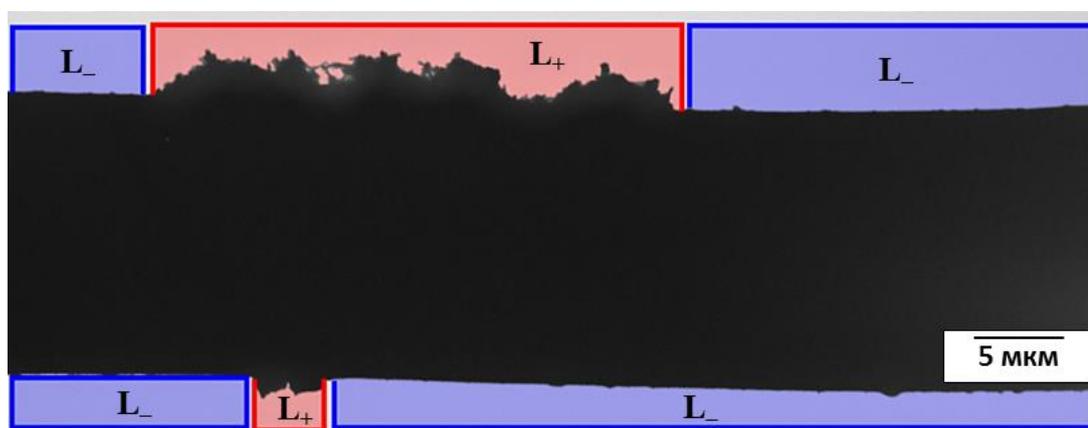


Рисунок 6.41 – Снимок ПЭМ отдельного макроволокна в составе композита УНВ/БВ, подвергнутого УЗ-обработке (35 кГц, 50 Вт, 5 мин)

Рассчитанный коэффициент покрытия ε отражает прочность закрепления нанослоя из УНВ на поверхности макроволокон. Ультразвуковая обработка, осуществляемая в одинаковых условиях для различных композитов УНВ/МВ, делает возможным проведение полуколичественного сравнения их адгезионной прочности. Значения ε , вычисленные для всех изученных образцов, сопоставлены в таблице 6.21. С целью исключить вклад изначально существовавшей неоднородности покрытия в структуре иерархического материала, необходимо исследовать те же макроволокна методом ПЭМ до и после УЗ-обработки.

Таблица 6.21 – Значения коэффициента покрытия (ε , %), рассчитанные из анализа снимков ПЭМ для различных иерархических композитов УНВ/МВ

Время УЗ-обработки, мин	Коэффициент покрытия ε , %		
	<i>УНВ/УМВ</i>	<i>УНВ/БВ</i>	<i>УНВ/СВ</i>
1	75	74	20
5	56	23	0

Таким образом, разработана методика качественной оценки прочности закрепления слоя углеродных нановолокон на поверхности макроволокна в составе иерархических композитов УНВ/МВ. Предложенный способ подготовки образца для последующей визуализации методом ПЭМ предусматривает УЗ-обработку до четырёх образцов одновременно в одинаковых условиях с использованием специально разработанного держателя. Предложенную методику можно применять для качественной и полуколичественной оценки адгезионной прочности между УНВ и поверхностью макроволокон в иерархических материалах, поскольку данное свойство является важным индикатором для выбора направления их практического использования.

Проведенные исследования показали, что относительная адгезионная прочность закрепления углеродных нановолокон в составе композитов УНВ/МВ снижается в следующем ряду:

УНВ/углеродное волокно > УНВ/базальтовое волокно > УНВ/стекловолокно.

В случае углерод-углеродных композитов графитизированная поверхность углеродной микрофибры когерентна структуре УНВ, что объясняет наибольшую прочность закрепления углеродного нанослоя, выращенного на поверхности углеродной микрофибры.

6.3.3. Отработка способа укрупнённого синтеза композитов УНВ/МВ

На следующем этапе был отработан способ получения иерархических композитов УНВ/МВ в укрупнённом количестве, которое необходимо для изготовления модифицированных образцов ПКМ и последующего проведения физико-механических испытаний. Для синтеза укрупнённых образцов УНВ/МВ использовали установку с вращающимся реактором, позволяющую проводить модифицирование макроволокон в количестве до 200 г. В качестве углеродных МВ применяли материал марки УН-М-5000; образец СВ-Б-13-4С представлял собой минеральную микрофибру (базальтовое волокно, БВ). Никелевый катализатор наносили на поверхность образцов МВ методом пропитки из водного раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Концентрация никеля в восстановленном образце изменялась в интервале 0.5-5 масс. %. Для синтеза укрупнённых образцов УНВ/МВ применяли этилен; температура процесса составляла 500-600 °С.

Основные характеристики наработанных образцов представлены в сводной таблице 6.22. Результаты показали, что подбор концентрации катализатора и регулирование продолжительности процесса позволяет получать образцы композитов УНВ/МВ с выходом углеродного нанослоя в диапазоне от 2 до 113 % и толщиной УНВ-покрытия до 10 мкм.

Следует отметить, что при небольшом времени контакта МВ с реакционной смесью (5 мин) выход УНВ не превышал 2 %, что свидетельствует о начальном этапе формирования углеродных нитей. Увеличение времени взаимодействия образца МВ с потоком этилена до 15 минут (τ , таблица 6.22) позволяет достигать выход УНВ на уровне 50 масс.% (для базальтовых волокон) и 113 масс.% (для углеродной фибры).

Таблица 6.22 – Характеристики укрупнённых образцов иерархических композитов УНВ/МВ, наработанных на установке с вращающимся реактором. Источник углерода – этилен. Загрузка образца МВ – 10 г

№	Образец	T, °C	τ , мин	Y_C , масс.%	$\delta_{УНВ}$, мкм	$S_{БЭТ}$, м ² /г
1	2.5 масс.% Ni/БВ	600	15	30	0.5 – 1	17
2	0.5 масс.% Ni/УМВ	600	10	2	-	10
3	1 масс.% Ni/УМВ		10	22	0.5 – 1	40
4	2.5 масс.% Ni/УМВ	600	5	2	-	9
			10	24	0.5 – 1	25
			15	113	~10	52
5	5 масс.% Ni/УМВ	600	10	32	1 – 2	39
6	2.5 масс.% (Ni-Cu)/БВ	500	7.5	20	0.5 – 1	37
			15	50	> 1	46

Y_C – выход УНВ; τ – продолжительность процесса; $\delta_{УНВ}$ – толщина слоя УНВ

Согласно данным СЭМ, приведённым на рисунке 6.42, при среднем выходе Y_C (до 30 масс.%) макроволокон покрыты неплотным слоем углеродных нановолокон, тогда как при более высоких значениях Y_C (40 – 100 масс.%) на поверхности МВ формируется достаточно однородный слой УНВ толщиной до 10 мкм. Сравнение данных СЭМ показывает (рисунок 6.43), что в случае модифицирования базальтовых макроволокон (композит УНВ/БВ) слой углеродных нановолокон распределяется по поверхности фибры не так равномерно, как это наблюдается для модифицированного углеродного макроволокна со схожим выходом УНВ (рисунок 6.42).

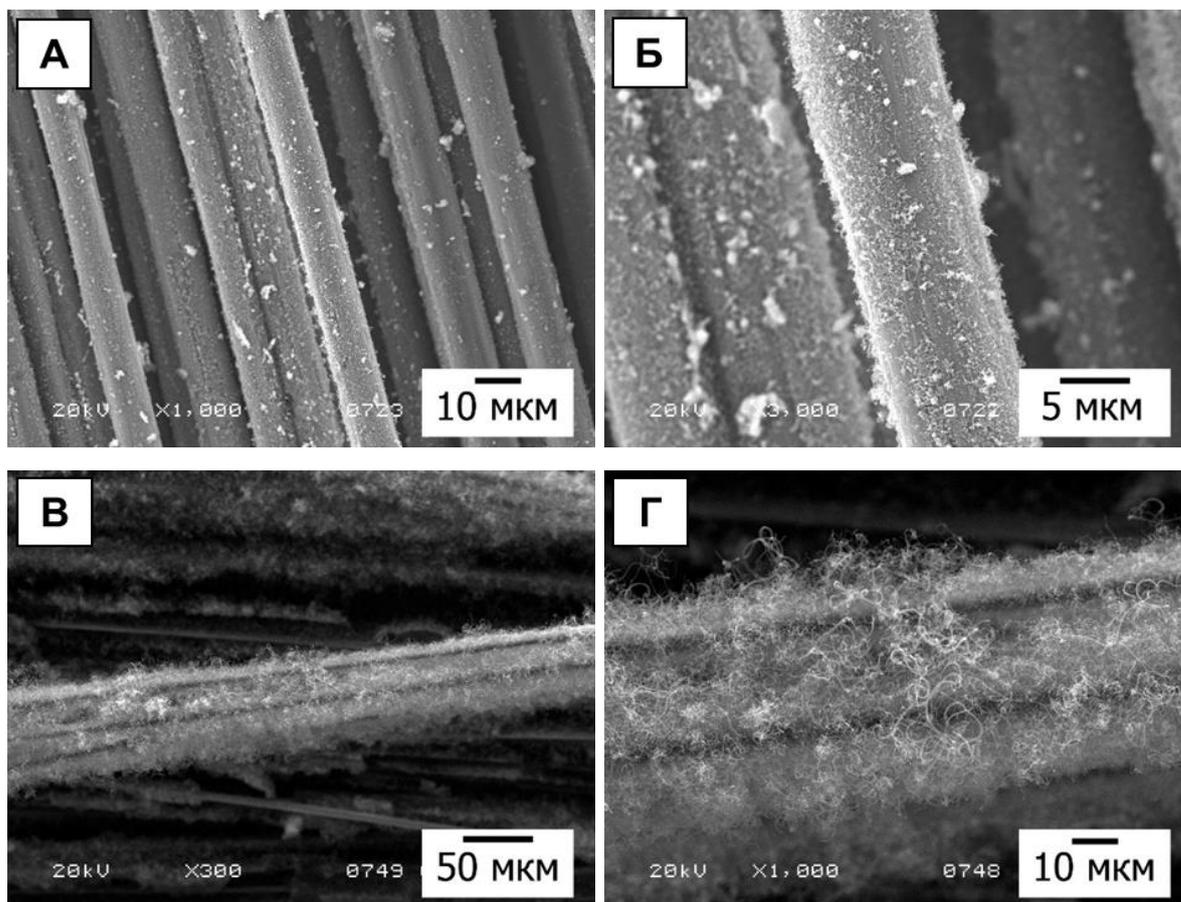


Рисунок 6.42 – Снимки СЭМ иерархических композитов
2.5 масс.% Ni/УНВ/УМВ: (А), (Б) – $Y_C = 22$ масс.%; (В), (Г) – $Y_C = 113$ масс.%.
Образцы получены на установке с вращающимся реактором.

Каталитический пиролиз C_2H_4 , $T = 600$ °С

Необходимо отметить, что удельная поверхность укрупнённых образцов углерод-углеродных и углерод-минеральных композитов возрастает на 1-2 порядка (таблица 6.22), по сравнению с показателями для исходной микрофибры. Следует ожидать, что более развитая контактная поверхность армирующей микрофибры должна положительным образом влиять на характер её дальнейшего адгезионного взаимодействия с полимерной матрицей в составе полимерного композиционного материала.

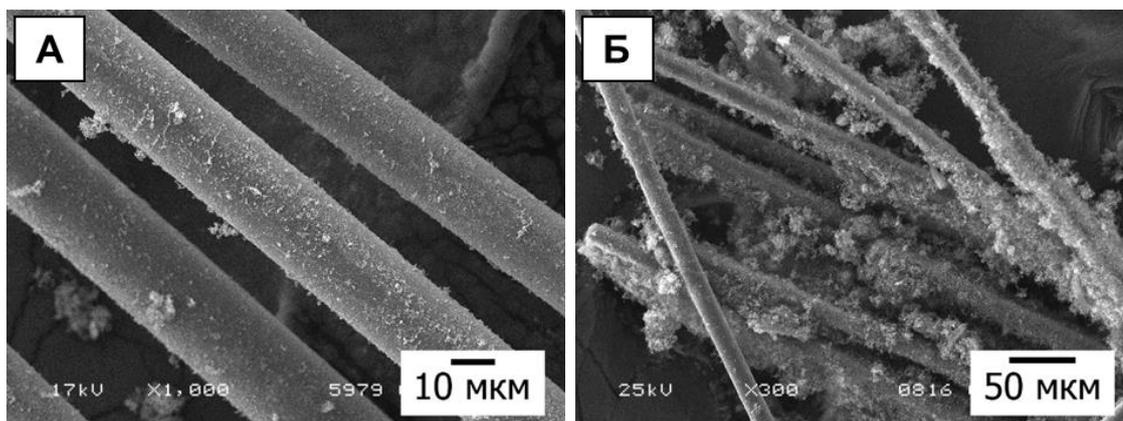


Рисунок 6.43 – Снимки СЭМ углерод-минерального композита УНВ/БВ с различным выходом УНВ: (А) – 20 масс.%; (Б) – 50 масс.%. Образцы получены на установке с вращающимся реактором. Каталитический пиролиз C_2H_4 , $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$

Из полученных результатов следует вывод, что предложенная методика наномодифицирования макроволокон применима для получения укрупнённых партий иерархических композитов УНВ/МВ (до 200 г), характеризующихся равномерным распределением УНВ по поверхности исходной фибры.

6.3.4. Модифицирование полимерных материалов с использованием иерархических композитов УНВ/МВ

Укрупнённые образцы иерархических композитов УНВ/МВ далее передавались в лабораторию материаловедения (ИПНГ СО РАН, г. Якутск) для изготовления полимерных композиционных материалов и проведения комплекса физико-механических испытаний. Необходимо подчеркнуть, что все процедуры по изготовлению и исследованию физико-механических свойств образцов ПКМ проводились в полном соответствии с методиками ГОСТ (см. раздел 2.6), что выгодно отличает данную работу от подобных исследований, в которых тестирование образцов композитов проводилось в микро-количестве на несертифицированном оборудовании [571, 572].

6.3.4.1. Модифицирование полиэтилена (ПЭ)

Как уже упоминалось, введение армирующей микрофибры в состав полимеров приводит к повышению механической прочности, трещиностойкости и ударной вязкости композитов. Существенное ограничение армирующего ресурса

обычно связано с недостаточной адгезией на границе «волокно-полимер», что обусловлено относительной гладкостью микрофибры. Указанная проблема может быть решена модифицированием поверхности путём «привития» к ней слоя из углеродных наноструктур [282, 331, 332, 561].

В работе изготовили серию модифицированных образцов полимерных композитов на основе ПЭ. В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен трубного назначения (марка ПЭ80Б), а также ПЭ с индексом 100 различных производителей (марки LH4100BL, ПЭ2НТ11-9, Н1000РС и РЕ6949С). В состав ПКМ вводили по отдельности образцы УНВ, исходную микрофибру (УМВ или БВ), а также иерархические композиты УНВ/УМВ и УНВ/БВ.

Модифицирование ПЭ80Б введением УНВ/УМВ

Результаты испытаний образцов ПКМ приведены в таблице 6.23.

Таблица 6.23 – Результаты физико-механических испытаний ПКМ на основе трубного полиэтилена ПЭ80Б. Содержание добавки – 10 масс.%

№	Образец композита	Y_c , масс.%	σ_T , МПа	ϵ_T , %	ϵ_p , %	E, МПа
1	ПЭ80Б (без наполнителя)	-	21.2	7.0	695	709
2	ПЭ80Б + 10 масс.% УМВ	-	23.8	3.5	6	1499
3	ПЭ80Б + 10 масс.% УМВ + 1 масс.% УНВ	-	25.8	4.5	19	1626
4	ПЭ80Б + 10 масс.% УНВ/УМВ-0.5	31	22.3	6.9	43	883
5	ПЭ80Б + 10 масс.% УНВ/УМВ-1	22	23.2	5.2	95	1341
6	ПЭ80Б + 10 масс.% УНВ/УМВ-2.5	24	26.3	6.5	164	1323
7	ПЭ80Б + 10 масс.% УНВ/УМВ-5	32	22.2	6.8	279	1105
8	ПЭ80Б + 10 масс.% УНВ/УМВ-2.5(1)	113	23.8	6.4	62	983

Y_c – выход УНВ; σ_T – прочность при пределе текучести; ϵ_T – удлинение при пределе текучести; ϵ_p – удлинение при разрыве; E – модуль упругости.

Относительная погрешность измерения всех величин не превышает 5%.

Видно, что введение немодифицированной углеродной фибры (УМВ) в полимерную матрицу приводит к получению жёсткого композита с высокими значениями σ_T и модуля упругости (таблица 6.23). Однако при этом драматически снижаются деформационные характеристики полимера (ε_T и ε_p). Применение в качестве армирующего компонента механической смеси УНВ и макроволокон обеспечивает дополнительное повышение прочности при пределе текучести полиэтилена до 25.8 МПа (таблица 6.23). И наконец, использование углерод-углеродных материалов УНВ/УМВ не только позволяет повысить прочность композита (до 26.3 МПа), но также получить материал с улучшенными параметрами эластичности (удлинение при разрыве возрастает от 43 до 279 %). Применение в качестве армирующего агента модифицированной фибры УНВ/УМВ позволило заметно повысить прочность композита (σ_T), что особенно важно для трубных материалов. Оптимальным сочетанием физико-механических и деформационных свойств характеризуются композиты, содержащие 10 масс.% модифицированной фибры УНВ/УМВ-2.5 (где индекс «2.5» соответствует содержанию катализатора в масс.%). Для этих образцов проводили сопоставительный анализ структуры (в сравнении с композитом, содержащим исходную фибру УМВ). Соответствующие снимки СЭМ низкотемпературных сколов образцов приведены на рисунке 6.44.

Сравнение результатов СЭМ показывает, что для полимеров, армированных добавлением УМВ, граница раздела между фиброй и полимером характеризуется чередованием участков с плотным и неплотным прилеганием матрицы к волокну (рисунок 6.44А). В случае использования иерархических композитов УНВ/МВ наблюдается смена механизма взаимодействия «полимер-волокно»: между наполнителем и полимером появляются характерные нитевидные «сцепки», хорошо заметные на рисунке 6.44Г. Появление таких сцепок, по всей вероятности, приводит к усилению адгезионного взаимодействия на границе раздела «фибра-матрица», что может объяснять наблюдаемое повышение механических характеристик композита (возрастание σ_T и E на 23 и 34%, соответственно) при условии сохранения деформационных свойств на приемлемом уровне.

Сравнение с литературой показывает, что системы «УНВ/полимерная матрица» и «модифицированные УМВ/полимерная матрица» имеют близкие физико-механические свойства [283, 571, 573].

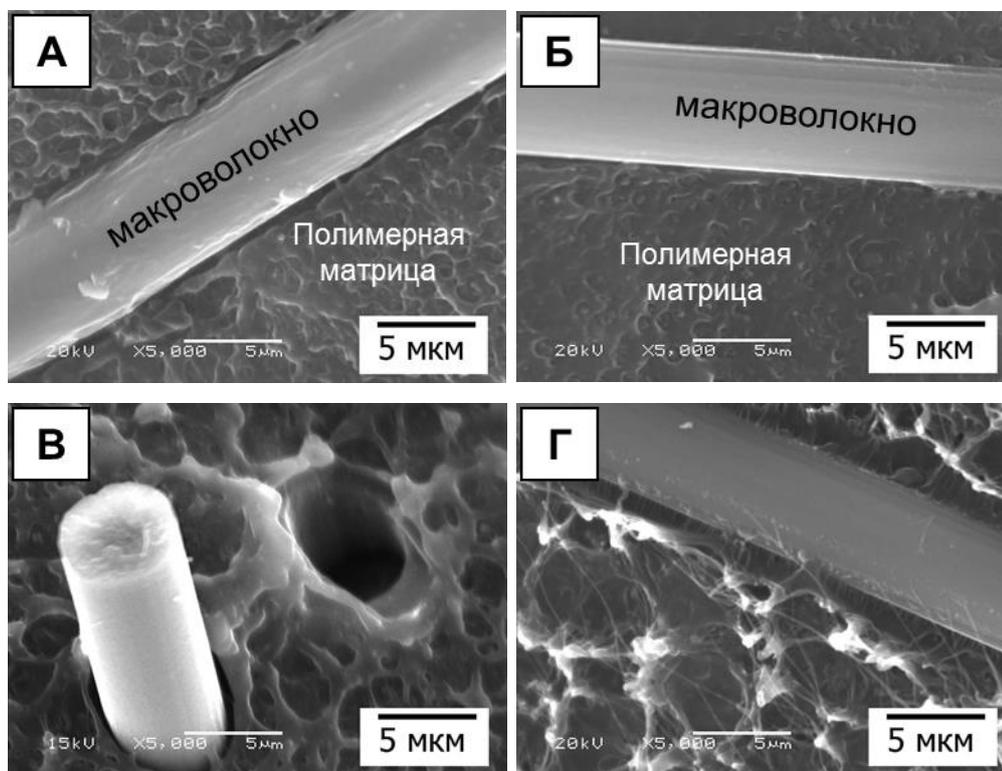


Рисунок 6.44 – Снимки СЭМ образцов ПКМ на основе ПЭ80Б, содержащих 10 масс. % исходного (А, Б) и модифицированного (В, Г) углеродного волокна УКН-М. Пробоподготовка произведена методом низкотемпературного скола

Таким образом, результаты показали, что введение углерод-углеродных иерархических материалов в полимерную матрицу позволяет заметно улучшать их прочность при сохранении приемлемой эластичности. Описанный эффект достигается за счёт образования дополнительных связей «волокно – полиэтилен», что свидетельствует о более сильном адгезионном взаимодействии армирующего наполнителя и полимерной матрицы.

Модифицирование ПЭ с индексом 100 введением УНВ/УМВ

Аналогичные результаты получены при введении композитов УНВ/УМВ в состав ПЭ-100 четырёх различных марок. Количество добавки, как и в предыдущем случае, составляло 10 масс.% (при меньшем содержании модификатора не удаётся достичь его равномерного распределения в структуре

полимера). Результаты проведённых физико-механических испытаний представлены в сводной таблице 6.24.

Таблица 6.24 – Физико-механические характеристики различных марок ПЭ100 и дисперсно-армированных композитов на их основе (10 масс.% наполнителя)

Образец	σ_T, МПа	ϵ_p, %	E, МПа
LN4100BL (без наполнителя)	19.6	745	813
+ УМВ	22.0	419	1654
+ 2.5%Ni/УНВ/УМВ	24.8	75	1163
ПЭ2НТ11-9 (без наполнителя)	21.2	727	460
+ УМВ	24.2	295	1675
+ 2.5%Ni/УНВ/УМВ	28.7	19	1567
Н1000РС (без наполнителя)	25.8	827	745
+ УМВ	24.1	305	1783
+ 2.5%Ni/УНВ/УМВ	26.5	95	1785
РЕ6949С (без наполнителя)	18.7	1067	134
+ УМВ	16.9	725	697
+ 2.5%Ni/УНВ/УМВ	29.9	14	1567

σ_T – прочность при пределе текучести; E – модуль упругости; ϵ_p – удлинение при разрыве. Относительная погрешность измерения всех величин не превышает 5%.

Из результатов следует, что свойства композитов на основе ПЭ-100 существенно зависят от марки полиэтилена. В общем случае видно, что введение углеродной фибры в состав полиэтилена приводит к увеличению прочности материала при пределе текучести в среднем на 40% (до 60% для марки РЕ6949С), что заметно превышает значения, полученные при использовании исходного волокна. Модуль упругости всех изученных композитов возрастает в 2-11 раз, по сравнению с чистым полиэтиленом, однако, при этом также отмечается резкое ухудшение эластичности (удлинение при разрыве, ϵ_p), что характерно для всех

дисперсно-армированных композитов и, как правило, компенсируется их повышенной прочностью [574].

Различный характер воздействия композитов УНВ/УМВ на прочность модифицированного ПЭ объясняется различиями в степени кристалличности и вязкости для ПЭ разных марок. Установлено, что в случае модифицированного образца с наиболее высокими значениями модуля упругости и прочности при пределе текучести (марка PE6949C, таблица 6.23) полимерная матрица характеризуется наименьшей степенью кристалличности (43%) вследствие более высокой разветвлённости молекулярной цепи. Вероятно, при введении модифицированных волокон в состав данного полимера возникает дополнительное взаимодействие между боковыми цепями полимера и углеродными нитями, выступающими в роли центров кристаллизации. Подобный эффект наблюдался при армировании полиэтилена с разветвлённой молекулярной цепью углеродными нанотрубками [575]. Как известно, формирование композита с более высокой степенью кристалличности приводит к росту прочности [576].

Наиболее показательные снимки изготовленных образцов ПКМ представлены на рисунке 6.45. Здесь также можно наблюдать упомянутые различия в характере взаимодействия полимерной матрицы с армирующей добавкой УМВ и УНВ/УМВ.

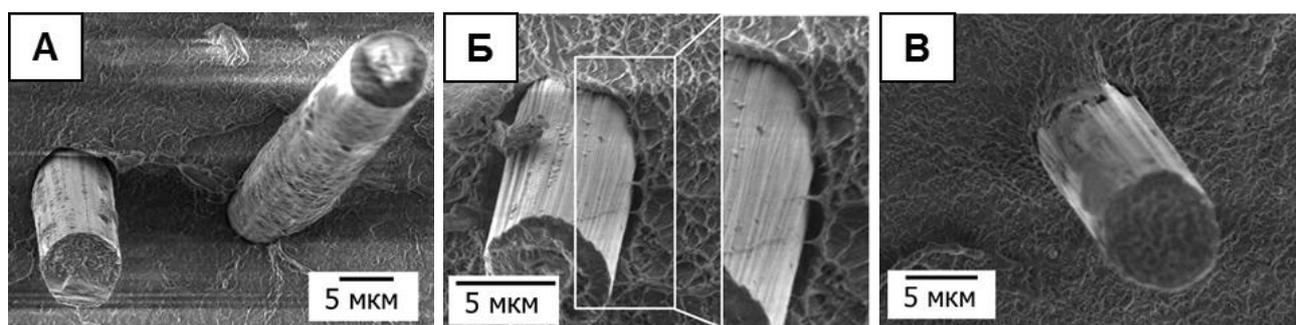


Рисунок 6.45 – Микрофотографии образцов композитов на основе полиэтилена марки PE6949C, содержащего: (А) – УМВ;
 (Б) – 2.5%Ni/УНВ/УМВ (выход УНВ – 1 масс.%);
 (В) – 2.5%Ni/УНВ/УМВ (выход УНВ – 10 масс.%).

Из рисунка 6.45 следует, что в образцах, содержащих исходные углеродные волокна, встречаются участки с неплотным прилеганием полимера к армирующим волокнам (рисунок 6.45А). В то же время, между иерархическими композитами УНВ/УМВ и полимером образуются дополнительные нитеобразные сцепки (рисунок 6.45Б), либо поверхность модифицированного волокна покрывается более плотно прилегающим полимером (рисунок 6.45В). Реализация наблюдаемого взаимодействия, по-видимому, лежит в основе причины увеличения прочности полимерных композитов, модифицированных введением иерархических материалов УНВ/УМВ.

Таким образом, в результате физико-механических испытаний показано, что разработанный метод наномодифицирования углеродной фибры позволяет получать композиты на основе полиэтилена различных марок с улучшенными физико-механическими характеристиками (прирост прочности при пределе текучести от 10 до 70 %, по сравнению с использованием исходной фибры). Полученный эффект многократно превосходит значения, получаемые при армировании полиэтилена ПЭ-80 дисперсными углеродными нановолокнами различной морфологии (Раздел 6.2.4).

Модифицирование ПЭ введением УНВ/БВ

Модифицированные базальтовые волокна (2.5%Ni/УНВ/БВ) также были испытаны в составе трубного полиэтилена с индексом 100. В таблице 6.25 представлены результаты исследования физико-механических характеристик изготовленных полиэтиленовых композитов, содержащих исходные базальтовые волокна (БВ) и углерод-минеральный иерархический материал 2.5%Ni/УНВ/БВ. Анализ полученных данных показывает, что прочность базальтопластиков (σ_T) остаётся на уровне исходного полиэтилена (21.2 – 21.8 МПа). Образцы ПКМ характеризуются повышенной жёсткостью вследствие возрастания модуля упругости (до 2.8 раз). На основании представленных данных можно прийти к заключению, что модифицирование БВ не приводит к существенным улучшениям характеристик полимерных композитов, по сравнению с использованием исходных базальтовых волокон.

Таблица 6.25 – Физико-механические характеристики образцов ПКМ на основе полиэтилена марки ПЭ2НТ11

№	Наполнитель	X, масс.%	Y _C , масс.%	σ _T , МПа	E, МПа	ε _p , %
1	-	-	-	21.2	460	727
2	БВ	5	-	22.3	1178	312
3	2.5%Ni/УНВ/БВ		20	21.6	1194	277
4			30	21.4	1129	311
5	БВ	10	-	21.8	1313	199
6	2.5%Ni/УНВ/БВ		20	21.5	1179	94
7			30	21.0	1150	434

σ_T – прочность при пределе текучести; E – модуль упругости; ε_p – удлинение при разрыве; X – содержание наполнителя; Y_C – выход УНВ. Относительная погрешность измерения всех величин не превышает 5%.

Исследование полученных образцов ПКМ методом СЭМ показало, что полимерная матрица весьма плотно прилегает к поверхности модифицированного базальтового волокна (рисунок 6.46). На снимках также видно, что структура матрицы полиэтилена в значительной степени модифицирована.

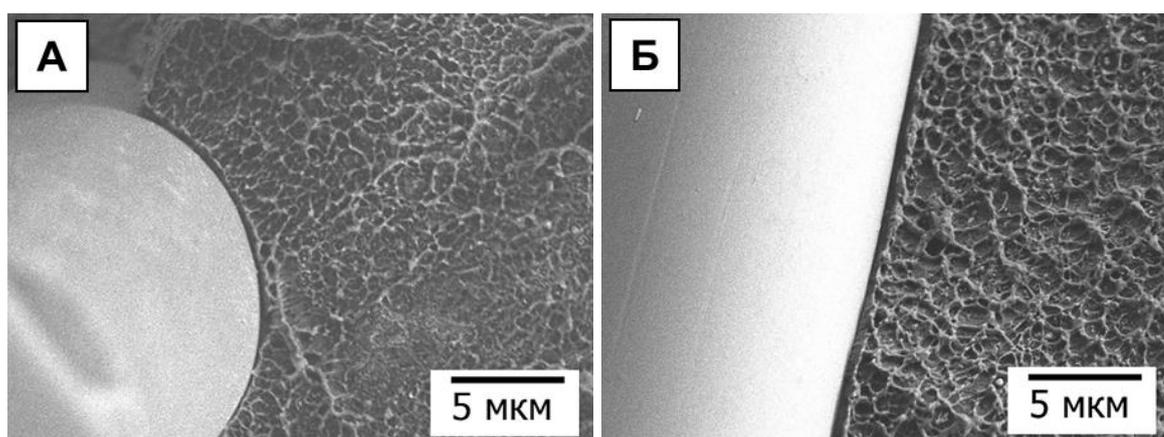


Рисунок 6.46 – Микрофотографии СЭМ композитных материалов на основе полиэтилена марки ПЭ2НТ11 (x5000) и 2.5%Ni/УНВ/БВ, с различным выходом УНВ: (А) – 30 масс.%; (Б) – 20 масс.%

Как показано в Разделе 6.3.2, наноструктурированный углеродный слой более прочно связан с поверхностью углеродного волокна, нежели чем минерального. Вероятно, при создании композитов с углерод-углеродными материалами слой углеродных нановолокон остаётся закреплённым на поверхности макроволокна, обеспечивая тем самым более прочное адгезионное взаимодействие и улучшенную передачу напряжений от матрицы к волокну. Как следствие, это приводит к существенному возрастанию прочности полимерного изделия. В случае углерод-минеральных материалов, по-видимому, происходит частичное или полное отслоение углеродных наноструктур, что не позволяет достигать в конечном итоге таких же физико-механических характеристик, как при использовании углерод-углеродных армирующих материалов. Таким образом, углерод-углеродные иерархические материалы представляются наиболее перспективными компонентами при создании прочных и долговечных композиционных материалов на основе трубного полиэтилена.

6.3.4.2. Армирование политетрафторэтилена добавкой УНВ/МВ

Известно, что эффекты от введения одних и тех же армирующих добавок могут сильно различаться для матриц разного химического состава. При этом также меняется и оптимальное количество наполнителя. В частности, для композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) оптимальное количество добавляемых углеродных волокон составляет 0.1–5 %, что ниже, чем для композитов на основе полиэтилена [577, 578]. В то же время, в промышленных фторопластах содержание наполнителя достигает 20–30 масс. % [579]. В данной работе изготовлены композиты ПТФЭ с содержанием модифицирующей добавки в количестве 1-5 масс. %.

Результаты физико-механических и трибологических испытаний изготовленных композитов представлены в сводной таблице 6.26.

Таблица 6.26 – Физико-механические характеристики ПТФЭ и композитов на его основе

Наполнитель	X, масс. %	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа	I, мг/ч	f, МПа
-	-	19.3	300	460	97.5	0.24
УМВ	1	16.2	268	509	3.1	0.14
	2	17.7	269	603	2.5	0.16
	3	24.4	293	809	0.5	0.18
	5	21.3	271	1052	0.5	0.18
2.5%Ni/УНВ/УМВ*	1	20.8	271	567	2.6	0.16
	2	21.6	284	628	1.4	0.18
	3	21.7	294	745	0.7	0.18
	5	21.9	294	854	0.6	0.18

σ_p – предел прочности при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; E – модуль упругости; I – скорость изнашивания; f – коэффициент трения; X – содержание наполнителя. *выход УНВ – 1 масс. %.

Относительная погрешность измерения всех величин не превышает 5%.

В общем случае, для композитов ПТФЭ наблюдается повышение модуля упругости и прочности с ростом количества наполнителя. Также происходит улучшение износостойкости материала (снижение скорости изнашивания, I) и уменьшение коэффициента трения (f). В то же время, из таблицы 6.26 следует, что модифицирование материала на основе ПТФЭ введением обычных углеродных макроволокон (УМВ) не оказывает значительного влияния на комплекс его эксплуатационных характеристик.

Исследование образцов ПКМ методом СЭМ показало, что структура полимера заметно изменяется при введении модифицированных углеродных волокон (рисунок 6.47В). Тем не менее, существенной разницы по сравнению с композитом на основе исходных углеродных волокон не наблюдается. Из микроснимков также следует, что углеродные волокна (рисунок 6.47Б,В) расположены в полимерной матрице преимущественно в одном направлении.

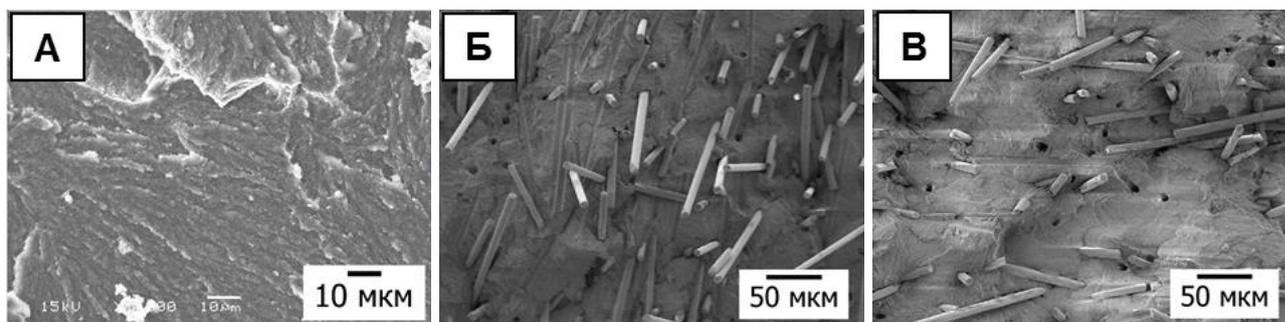


Рисунок 6.47 – Микрофотографии СЭМ структуры полимерных композитов:

(А) – ПТФЭ; (Б) – ПТФЭ+УМВ; (В) – ПТФЭ+2.5%Ni/УНВ/УМВ

В настоящее время существует достаточно широкий ассортимент антифрикционных полимерных материалов на основе углеродных наполнителей, применяемых в промышленности (Ф4К20, флувис-20, флубон-20). Однако количество наполнителя в составе таких материалов достигает 20-30 масс. %. Кроме того, промышленные полимерные композиты на основе ПТФЭ и УМВ, несмотря на высокую износостойкость ($0.1 - 0.3 \cdot 10^{-6}$ кг/ч), имеют недостаточную прочность и эластичность (15-25 МПа и 120-130 %, соответственно), что снижает их долговечность [580]. Таким образом, использование иерархических материалов УНВ/УМВ для армирования ПТФЭ позволяет получить полимерный композит антифрикционного назначения с комплексом эксплуатационных характеристик, сравнимых с производимыми в настоящий момент ПКМ, при значительном снижении количества вводимого наполнителя (почти в 10 раз).

6.3.4.3. Модифицирование резин

Разработанные композиты УНВ/УМВ были испытаны в модифицировании бутадиен-нитрильных каучуков (марки БНКС-18АН). Испытания показали, что введение углерод-углеродных добавок также способствует заметному улучшению физико-механических характеристик модифицированных резин. Например, при введении от 2.5-5 масс. % УНВ/УМВ в состав каучука наблюдается резкое увеличение износостойкости композитов в три раза (рисунок 6.48).

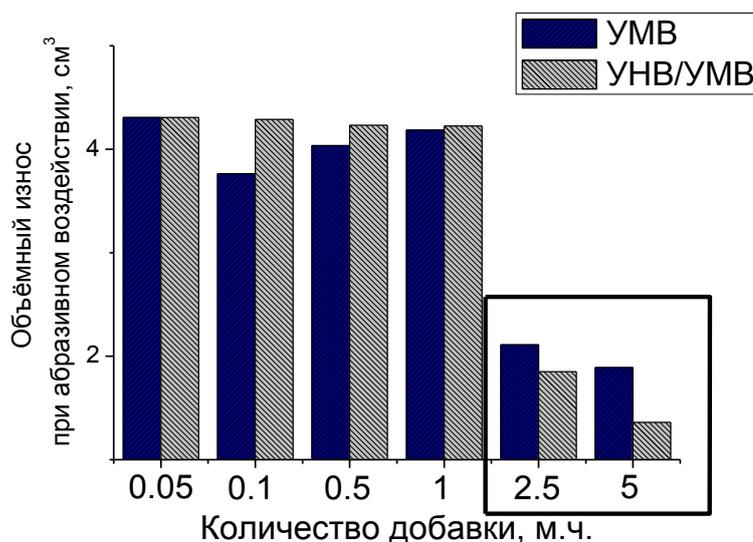


Рисунок 6.48 – Влияние добавок УМВ и УНВ/УМВ на износостойкость бутадиен-нитрильных резин при абразивном воздействии [581]

Кроме того, при термическом старении данных образцов на воздухе наблюдалось увеличение относительного удлинения (на 15%) и прочности при разрыве, по сравнению со значениями для исходной резины. Подобный эффект также может быть объяснён улучшением адгезии между матрицей полимера БНКС-18АН и наномодифицированной поверхностью углеродного волокна. Исследования межфазовой границы «наполнитель – эластомерная матрица» методом СЭМ показали, что полимерная матрица образует чётко выраженные «сцепки» с поверхностью модифицированной фибры и очень плотно её облегает, что говорит об улучшенной адгезии на границе раздела фаз (рисунок 6.49).

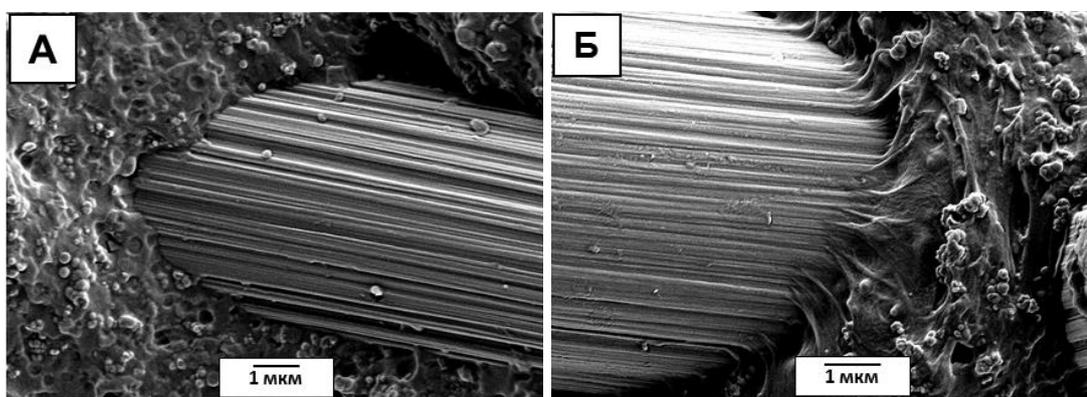


Рисунок 6.49 – Снимки СЭМ образцов бутадиен-нитрильной резины марки БНКС-18АН с добавками: (А) – немодифицированного углеродного макроволокна (УМВ); (Б) – иерархического композита 0.5%Ni/УНВ/УМВ

Усиленная прочность взаимодействия армирующего компонента и эластомерной матрицы приводит к значительному повышению износостойкости таких композитов, по сравнению материалами, армированными традиционной углеродной фиброй. Разработанные композиционные материалы могут найти своё применение для эксплуатации в экстремальных условиях при повышенных изнашивающих нагрузках.

6.3.5. Заключение

Предложена методика модифицирования углеродных макроволокон, применимая для обработки различных изделий из МВ, используемых на практике в качестве армирующих компонентов в составе полимерных материалов и бетонов. Количество углеродных нановолокон на поверхности МВ легко регулируется загрузкой катализатора и временем контакта (продолжительностью обработки в потоке углеводорода). Как и в случае синтеза УНВ на дисперсных катализаторах, морфологию наноразмерных углеродных нитей, выращиваемых на поверхности макроволокна, можно регулировать, задавая состав катализатора, тип углеводородного предшественника и температуру его разложения. Показано, что в зависимости от условий проведения процесса зауглероживания поверхности МВ реализуется 2 типа роста УНВ: «корневой» (инертная атмосфера, метан) и «головной» (остальные углеводороды).

Результаты испытаний показали, что поверхностно-модифицированное углеродное волокно обеспечивает полиэтиленовым композитам существенное повышение прочностных характеристик, а также позволяет сохранить деформационные свойства на достаточном уровне (по сравнению с композитами, содержащими немодифицированные углеродные волокна). Нановолокна обеспечивают образование мостиковых связей между углеволокном и полимерной матрицей, за счёт чего существенно повышаются физико-механические характеристики полимера. Метод модифицирования микрофибры, основанный на каталитическом разложении (хлор)углеводородов по механизму карбидного цикла, позволяет в широких пределах варьировать морфологию и текстурные свойства получаемых углеродных нитей.

На основании результатов, полученных при исследовании синтезированных иерархических композитов УНВ/МВ в модифицировании полимерных композиционных материалов, можно сделать вывод о том, что их введение, вне зависимости от типа используемого полимера, позволяет улучшать адгезионное взаимодействие между армирующим волокном и полимерной матрицей. В то же время, степень изменения физико-механических характеристик во многом определяется свойствами полимерного материала. Следует подчеркнуть, что все физико-механические испытания изготовленных полимерных композитов проводились в строгом соответствии с нормами ГОСТ.

В целом, полученные результаты позволяют рекомендовать применение разработанных полимерных композитов в механизмах, подверженных высокой степени истирания, для изготовления уплотнений, подшипников скольжения, и других деталей для обеспечения повышенной износостойкости и ударопрочности, стойкости к агрессивным средам и устойчивости к коррозии. Разработанные иерархические композиты УНВ/МВ также можно рекомендовать для упрочнения трубных марок полиэтилена с целью повышения эксплуатационной надёжности трубопроводов в экстремальных условиях крайнего Севера.

Результаты, представленные в разделе 6.3, опубликованы в совместных статьях [204, 358, 392, 582, 583, 584], а также запатентованы [577].

6.4. Выводы

Подводя итоги проведённому исследованию, можно заключить следующее:

1. Разработаны основы технологии получения углеродных нановолокон заданной морфологии в укрупнённом количестве (1 кг) с использованием вращающегося реактора. Отработаны условия получения структурированных (коаксиально-конические и стопчатые) и дефектных (перистые) углеродных нановолокон с использованием никелевых и никель-медных катализаторов и доступного углеводородного сырья C_1 - C_4 .
2. Отработаны варианты предварительной подготовки УНВ для использования в качестве модифицирующего компонента в строительных и смазочных

материалах. Показано, что в условиях ультразвуковой обработки углеродные нановолокна способны образовывать устойчивые водные суспензии с концентрацией ~0.8 г/л (для нитей со стопчатой морфологией). Удаление каталитических частиц методом кислотной отмывки позволяет повышать суспендируемость углеродного материала до 1.5 раз.

3. Показано, что введение УНВ в состав цементного камня (ПЦ400Д20) в количестве 0.05 масс.% обеспечивает увеличение прочности на сжатие от 18 до 37%, в зависимости от морфологии УНВ. Модифицирование бетона (М350) углеродными нановолокнами «перистой» морфологии в количестве 0.015 масс.% оказывает влияние на динамику набора прочности (+30% на 1-7 сутки) за счёт ускорения процесса гидратации цемента.

4. Проведены триботехнические испытания в режиме трения «сталь-сталь» индустриального масла И20А, модифицированного добавкой УНВ в количестве 0.01 масс.% с различными текстурными свойствами. Показано, что дефектные углеродные нити с высокой удельной поверхностью (300-370 м²/г) обладают наилучшими противоизносными характеристиками, обеспечивая эффективное формирование защитного слоя.

5. Разработан каталитический метод модифицирования поверхности углеродных и минеральных макроволокон, позволяющий получать гибридные материалы УНВ/МВ с регулируемым выходом УНВ, структурой и толщиной наноструктурированного слоя. Показана применимость метода для модифицирования различных изделий на основе углеродных и минеральных макроволокон (фибра, жгут, ткань). Разработана методика сравнительной оценки прочности закрепления УНВ на поверхности МВ и найдено, что прочность уменьшается в ряду *углеродное волокно* >> *базальтовое волокно* ≥ *кремнезёмная ткань*, что объясняется максимальным сродством УНВ по отношению ко графитизированным углеродным волокнам.

6. С использованием укрупнённых образцов УНВ/МВ изготовлена серия модифицированных полимерных композитов на основе полиэтилена, политетрафторэтилена и бутадиен-нитрильного каучука. Результаты физико-

механических и триботехнических испытаний показали, что разработанный метод модифицирования поверхности МВ позволяет улучшать адгезионное взаимодействие между наномодифицированным волокном и полимерной матрицей, что приводит к повышению прочности и износостойкости ПКМ.

ВЫВОДЫ

Ниже сформулированы основные выводы диссертационной работы:

1. Предложена новая каталитическая система для эффективной переработки хлорзамещённых углеводородов с получением углеродных нановолокон (УНВ) и установлены принципы её формирования и функционирования; разработан способ каталитического модифицирования углеродных и минеральных макроволокон (МВ) с получением иерархических композитов УНВ/МВ; показаны возможности практического использования УНВ различной структуры и разработанных композитов УНВ/МВ для создания композиционных материалов с улучшенными свойствами.
2. Исследован процесс переработки хлорзамещённых углеводородов ($C_2H_4Cl_2$, $CHCl_3$, C_6H_5Cl) на никелевом катализаторе $Ni-Al_2O_3$. Показано, что в зависимости от температуры и концентрации водорода процесс реализуется в двух режимах: по механизму карбидного цикла с отложением углеродных нановолокон или в режиме гидродехлорирования с получением соответствующих углеводородов. Наличие хлора в реакционной системе изменяет характер диффузионного переноса углерода через частицу никеля, что приводит к росту УНВ с дефектной упаковкой (перистая структура). Найдена корреляция степени структурированности УНВ с движущей силой реакции газификации углерода, определяемой содержанием CH_4 и H_2 в составе реакционной смеси.
3. Изучены закономерности протекания углеродной эрозии (УЭ) массивных сплавов на основе никеля (нихром, хромель, копель и т.д.) в ходе каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ. В результате УЭ происходит быстрая дезинтеграция сплавов с образованием дисперсных активных частиц $Ni-M$, катализирующих рост УНВ. Предложена схема процесса и концепция синтеза самоорганизующихся катализаторов (СОК) $Ni-M$, основанная на использовании феномена УЭ. Проведены ресурсные испытания СОК и продемонстрирована их применимость для переработки реальных отходов промышленного синтеза хлорзамещённых углеводородов. Разработанные катализаторы характеризуются высокой производительностью по УНВ (до 500 г/г_{Ni}).

4. Показана возможность использования модельных сплавов Ni-M (M = Cu, Co, Cr, Mo, Pd), полученных методом восстановительного термолиза, в качестве предшественников СОК. Изучено модифицирующее действие металла M в составе сплавов Ni-M и показано, что добавка таких металлов как Mo и Pd (до 10 масс.%) способствует значительному увеличению активности и стабильности никеля в разложении 1,2-ДХЭ с получением УНВ. Исследована эволюция фазового состава и морфологии поверхности сплавов Ni-M на протяжении индукционного периода, в ходе которого происходит зарождение и формирование активных частиц, катализирующих рост УНВ.
5. Исследован состав и морфология активных частиц, а также структура углеродных нановолокон, формирующихся в результате каталитического разложения хлорзамещённых углеводородов. Описаны особенности строения и предложен механизм роста углеродных нитей с регулярной сегментированной структурой и высокой удельной поверхностью (300-400 м²/г). Установлено влияние природы металла M и реакционных условий на структуру и текстурные свойства углеродного продукта.
6. Изучено модифицирующее действие УНВ различной структуры на физико-механические и триботехнические характеристики композиционных материалов на основе полимерных матриц, цементного камня и смазочных материалов. Достигнутые результаты позволяют рассматривать УНВ в качестве эффективной добавки для упрочнения бетона и улучшения антифрикционных свойств масел.
7. Проведено комплексное исследование особенностей каталитического роста УНВ на поверхности углеродных и минеральных макроволокон (МВ). Разработан способ модифицирования волокнистых изделий (фибра, ткань) с получением иерархических композитов УНВ/МВ, в т.ч. с использованием хлоруглеводородов. Предложена методика сравнительного анализа прочности закрепления УНВ на поверхности МВ в составе иерархических композитов. Установлено, что введение материалов УНВ/МВ в состав полимерных изделий (ПЭ, ПТФЭ и БНК) позволяет существенно улучшать их физико-механические и триботехнические свойства за счёт усиления взаимодействия на границе «волокно-полимер».

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает свою глубокую признательность члену-корреспонденту РАН Р. А. Буянову за научно-методическое руководство и поддержку при проведении исследований по теме диссертации.

Особую благодарность автор выражает бывшим и настоящим сотрудникам *НТК по исследованию наноструктурированных катализаторов и сорбентов и Группы мембранно-каталитических процессов* за помощь в проведении экспериментов и моральную поддержку: А. А. Ведягину, Ю. И. Бауману, И. А. Стрельцову, И. В. Красниковой, Е. В. Ильиной, А. М. Володину, А. Ф. Бедило, А. П. Коскину, В. О. Стояновскому, Р. М. Кенжину, Т. А. Максимовой, Е. В. Шелеповой, Н. В. Кутаеву, Е. А. Жуковой, В. М. Пилипенко, Д. А. Строганову, С. В. Дмитриеву, О. А. Быковой, Л. В. Комаровой, А. С. Лысаковой, С. Д. Афонниковой, А. Р. Потылицыной, А. С. Кадцыной, И. В. Зибаревой, Д. А. Шляпину.

Автор также благодарен следующим сотрудникам *Института катализа СО РАН*: В. В. Чеснокову (научному руководителю канд. дисс-ии), А. С. Носкову, А. Н. Серковой, Т. Я. Ефименко, М. С. Мельгунову, В. И. Зайковскому, Е. Ю. Герасимову, А. В. Ищенко, Л. С. Кибис, О. В. Нецкиной, В. В. Гойдину, Н. А. Пахомову, А. Л. Чувилину, А. В. Романенко, В. Л. Кузнецову, М. А. Мацько, А. А. Здановичу, С. В. Черепановой; сотрудникам *Института неорганической химии СО РАН*: Ю. В. Шубину, П. Е. Плюснину, Ю. В. Рудневой, А. В. Рудневу, Б. А. Колесову, С. В. Кореневу; сотруднику *ГНЦ ВБ «Вектор»* Д. В. Корнееву; сотрудникам *Института проблем нефти и газа СО РАН*: Е. С. Петуховой, Н. В. Шадринину, А. Л. Фёдорову, Л. Я. Моровой, С. Н. Попову, М. Д. Соколовой; сотрудникам *Института химии и химической технологии СО РАН*: Г. Е. Селютину, В. А. Ворошилову, А. П. Пузырю; сотруднику Центра новых химических технологий ИК СО РАН (*Института проблем переработки углеводородов СО РАН*) М. В. Тренихину; сотруднику *Томского Гос. Архитектурно-Строительного Университета* Н. П. Душенину; сотруднику *НТЦ*

«Надёжность» СамГТУ: Д. Г. Громаковскому; сотруднику Иркутского Гос. Технического Университета: С. Г. Дьячковой.

Автор также искренне благодарен коллегам из промышленного сектора за помощь: В. Г. Кутищеву, А. В. Тетерскому (ООО «Щёлковский катализаторный завод») и Е. Ю. Беяеву (ООО «Машиностроительный завод «Активатор»).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ACF -	Activated Carbon Fabric (активированная углеродная ткань)
CCVD -	Catalytic Chemical Vapor Deposition (каталитический процесс химического осаждения углерода из газовой фазы)
CF -	Carbon Fiber (углеродное волокно)
CNF -	Carbon Nanofibers (углеродные нановолокна)
CNT -	Carbon Nanotubes (углеродные нанотрубки)
EDX -	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ЭДС)
HPCNF -	Highly Porous Carbon Nanofibers (высокопористые углеродные нановолокна)
HWHM -	Half width at half maximum (половинная ширина на уровне половинной амплитуды)
LCC -	Lightweight Cementitious Composite (лёгкий композит на основе бетона)
MD -	Metal Dusting (углеродное «распыление» металла, углеродная эрозия)
NFs -	Nanofibers (нановолокна)
NWC -	Normal Weight Concrete (бетон нормальной плотности)
p-CNB -	Пара-хлорнитробензол
PAN -	Polyacrylonitrile (полиакрилонитрил)
PE -	Polyethylene (полиэтилен)
PO -	Partially Oxidized (частично окисленный)
PS -	Polystyrene (полистирол)
TSCNF -	Turbostratic Carbon Nanofibers (углеродные нановолокна с турбостратной структурой)
1,2-ДХЭ -	1,2-дихлорэтан
АК -	Активный компонент
ААС -	Атомно-абсорбционная спектроскопия
АСМ -	Атомно-силовая микроскопия

АУ -	Активированный уголь
АК -	Активный компонент
БНК -	Бутадиен-нитрильный каучук
БВ -	Базальтовое волокно
БЭТ -	Метод, предложенный Брунауэром, Эмметом и Теллером для анализа физической адсорбции
ВСГ -	Водородсодержащий газ
ВХ -	Винилхлорид
ГЦК -	Гранецентрированная кубическая решетка
ДТА -	Дифференциальный термический анализ
ДТГ -	Деривативная термогравиметрия
КР -	Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия)
МВ -	Макроволокна
МКЦ -	Механизм карбидного цикла
МУНТ -	Многостенные углеродные нанотрубки
ИП -	Индукционный период
КП -	Каталитический пиролиз
НА -	Наноалмазы
ОВ -	Окислительно-восстановительный
ОКР -	Область когерентного рассеяния
ОПМ -	Оксид переходного металла
ОУНТ -	Одностенные углеродные нанотрубки
ПАН -	Полиакрилонитрил
ПВХ -	Поливинилхлорид
ПГ -	Природный газ
ПКМ -	Полимерный композиционный материал
ПКЯ -	Параметр кристаллической ячейки
ПНГ -	Попутный нефтяной газ
ПОМ -	Протонообменная мембрана
ПР -	Произведение реакции

ПСТ -	Поверхностный самораспространяющийся термосинтез
ПТФЭ -	Политетрафторэтилен
ПЭ -	Полиэтилен
ПЭМ -	Просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМ ВР -	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РВК -	Реакция восстановления кислорода
РВС -	Ремонтно-восстановительный состав
РФА -	Рентгенофазовый анализ
РФЭС -	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СГР -	Синтез горением растворов
СВ -	Стекловолокно
СОК -	Самоорганизующийся катализатор
СЭМ -	Сканирующая электронная микроскопия
ТГ (ТГА) -	Термогравиметрия (термогравиметрический анализ)
ТП -	Текстурный промотор
ТПВ -	Температурно-программируемое восстановление
ТХЭ -	Трихлорэтилен
ТЭ -	Топливный элемент
УВ -	Углеводороды
УЗ -	Ультразвук
УЗР -	Ультразвуковое распыление
УМВ -	Углеродное макроволокно
УНВ -	Углеродные нановолокна
УНВ-КК -	Углеродные нановолокна коаксиально-конической структуры
УНВ-С -	Углеродные нановолокна стопчатой структуры
УНВ-П -	Углеродные нановолокна перистой структуры
УНМ -	Углеродный наноматериал
УЭ -	Углеродная эрозия
ФМР -	Ферромагнитный резонанс

ХБ -	Хлорбензол
ХОО -	Хлорорганические отходы
ХОС -	Хлорорганические соединения
ХФ -	Хлороформ
ЭДС -	Энергодисперсионная спектроскопия
ЭП -	Электропрядение (Electrospinning)
ЭПР -	Электронный парамагнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 года №642 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации».
2. Распоряжение Правительства РФ от 31.12.2020 г. № 3684-р «Об утверждении Программы фундаментальных научных исследований в РФ на долгосрочный период (2021 - 2030 гг.)».
3. Shimamoto D., Muramatsu H., Fujisawa K., Hayashi T., Kim Y. A., Endo M. Synthesis of catalytic chemical vapor grown carbon fibers: Carbon nanotube and carbon nanofiber // Carbon. – 2011. – V. 49, N 2. – P. 738.
4. Chesnokov V. V., Buyanov R. A. The formation of carbon filaments upon decomposition of hydrocarbons catalysed by iron subgroup metals and their alloys // Russian Chemical Reviews. – 2000. – V. 69, N 7. – P. 623-638.
5. Treger Y., Flid M. State of the Art and Problems of Organochlorine Synthesis // Chemistry Beyond Chlorine, 2016. – P. 533-555.
6. Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Bauman Y. I., Shubin Y. V., Buyanov R. A. Synthesis of carbon nanofibers via catalytic chemical vapor deposition of halogenated hydrocarbons // Carbon nanofibers: synthesis, applications and performance/ Nova Science Publishers, Inc. – 2018. – P. 77-182. – ISBN 9781536134339.
7. Раков Э. Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 12-20.
8. Avdeeva L. B., Reshetenko T. V., Ismagilov Z. R., Likholobov V. A. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 228, N 1-2. – P. 53-63.
9. Чесноков В. В. Технология получения водорода и углеродных нановолокон из природного газа // Кинетика и катализ. – 2022. – Т. 63, № 1. – С. 77-85.
10. Kuznetsov V. L., Moseenkov S. I., Zavorin A. V., Golubtsov G. V., Goidin V. V., Rabinovich O. S., Malinouski A. I., Liakh M. Y. Influence of catalyst characteristics on the formation of MWCNT agglomerates during the synthesis in a fluidized bed reactor // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 447. – P. 137391.
11. Podyacheva O. Y., Cherepanova S. V., Romanenko A. I., Kibis L. S., Svintsitskiy D. A., Boronin A. I., Stonkus O. A., Suboch A. N., Puzynin A. V., Ismagilov Z. R. Nitrogen doped carbon nanotubes and nanofibers: Composition, structure, electrical conductivity and capacity properties // Carbon. – 2017. – V. 122. – P. 475-483.
12. Чесноков В. В., Буянов Р. А., Пахомов Н. А. Способ обезвреживания хлорсодержащих углеводородов // Патент РФ 2093228, 1997.
13. Grabke H. J. Metal dusting // Materials and Corrosion. – 2003. – V. 54, N 10. – P. 736-746.

14. Jarrah N., Vanommen J., Lefferts L. Mechanistic aspects of the formation of carbon-nanofibers on the surface of Ni foam: A new microstructured catalyst support // *Journal of Catalysis*. – 2006. – V. 239, N 2. – P. 460-469.
15. Chang J., Tsai H., Tsai W. A metal dusting process for preparing nano-sized carbon materials and the effects of acid post-treatment on their hydrogen storage performance // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33, N 22. – P. 6734-6742.
16. Zhou X., Wang Y., Gong C., Liu B., Wei G. Production, structural design, functional control, and broad applications of carbon nanofiber-based nanomaterials: A comprehensive review // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 402. – P. 126189.
17. Kim Y. A., Hayashi T., Endo M., Dresselhaus M. S. Carbon Nanofibers // *Springer Handbook of Nanomaterials*, 2013. – P. 233-262.
18. Чесноков В. В., Буянов Р. А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 7. – С. 675-692.
19. Lin W.-H., Lee T.-T., Li Y.-Y. Chlorine effect on formation of turbostratic carbon nanofibers by a mixture of 1,2-dichloroethane and ethanol // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2014. – V. 45, N 4. – P. 1883-1891.
20. Мишаков И. В., Стрельцов И. А., Бауман Ю. И., Ведягин А. А., Буянов Р. А. Углеродные нановолокна с высокоразвитой поверхностью: особенности синтеза и морфологии // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2011. – Т. 54, № 7. – С. 107-110.
21. Jiang X. CVD growth of carbon nanofibers // *Physica Status Solidi (A)*. – 2014. – V. 211, N 12. – P. 2679-2687.
22. Melechko A. V., Merkulov V. I., McKnight T. E., Guillorn M. A., Klein K. L., Lowndes D. H., Simpson M. L. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 97, N 4. – P. 1301.
23. Endo M., Kim Y., Muramatsu H., Yanagisawa T., Hayashi T., Dresselhaus M. S. The large-scale production of fibrous carbons and their applications // *New diamond and frontier carbon technology: an international journal on new diamond, frontier carbon and related materials*. – 2004. – V. 14. – P. 1-10.
24. Huang X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers // *Materials*. – 2009. – V. 2, N 4. – P. 2369-2403.
25. Feng L., Xie N., Zhong J. Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications // *Materials*. – 2014. – V. 7, N 5. – P. 3919-3945.
26. Chand S. Review Carbon fibers for composites // *Journal of Materials Science*. – 2000. – V. 35, N 6. – P. 1303-1313.
27. Krivoschapkin P. V., Mishakov I. V., Krivoschapkina E. F., Vedyagin A. A. Application of carbon fibers to the template synthesis of titanium dioxide // *Solid Fuel Chemistry*. – 2016. – V. 50, N 3. – P. 187-190.

28. Krivoschapkin P. V., Mishakov I. V., Krivoschapkina E. F., Vedyagin A. A., Sitnikov P. A. Sol-gel template preparation of alumina nanofillers for reinforcing the epoxy resin // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2016. – V. 80, N 2. – P. 353-361.
29. Koskin A. P., Kenzhin R. V., Vedyagin A. A., Mishakov I. V. Sulfated perfluoropolymer-CNF composite as a gas-phase benzene nitration catalyst // *Catalysis Communications*. – 2014. – V. 53. – P. 83-86.
30. Charlier J.-C., Iijima S. Growth Mechanisms of Carbon Nanotubes // *Carbon Nanotubes*, 2001. – P. 55-81.
31. Hayashi T., Muramatsu H., Kim Y. A., Natsuki T., Endo M. Synthesis and Structural Characterization of Vapor-Grown Carbon Nanotubes and Nanofibers // *Hyomen Kagaku*. – 2004. – V. 25, N 6. – P. 352-358.
32. Simon A., Seyring M., Kämnitz S., Richter H., Voigt I., Rettenmayr M., Ritter U. Carbon nanotubes and carbon nanofibers fabricated on tubular porous Al₂O₃ substrates // *Carbon*. – 2015. – V. 90. – P. 25-33.
33. Bigdeli S., Fatemi S. Fast carbon nanofiber growth on the surface of activated carbon by microwave irradiation: A modified nano-adsorbent for deep desulfurization of liquid fuels // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 269. – P. 306-315.
34. Tang X., Xie Z., Huang Q., Chen G., Hou M., Yi B. Mass-transport-controlled, large-area, uniform deposition of carbon nanofibers and their application in gas diffusion layers of fuel cells // *Nanoscale*. – 2015. – V. 7, N 17. – P. 7971-7979.
35. Zhang B., Kang F., Tarascon J.-M., Kim J.-K. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V. 76. – P. 319-380.
36. Peng S., Li L., Kong Yoong Lee J., Tian L., Srinivasan M., Adams S., Ramakrishna S. Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage // *Nano Energy*. – 2016. – V. 22. – P. 361-395.
37. Zhang L., Aboagye A., Kelkar A., Lai C., Fong H. A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications // *Journal of Materials Science*. – 2013. – V. 49, N 2. – P. 463-480.
38. Xing Y., Wang Y., Zhou C., Zhang S., Fang B. Simple Synthesis of Mesoporous Carbon Nanofibers with Hierarchical Nanostructure for Ultrahigh Lithium Storage // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6, N 4. – P. 2561-2567.
39. Teo K. B. K., Singh C., Chhowalla M., Milne W. I. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, 2004. – P. 665-686.
40. Bitter J. H. Carbon nanofibers in catalysis - fundamental studies and scope of application // *Nanocatalysis / Murzin D. Y.* – Trivandrum, India: Research Signpost, 2006. – P. 99-125.

41. Magrez A., Seo J. W., Smajda R., Mionić M., Forró L. Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth // *Materials*. – 2010. – V. 3, N 11. – P. 4871-4891.
42. Shimamoto D., Muramatsu H., Fujisawa K., Hayashi T., Kim Y. A., Endo M. Synthesis of catalytic chemical vapor grown carbon fibers: carbon nanotube and carbon nanofiber // *Tanso*. – 2010. – V. 2010, N 244. – P. 153-160.
43. Olenic L., Pruneanu S., Almasan V., Biris A. Electrochemical and Adsorption Properties of Catalytically Formed Carbon Nanofibers // *Nanofibers*, 2010, ISBN 978-953-7619-86-2.
44. Aboagye A., Elbohy H., Kelkar A. D., Qiao Q., Zai J., Qian X., Zhang L. Electrospun carbon nanofibers with surface-attached platinum nanoparticles as cost-effective and efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells // *Nano Energy*. – 2015. – V. 11. – P. 550-556.
45. Li W., Li M., Wang M., Zeng L., Yu Y. Electrospinning with partially carbonization in air: Highly porous carbon nanofibers optimized for high-performance flexible lithium-ion batteries // *Nano Energy*. – 2015. – V. 13. – P. 693-701.
46. Magana J. R., Kolen'ko Y. V., Deepak F. L., Solans C., Shrestha R. G., Hill J. P., Ariga K., Shrestha L. K., Rodriguez-Abreu C. From Chromonic Self-Assembly to Hollow Carbon Nanofibers: Efficient Materials in Supercapacitor and Vapor-Sensing Applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – V. 8, N 45. – P. 31231-31238.
47. Li X., Zhu Z., Marco R. D., Bradley J., Dicks A. Carbon Nanofibers Synthesized by Catalytic Decomposition of Methane and Their Electrochemical Performance in a Direct Carbon Fuel Cell // *Energy & Fuels*. – 2009. – V. 23, N 7. – P. 3721-3731.
48. Van de Vyver S., Geboers J., Dusselier M., Schepers H., Vosch T., Zhang L., Van Tendeloo G., Jacobs P. A., Sels B. F. Selective Bifunctional Catalytic Conversion of Cellulose over Reshaped Ni Particles at the Tip of Carbon Nanofibers // *ChemSusChem*. – 2010. – V. 3, N 6. – P. 698-701.
49. Corthals S., Van Noyen J., Geboers J., Vosch T., Liang D., Ke X., Hofkens J., Van Tendeloo G., Jacobs P., Sels B. The beneficial effect of CO₂ in the low temperature synthesis of high quality carbon nanofibers and thin multiwalled carbon nanotubes from CH₄ over Ni catalysts // *Carbon*. – 2012. – V. 50, N 2. – P. 372-384.
50. Shelepova E. V., Maksimova T. A., Bauman Y. I., Ayupov A. B., Mishakov I. V., Vedyagin A. A. Factors affecting conversion of methane-hydrogen mixtures into nanostructured carbon and hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – V. 82. – P. 662-672.
51. Mata D., Ferro M., Fernandes A. J. S., Amaral M., Oliveira F. J., Costa P. M. F. J., Silva R. F. Wet-etched Ni foils as active catalysts towards carbon nanofiber growth // *Carbon*. – 2010. – V. 48, N 10. – P. 2839-2854.
52. Shimoi N., Tanaka S.-i. Enhancement of electron field emission from carbon nanofiber bundles separately grown on Ni catalyst in Ni–Cr alloy // *Carbon*. – 2009. – V. 47, N 5. – P. 1258-1263.

53. Zhang Q., Wang Q., Tian M., Yu J., Sui J., Dong L. A simple method to synthesize carbon nanofibers with a parallel growth mode and their capacitive properties // *Materials Research Express*. – 2014. – V. 1, N 3. – P. 035602.
54. Kang J., Han R., Wang J., Yang L., Fan G., Li F. In situ synthesis of nickel carbide-promoted nickel/carbon nanofibers nanocomposite catalysts for catalytic applications // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 275. – P. 36-44.
55. Zhang E., Tang Y., Zhang Y., Guo C., Yang L. Hydrothermal synthesis of β -nickel hydroxide nanocrystalline thin film and growth of oriented carbon nanofibers // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – V. 44, N 8. – P. 1765-1770.
56. Li P., Zhao Q., Zhou X., Yuan W., Chen D. Enhanced Distribution and Anchorage of Carbon Nanofibers Grown on Structured Carbon Microfibers // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, N 4. – P. 1301-1307.
57. Guan Y. F., Pearce R. C., Melechko A. V., Hensley D. K., Simpson M. L., Rack P. D. Pulsed laser dewetting of nickel catalyst for carbon nanofiber growth // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19, N 23. – P. 235604.
58. Jarrah N. A. Studying the influence of process parameters on the catalytic carbon nanofibers formation using factorial design // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 151, N 1. – P. 367-371.
59. Sainio S., Jiang H., Caro M. A., Koehne J., Lopez-Acevedo O., Koskinen J., Meyyappan M., Laurila T. Structural morphology of carbon nanofibers grown on different substrates // *Carbon*. – 2016. – V. 98. – P. 343-351.
60. An Y. L., Liu Y. Q., Yuan X., Zuo J. C. Preparation and properties of micro-coiled carbon nanofibers and polyvinyl alcohol composite // *Guocheng Gongcheng Xuebao / The Chinese Journal of Process Engineering*. – 2009. – V. 9, N 413. – P. 413-416.
61. Podyacheva O. Y., Shmakov A. N., Ismagilov Z. R. In situ X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene–ammonia mixtures on a Ni–Cu catalyst // *Carbon*. – 2013. – V. 52. – P. 486-492.
62. Hintsho N., Shaikjee A., Tripathi P. K., Franklyn P., Durbach S. The effect of CO₂ on the CVD synthesis of carbon nanomaterials using fly ash as a catalyst // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5, N 66. – P. 53776-53781.
63. Latorre N., Cazaña F., Sebastian V., Royo C., Romeo E., Centeno M. A., Monzón A. Growth of carbonaceous nanomaterials over stainless steel foams. Effect of activation temperature // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 273. – P. 41-49.
64. Zhao T., Kvande I., Yu Y., Ronning M., Holmen A., Chen D. Synthesis of Platelet Carbon Nanofiber/Carbon Felt Composite on in Situ Generated Ni–Cu Nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 115, N 4. – P. 1123-1133.
65. Коваленко Г. А., Рудина Н. А., Перминова Л. В., Скрыпник О. В. Выбор условий пропитки корунда для приготовления нанесенных Ni-катализаторов синтеза

равномерного слоя углеродных нановолокон // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 5. – С. 788-797.

66. Popov A. A., Afonnikova S. D., Varygin A. D., Bauman Y. I., Mishakov I. V., Plyusnin P. E., Vedyagin A. A., Shubin Y. V. Synthesis and catalytic activity of porous Fe–Pd alloys in the decomposition of C₂–C₄ hydrocarbons // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2023. – V. 137, N 1. – P. 323-338.

67. Singh S., Verma N. Fabrication of Ni nanoparticles-dispersed carbon micro-nanofibers as the electrodes of a microbial fuel cell for bio-energy production // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40, N 2. – P. 1145-1153.

68. Iwasaki T., Makino Y., Fukukawa M., Nakamura H., Watano S. Low-temperature growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by acetonitrile catalytic CVD using Ni-based catalysts // Applied Nanoscience. – 2016. – V. 6, N 8. – P. 1211-1218.

69. Shaikjee A., Coville N. J. The effect of substituted alkynes on nickel catalyst morphology and carbon fiber growth // Carbon. – 2012. – V. 50, N 3. – P. 1099-1108.

70. Jiang F., Fang Y., Xue Q., Chen L., Lu Y. Graphene-based carbon nano-fibers grown on thin-sheet sinter-locked Ni-fiber as self-supported electrodes for supercapacitors // Materials Letters. – 2010. – V. 64, N 2. – P. 199-202.

71. Krawczyk K., Ulejczyk B., Song H. K., Lamenta A., Paluch B., Schmidt-Szałowski K. Plasma-catalytic Reactor for Decomposition of Chlorinated Hydrocarbons // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2008. – V. 29, N 1. – P. 27-41.

72. Lv R., Kang F., Wang W., Wei J., Gu J., Wang K., Wu D. Effect of using chlorine-containing precursors in the synthesis of FeNi-filled carbon nanotubes // Carbon. – 2007. – V. 45, N 7. – P. 1433-1438.

73. Nieto-Márquez A., Valverde J. L., Keane M. A. Catalytic growth of structured carbon from chloro-hydrocarbons // Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 332, N 2. – P. 237-246.

74. Maubane M. S., Bhoware S. S., Shaikjee A., Coville N. J. From carbon dots to multipods — The role of nickel particle shape and size // Diamond and Related Materials. – 2017. – V. 72. – P. 53-60.

75. Shaikjee A., Coville N. J. Catalyst restructuring studies: The facile synthesis of tripod-like carbon fibers by the decomposition of trichloroethylene // Materials Letters. – 2012. – V. 68. – P. 273-276.

76. Gui X., Wang K., Wang W., Wei J., Zhang X., Lv R., Jia Y., Shu Q., Kang F., Wu D. The decisive roles of chlorine-contained precursor and hydrogen for the filling Fe nanowires into carbon nanotubes // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V. 113, N 2-3. – P. 634-637.

77. Potylitsyna A. R., Rudneva Y. V., Bauman Y. I., Plyusnin P. E., Stoyanovskii V. O., Gerasimov E. Y., Vedyagin A. A., Shubin Y. V., Mishakov I. V. Efficient Production of Segmented Carbon Nanofibers via Catalytic Decomposition of Trichloroethylene over Ni-W Catalyst // Materials. – 2023. – V. 16, N 2. – P. 845.

78. Cherukuri L. D., Yuan G., Keane M. A. Catalytic Growth of Structured Carbon via the Decomposition of Chlorobenzene over Ni/SiO₂ // *Topics in Catalysis*. – 2004. – V. 29, N 3/4. – P. 119-128.
79. Maboya W. K., Coville N. J., Mhlanga S. D. The synthesis of carbon nanomaterials using chlorinated hydrocarbons over a Fe-Co/CaCO₃ catalyst // *South African Journal of Chemistry*. – 2016. – V. 69.
80. Chenault J. M., Feigerle C. S., Han X. L., Shaw R. W. Diamond growth reactor chemistry and film nucleation enhancement using chlorinated hydrocarbons // *Diamond and Related Materials*. – 2001. – V. 10, V 8. – P. 1497-1505.
81. Бауман Ю. И., Мишаков И. В., Буянов Р. А., Ведягин А. А., Володин А. М. Каталитические свойства массивных металлов подгруппы железа в процессе разложения дихлорэтана с получением углеродных продуктов // *Кинетика и катализ*. – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 557-564.
82. Wang C., Bauman Y. I., Mishakov I. V., Stoyanovskii V. O., Shelepova E. V., Vedyagin A. A. Scaling up the Process of Catalytic Decomposition of Chlorinated Hydrocarbons with the Formation of Carbon Nanostructures // *Processes*. – 2022. – V. 10, P. 506.
83. Petrosius S. C., Drago R. S., Young V., Grunewald G. C. Low-temperature decomposition of some halogenated hydrocarbons using metal oxide/porous carbon catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 115, N 14. – P. 6131-6137.
84. Ghemes C., Ghemes A., Okada M., Mimura H., Nakano T., Inoue Y. Study of Growth Enhancement of Multiwalled Carbon Nanotubes by Chlorine-Assisted Chemical Vapor Deposition // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 52, N 3R.
85. Zimmerman J. L., Bradley R. K., Huffman C. B., Hauge R. H., Margrave J. L. Gas-Phase Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes // *Chemistry of Materials*. – 2000. – V. 12, N 5. – P. 1361-1366.
86. Doherty R. E. A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States: Part 1- Historical Background; Carbon Tetrachloride and Tetrachloroethylene // *Environmental Forensics*. – 2000. – V. 1, N 2. – P. 69-81.
87. Радущкевич Л. В., Лукьянович В. М. Структура углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // *Журнал Физической Химии*. – 1952 –Т. 26, № 1. – С. 88-95.
88. Monthieux M., Kuznetsov V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? // *Carbon*. – 2006. – V. 44, N 9. – P. 1621-1623.
89. Helveg S., López-Cartes C., Sehested J., Hansen P. L., Clausen B. S., Rostrup-Nielsen J. R., Abild-Pedersen F., Nørskov J. K. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth // *Nature*. – 2004. – V. 427, N 6973. – P. 426-429.

90. Буянов Р. А., Чесноков В. В. О механизме образования углеродных нанонитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа // Катализ в промышленности. – 2006. № 2. – С. 3-15.
91. Закоксование катализаторов. / Буянов Р. А. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние., 1983. – 207 с.
92. Baker R. T. K., Barber M. A., Harris P. S., Feates F. S., Waite R. J. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene // Journal of Catalysis. – 1972. – V. 26, N 1. – P. 51-62.
93. Baker R. T. K., Harris P. S., Thomas R. B., Waite R. J. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene // Journal of Catalysis. – 1973. – V. 30, N 1. – P. 86-95.
94. Tavares M. T., Bernardo C. A., Alstrup I., Rostrup-Nielsen J. R. Reactivity of carbon deposited on nickel-copper alloy catalysts from the decomposition of methane // Journal of Catalysis. – 1986. – V. 100, N 2. – P. 545-548.
95. Alstrup I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts // Journal of Catalysis. – 1988. – V. 109, N 2. – P. 241-251.
96. Rostrup-Nielsen J., Trimm D. L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts // Journal of Catalysis. – 1977. – V. 48, N 1. – P. 155-165.
97. Yang R., Chen J. P. Mechanism of carbon filament growth on metal catalysts // Journal of Catalysis. – 1989. – V. 115, N 1. – P. 52-64.
98. Hoogenraad M. S. Growth and utilization of carbon fibrils; Utrecht University, 1995.
99. Blank V. D., Kulnitskiy B. A., Batov D. V., Bangert U., Gutiérrez-Sosa A., Harvey A. J. Electron microscopy and electron energy loss spectroscopy studies of carbon fiber formation at Fe catalysts // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 91, N 3. – P. 1657-1660.
100. Schaper A. K., Hou H., Greiner A., Phillipp F. The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 222, N 1. – P. 250-254.
101. Fan H., Qiu L., Fedorov A., Willinger M.-G., Ding F., Huang X. Dynamic State and Active Structure of Ni-Co Catalyst in Carbon Nanofiber Growth Revealed by in Situ Transmission Electron Microscopy // ACS Nano. – 2021. – V. 15, N 11. – P. 17895-17906.
102. De Jong K. P., Geus J. W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications // Catalysis Reviews. – 2007. – V. 42, N 4. – P. 481-510.
103. Parmon V. N. Fluidization of the active component of catalysts in catalytic formation of carbon assisted by iron and nickel carbides // Catalysis Letters. – 1996. – V. 42, N 3-4. – P. 195-199.
104. Буянов Р. А. Физико-химический наноробот (ФХНР) - двухстадийный генератор атомно-молекулярной сборки целевых продуктов нанотехнологии // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30, № 1. – С. 118-122.
105. Буянов Р. А., Пармон В. Н. Теоретическое обоснование условий работы физико-химического наноробота в производстве наноалмазов и других углеродсодержащих

нанокompозитов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24, № 5. – С. 705-711.

106. Podyacheva O. Y., Shmakov A. N., Boronin A. I., Kibis L. S., Koscheev S. V., Gerasimov E. Y., Ismagilov Z. R. A correlation between structural changes in a Ni-Cu catalyst during decomposition of ethylene/ammonia mixture and properties of nitrogen-doped carbon nanofibers // *Journal of Energy Chemistry*. – 2013. – V. 22, N 2. – P. 270-278.

107. Мишаков И. В., Буянов Р. А., Чесноков В. В. Способ утилизации хлоруглеводородов на никель- и кобальтсодержащих катализаторах // *Катализ в промышленности*. 2002. – № 4. – С. 33-39.

108. Мишаков И. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Пахомов Н. А. Закономерности разложения хлорпроизводных углеводородов на металлах подгруппы железа // *Кинетика и катализ*. – 2001. – Т. 42, № 4. – С. 598-603.

109. Bakke B., Stewart P. A., Waters M. A. Uses of and Exposure to Trichloroethylene in U.S. Industry: A Systematic Literature Review // *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. – 2007. – V. 4, N 5. – P. 375-390.

110. Diaz E., Mohedano A. F., Casas J. A., Calvo L., Gilarranz M. A., Rodriguez J. J. Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 106, N 3-4. – P. 469-475.

111. Flid M. R., Kartashov L. M., Treger Y. A. Theoretical and Applied Aspects of Hydrodechlorination Processes—Catalysts and Technologies // *Catalysts*. – 2020. – V. 10, N 2. – P. 216.

112. Gwinn M. R., Johns D. O., Bateson T. F., Guyton K. Z. A review of the genotoxicity of 1,2-dichloroethane (EDC) // *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*. – 2011. – V. 727, N 1-2. – P. 42-53.

113. Карташов Л. М., Коблов А. А., Ткач Д. В. Эколого-экономические аспекты технологий переработки отходов производства винилхлорида // *Вестник МИТХТ*. – 2007. – Т. 2, № 6. – С. 35-39.

114. Sotowa C., Watanabe Y., Yatsunami S., Korai Y., Mochida I. Catalytic dehydrochlorination of 1,2-dichloroethane into vinyl chloride over polyacrylonitrile-based active carbon fiber // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – V. 180, N 1-2. – P. 317-323.

115. Винилхлорид: химия и технология. / Флид М. Р., Трегер Ю. А. – Москва: Калвис, 2008. – 368 с.

116. Трегер Ю. А., Карташов Л. М. Проблема переработки отходов хлорорганических производств и метод её решения // *Российский химический журнал*. – 1998. № 6. – С. 58-66.

117. Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А., Трегер Ю. А. Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов // *Успехи химии*. – 1996. – Т. 65, № 7. – С. 667-675.

118. Кузнецова Н. Н., Локтева Е. С., Лунин В. В., Юдина С. Л. Гидродехлорирование 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана в присутствии никелевого катализатора, полученного из $TiNiH_x$ // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36, № 1. – С. 131-135.
119. Diaz E., Cebrian M., Bahamonde A., Faraldos M., Mohedano A. F., Casas J. A., Rodriguez J. J. Degradation of organochlorinated pollutants in water by catalytic hydrodechlorination and photocatalysis // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 266. – P. 168-174.
120. Śrębowata A., Kamińska I. I., Giziński D., Wideł D., Oszczudłowski J. Remarkable effect of soft-templating synthesis procedure on catalytic properties of mesoporous carbon supported Ni in hydrodechlorination of trichloroethylene in liquid phase // *Catalysis Today*. – 2015. – V. 251. – P. 60-65.
121. Shimokawa A., Kometani N., Yonezawa Y. Degradation of Chlorobenzene by the Hybrid Process of Supercritical Water Oxidation and TiO_2 Photocatalysis // *Separation Science and Technology*. – 2010. – V. 45, N 11. – P. 1538-1545.
122. Chin S., Park E., Kim M., Bae G.-N., Jurng J. Effect of the support material (TiO_2) synthesis conditions in chemical vapor condensation on the catalytic oxidation for 1,2-dichlorobenzene over V_2O_5/TiO_2 // *Powder Technology*. – 2012. – V. 217. – P. 388-393.
123. Ilyina E. V., Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Bedilo A. F., Klabunde K. J. Promoting effect of vanadium on CF_2Cl_2 destructive sorption over nanocrystalline mesoporous MgO // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – V. 175. – P. 76-84.
124. Bauman Y. I., Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Ramakrishna S. Synthesis of bimodal carbon structures via metal dusting of Ni-based alloys // *Materials Letters*. – 2017. – V. 201. – P. 70-73.
125. Brichka S. Y., Prikhod'ko G. P., Sementsov Y. I., Brichka A. V., Dovbeshko G. I., Paschuk O. P. Synthesis of carbon nanotubes from a chlorine-containing precursor and their properties // *Carbon*. – 2004. – V. 42, N 12-13. – P. 2581-2587.
126. Wang W., Wang K., Lv R., Wei J., Zhang X., Kang F., Chang J., Shu Q., Wang Y., Wu D. Synthesis of Fe-filled thin-walled carbon nanotubes with high filling ratio by using dichlorobenzene as precursor // *Carbon*. – 2007. – V. 45, N 5. – P. 1127-1129.
127. Nieto-Márquez A., Valverde J. L., Keane M. A. Selective low temperature synthesis of carbon nanospheres via the catalytic decomposition of trichloroethylene // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V. 352, N 1-2. – P. 159-170.
128. Bauman Y. I., Lysakova A. S., Rudnev A. V., Mishakov I. V., Shubin Y. V., Vedyagin A. A., Buyanov R. A. Synthesis of nanostructured carbon fibers from chlorohydrocarbons over Bulk Ni-Cr Alloys // *Nanotechnologies in Russia*. – 2014. – V. 9, N 7-8. – P. 380-385.
129. Potylitsyna A. R., Bauman Y. I., Ayupov A. B., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A., Mel'gunov M. S., Korenev S. V., Mishakov I. V. Turbostratic carbon nanofibers produced from C_2HCl_3 over self-dispersing Ni-catalyst doped with W and Mo // *Diamond and Related Materials*. – 2024. – V. 148. – P. 111416.

130. Owens W. T., Rodriguez N. M., Baker R. T. K. Effect of sulfur on the interaction of nickel with ethylene // *Catalysis Today*. – 1994. – V. 21, N 1. – P. 3-22.
131. Hoogenraad M. S., Onwezen M. F., van Dillen A. J., Geus J. W. Supported catalysts based on carbon fibrils // 11th International Congress On Catalysis - 40th Anniversary, Proceedings of the 11th ICC, 1996. – P. 1331-1339.
132. Reshetenko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R., Pushkarev V. V., Cherepanova S. V., Chuvilin A. L., Likholobov V. A. Catalytic filamentous carbon // *Carbon*. – 2003. – V. 41, N 8. – P. 1605-1615.
133. Jang E., Park H. K., Choi J. H., Lee C. S. Synthesis and characterization of carbon nanofibers grown on Ni and Mo catalysts by chemical vapor deposition // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2015. – V. 36. – P. 1452–1459.
134. Мишаков И. В., Буянов Р. А, Чесноков В. В, Стрельцов И. А, Ведягин А. А. Технология получения углеродных наноразмерных нитей по механизму карбидного цикла // *Катализ в промышленности*. – 2008. № 2. – С. 26-31.
135. Lee C. J., Lyu S. C., Cho Y. R., Lee J. H., Cho K. I. Diameter-controlled growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – V. 341, N 3-4. – P. 245-249.
136. Wang X. Q., Wang M., Jin H. X., Li Z. H., He P. M. Preparation of carbon nanotubes at the surface of Fe/SBA-15 mesoporous molecular sieve // *Applied Surface Science*. – 2005. – V. 243, N 1-4. – P. 151-157.
137. Kathyayini H., Nagaraju N., Fonseca A., Nagy J. B. Catalytic activity of Fe, Co and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides, hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2004. – V. 223, N 1-2. – P. 129-136.
138. Chen D., Christensen K., Ochoafernandez E., Yu Z., Totdal B., Latorre N., Monzon A., Holmen A. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition // *Journal of Catalysis*. – 2005. – V. 229, N 1. – P. 82-96.
139. Murata K., Inaba M., Miki M., Yamaguchi T. Formation of filamentous carbon and hydrogen by methane decomposition over Al₂O₃-supported Ni catalysts // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2005. – V. 85, N 1. – P. 21-28.
140. Reshetenko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R., Chuvilin A. L., Fenelonov V. B. Catalytic filamentous carbons-supported Ni for low-temperature methane decomposition // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 102-103. – P. 115-120.
141. Cunha A. F., Órfão J. J. M., Figueiredo J. L. Catalytic decomposition of methane on Raney-type catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 348, N 1. – P. 103-112.
142. Takenaka S., Ishida M., Serizawa M., Tanabe E., Otsuka K. Formation of Carbon Nanofibers and Carbon Nanotubes through Methane Decomposition over Supported Cobalt Catalysts // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108, N 31. – P. 11464-11472.

143. Wang Y., Shah N., Huffman G. P. Simultaneous production of hydrogen and carbon nanostructures by decomposition of propane and cyclohexane over alumina supported binary catalysts // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 99, N 3-4. – P. 359-364.
144. Chai S.-P., Zein S. H. S., Mohamed A. R. The effect of reduction temperature on Co-Mo/Al₂O₃ catalysts for carbon nanotubes formation // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 326, N 2. – P. 173-179.
145. Naghash A. R., Xu Z., Etsell T. H. Coprecipitation of Nickel–Copper–Aluminum Takovite as Catalyst Precursors for Simultaneous Production of Carbon Nanofibers and Hydrogen // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17, N 4. – P. 815-821.
146. Takenaka S., Shigeta Y., Tanabe E., Otsuka K. Methane Decomposition into Hydrogen and Carbon Nanofibers over Supported Pd–Ni Catalysts: Characterization of the Catalysts during the Reaction // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108, N 23. – P. 7656-7664.
147. Chen J., Qiao Y., Li Y. Promoting effects of doping ZnO into coprecipitated Ni-Al₂O₃ catalyst on methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 337, N 2. – P. 148-154.
148. Wang H., Baker R. T. K. Decomposition of Methane over a Ni–Cu–MgO Catalyst to Produce Hydrogen and Carbon Nanofibers // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108, N 52. – P. 20273-20277.
149. Reshetenko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R., Chuvilin A. L., Ushakov V. A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 247, N 1. – P. 51-63.
150. Atwater M. A., Phillips J., Doorn S. K., Luhrs C. C., Fernández Y., Menéndez J. A., Leseman Z. C. The production of carbon nanofibers and thin films on palladium catalysts from ethylene–oxygen mixtures // *Carbon*. – 2009. – V. 47, N 9. – P. 2269-2280.
151. Atwater M. A., Phillips J., Leseman Z. C. The effect of powder sintering on the palladium-catalyzed formation of carbon nanofibers from ethylene–oxygen mixtures // *Carbon*. – 2010. – V. 48, N 7. – P. 1932-1938.
152. Yadav A., Teja A. K., Verma N. Removal of phenol from water by catalytic wet air oxidation using carbon bead – supported iron nanoparticle – containing carbon nanofibers in an especially configured reactor // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. – V. 4, N 2. – P. 1504-1513.
153. Yu L., Sui L., Qin Y., Du F., Cui Z. Catalytic synthesis of carbon nanofibers and nanotubes by the pyrolysis of acetylene with iron nanoparticles prepared using a hydrogen-arc plasma method // *Materials Letters*. – 2009. – V. 63, N 20. – P. 1677-1679.
154. Hosseini S., Rashid S. A., Abbasi A., Babadi F. E., Abdullah L. C., Choong T. S. Y. Effect of catalyst and substrate on growth characteristics of carbon nanofiber onto honeycomb monolith // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2016. – V. 59. – P. 440-449.

155. Ma Y., Weimer C., Yang N., Zhang L., Staedler T., Jiang X. Low-temperature growth of carbon nanofiber using a vapor–facet–solid process // *Materials Today Communications*. – 2015. – V. 2. – P. e55-e61.
156. Lee S.-W., Lee C.-S. Growth and Characterization of Carbon Nanofibers on Fe/C-Fiber Textiles Coated by Deposition-Precipitation and Dip-Coating // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2015. – V. 15, N 9. – P. 7317-7326.
157. Resende V. G. d., Hui X., Laurent C., Weibel A., Grave E. D., Peigney A. Fe-Substituted Mullite Powders for the In Situ Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, N 26. – P. 11239-11245.
158. Kiciński W., Lasota J. Carbon Xerogel-supported Iron as a Catalyst in Combustion Synthesis of Carbon Fibrous Nanostructures // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2012. – V. 28, № 4. – P. 294-302.
159. Kondoh E., Tamekuni S., Watanabe M., Okubo S., Hikata T., Nakayama A. Fe- or Fe oxide-embedded anodic alumina membrane for nanocarbon growth—fabrication of membrane and observation of initial nanocarbon growth // *Microelectronic Engineering*. – 2017. – V. 176. – P. 58-61.
160. Lubej M., Kalčíkova G., Plazl I., Gotvajn A. Ž. Feasibility of Carbon Nanofiber Catalyst Support for the Heterogeneous Fenton Process // *Journal of Environmental Engineering*. – 2016. – V. 142, N 4.
161. Suda Y., Maruyama K., Iida T., Takikawa H., Ue H., Shimizu K., Umeda Y. High-Yield Synthesis of Helical Carbon Nanofibers Using Iron Oxide Fine Powder as a Catalyst // *Crystals*. – 2015. – V. 5, N 1. – P. 47-60.
162. Shu J., Ma R., Shui M., Wang Y., Long N., Wang D., Ren Y., Zhang R., Zheng W., Gao S. Facile fabrication of conducting hollow carbon nanofibers/Si composites for copper phthalocyanine-based field effect transistors and high performance lithium-ion batteries // *RSC Advances*. – 2012. – V. 2, N 22. – P. 8323.
163. Mambrini R. V., Maia C. Z., Ardisson J. D., de Souza P. P., Moura F. C. C. Fe/C and FeMo/C hybrid materials for the biphasic oxidation of fuel contaminants // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 41, N 1. – P. 142-150.
164. Oliveira A. A. S., Christofani T., Teixeira I. F., Ardisson J. D., Moura F. C. C. Magnetic amphiphilic nanocomposites based on silica–carbon for sulphur contaminant oxidation // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 39, N 7. – P. 5445-5452.
165. Hyun Y., Park E.-S., Mees K., Park H.-S., Willert-Porada M., Lee C.-S. Synthesis and Characterization of Carbon Nanofibers on Transition Metal Catalysts by Chemical Vapor Deposition // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2015. – V. 15, N 9. – P. 7293-7304.
166. Park E. S., Kim J. W., Lee C. S. Synthesis and characterization of carbon nanofibers on Co and Cu catalysts by chemical vapor deposition // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2014. – V. 35, N 6. – P. 1687-1691.

167. Park E.-S., Park H.-K., Park H.-S., Lee C.-S. Synthesis and Electrochemical Properties of CNFs-Si Composites as an Anode Material for Li Secondary Batteries // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2015. – V. 15, N 11. – P. 8961-8970.
168. Hyun Y., Choi J.-Y., Park H.-K., Bae J. Y., Lee C.-S. Synthesis and electrochemical performance of mesoporous SiO₂-carbon nanofibers composite as anode materials for lithium secondary batteries // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – V. 82. – P. 92-101.
169. Yu L., Fan G., Sui L., Dong H., Dong L. Synthesis of Y-shaped carbon nanofiber films by the decomposition of acetylene with copper catalysts // *Optoelectron. Adv. Mat.* – 2014. – V. 8, N 7-8. – P. 787-789.
170. Yu L., Mao C., Shi Y., Sui L., Fan G. High-yield synthesis of carbon nanofibers catalyzed by copper nanowires // *Optoelectron. Adv. Mat.* – 2015. – V. 9, N 11-12. – P. 1473-1475.
171. Ma Y., Sun X., Yang N., Xia J., Zhang L., Jiang X. Shape Controlled Growth of Carbon Nanostructures: Yield and Mechanism // *Chemistry – A European Journal*. – 2015. – V. 21, N 35. – P. 12370-12375.
172. Li M., Wu X., Zeng J., Hou Z., Liao S. Heteroatom Doped Carbon Nanofibers Synthesized by Chemical Vapor Deposition as Platinum Electrocatalyst Supports for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 182. – P. 351-360.
173. Gupta R., Kumar R., Sharma A., Verma N. Novel Cu-carbon nanofiber composites for the counter electrodes of dye-sensitized solar cells // *International Journal of Energy Research*. – 2015. – V. 39, N 5. – P. 668-680.
174. Jian X., Jiang M., Zhou Z., Zeng Q., Lu J., Wang D., Zhu J., Gou J., Wang Y., Hui D., Yang M. Gas-Induced Formation of Cu Nanoparticle as Catalyst for High-Purity Straight and Helical Carbon Nanofibers // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6, N 10. – P. 8611-8619.
175. Gong Y., Chen J., Zhang H. Z., Jin Y. Z., Yan J. B., Li B. H. Preparation and characterization of helical carbon nanofibers in low temperature // *Carbon Techniques*. – 2014. – V. 33, N 5. – P. 14-17.
176. Zhou W., Hao C. C. Ferroferric oxide modification of surface of carbon nanofibers // *Huazhong Keji Daxue Xuebao (Journal of Huazhong University of Science and Technology)*. – 2015. – V. 36, N 4. – P. 392-397.
177. Bhaduri B., Verma N. Removal of CO by Water-Gas Shift Reaction over Bimetal CeO₂ and Ni Nanoparticles Dispersed in Carbon Micro-nanofibers // *Catalysis Letters*. – 2015. – V. 145, N 6. – P. 1262-1271.
178. Jian X., Wang D., Liu H., Jiang M., Zhou Z., Lu J., Xu X., Wang Y., Wang L., Gong Z., Yang M., Gou J., Hui D. Controllable synthesis of carbon coils and growth mechanism for twinning double-helix catalyzed by Ni nanoparticle // *Composites Part B: Engineering*. – 2014. – V. 61. – P. 350-357.
179. Li Y., Hou X., Wang J., Mao J., Gao Y., Hu S. Catalyst Ni-assisted synthesis of interweaved SiO/G/CNTs&CNFs composite as anode material for lithium-ion batteries // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2015. – V. 26, N 10. – P. 7507-7514.

180. Lin J.-F., Mohl M., Nelo M., Toth G., Kukovecz Á., Kónya Z., Sridhar S., Vajtai R., Ajayan P. M., Su W.-F., Jantunen H., Kordas K. Facile synthesis of nanostructured carbon materials over Raney nickel catalyst films printed on Al₂O₃ and SiO₂ substrates // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – V. 3, N 8. – P. 1823-1829.
181. Fleaca C. T., Le Normand F. Ni-catalysed carbon nanotubes and nanofibers assemblies grown on TiN/Si(100) substrates using hot-filaments combined with d.c. plasma CVD // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2014. – V. 56. – P. 435-440.
182. Yoo H.-S., Park C.-H., Yun S.-J., Joo S.-K., Hwang N.-M. Effect of Base Layers beneath Ni Catalyst on the Growth of Carbon Nanofibers Using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 47, N 4R. – P. 2306.
183. Li M., Fan G., Qin H., Li F. Investigation of the Structure and Catalytic Performance of Highly Dispersed Ni-Based Catalysts for the Growth of Carbon Nanostructures // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – V. 51, N 37. – P. 11892-11900.
184. Chhoker S., Vinayak S., Shukla A. K., Vankar V. D. Field emission studies of carbon nanostructures synthesised over Ni–Cr catalyst layer // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2011. – V. 6, N 4. – P. 374-388.
185. Dikio E., Bixa N. Carbon Nanotubes Synthesis by Catalytic Decomposition of Ethyne Using Fe/Ni Catalyst on Aluminium Oxide Support // *International Journal of Applied Chemistry*. – 2011. – V. 7, N 1. – P. 35-42.
186. Sadeghzadeh-Darabi F., Padervand M., Khodadadi-Moghaddam M., Salari H., Ahmadvand S., Gholami M. R. Growth of Carbon Nanofibers on Ni-Catalysts by Chemical Vapor Deposition Method // *Advanced Science, Engineering and Medicine*. – 2012. – V. 4, N 4. – P. 294-298.
187. Latorre N., Cazaña F., Martínez-Hansen V., Royo C., Romeo E., Monzón A. Ni-Co-Mg-Al catalysts for hydrogen and carbonaceous nanomaterials production by CCVD of methane // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 172, N 1. – P. 143-151.
188. Karimi S., Bibak F., Meshkani F., Rastegarpanah A., Deng J., Liu Y., Dai H. Promotional roles of second metals in catalyzing methane decomposition over the Ni-based catalysts for hydrogen production: A critical review // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46, N 39. – P. 20435-20480.
189. Musamali R., Isa Y. M. A novel catalyst system for methane decomposition // *International Journal of Energy Research*. – 2018. – V. 42, N 14. – P. 4372-4382.
190. Zapata B., Valenzuela M. A., Palacios J., Torres-Garcia E. Effect of Ca, Ce or K oxide addition on the activity of Ni/SiO₂ catalysts for the methane decomposition reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, N 21. – P. 12091-12097.
191. Italiano G., Espro C., Arena F., Frusteri F., Parmaliana A. Catalytic Features of Mg Modified Ni/SiO₂/Silica Cloth Systems in the Decomposition of Methane for Making “CO_x-Free” H₂ // *Catalysis Letters*. – 2008. – V. 124, N 1-2. – P. 7-12.

192. Чесноков В. В. Закономерности образования углерода из углеводородов на металлических катализаторах; ИК СО РАН. – Новосибирск, 1999.
193. Буянов Р. А., Чесноков В. В. Открытие и изучение механизма "карбидного цикла" каталитического разложения углеводородов и образования углеродных композитов // Катализ и катализаторы: Фундаментальные исследования Института катализа им. Г. К. Борескова. – Новосибирск: Изд-во Ин-та катализ. СО РАН, 1998. – С. 91-93.
194. Reshetenko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R., Chuvilin A. L. Catalytic filamentous carbon as supports for nickel catalysts // Carbon. – 2004. – V. 42, N 1. – P. 143-148.
195. Reshetenko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R., Chuvilin A. L., Likholobov V. A. Microdesign of Nickel-Copper Alloy Catalysts for Production of New Carbon Materials // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2000. – V. 2, N 3-4. – P. 237-244.
196. Shinkarev V. V., Glushenkov A. M., Kuvshinov D. G., Kuvshinov G. G. Nanofibrous carbon with herringbone structure as an effective catalyst of the H₂S selective oxidation // Carbon. – 2010. – V. 48, N 7. – P. 2004-2012.
197. Solovyev E., Kuvshinov D., Ermakov D., Kuvshinov G. Production of hydrogen and nanofibrous carbon by selective catalytic decomposition of propane // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34, N 3. – P. 1310-1323.
198. Zavarukhin S., Kuvshinov G. Mathematic modeling of the process of production of nanofibrous carbon from methane in an isothermal reactor with a fixed bed of the Ni–Al₂O₃ catalyst // Chemical Engineering Journal. – 2006. – V. 120, N 3. – P. 139-147.
199. Подъячева О. Ю. Углеродные нановолокна, допированные азотом, и нанокompозиты на их основе: синтез, физико-химические свойства и применение; ИК СО РАН. – Новосибирск, 2015.
200. Подъячева О. Ю., Исмагилов З. Р., Буянов Р. А. Разработка способа допирования углеродных наноматериалов азотом // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24, № 1. – С. 57-60.
201. Vedyagin A. A., Mishakov I. V., Tsyurulnikov P. G. The features of the CO disproportionation reaction over iron-containing catalysts prepared by different methods // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2015. – V. 117, N 1. – P. 35-46.
202. Чичкань А. С., Чесноков В. В. Метод каталитического разложения легких углеводородов на катализаторе Ni–Cu–Fe/Al₂O₃ для создания технологии утилизации попутных нефтяных газов // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 3. С. 377-381.
203. Стрельцов И. А., Мишаков И. В., Токарева И. В., Голохваст К. С., Ведягин А. А., Корнеев Д. В. Перспективы использования ультразвуковой возгонки для приготовления катализатора синтеза углеродных нановолокон // Российские нанотехнологии. – 2014. Т. 9, №11-12. – С. 89-94.
204. Krasnikova I. V., Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Bauman Y. I., Korneev D. V. Surface modification of microfibrillar materials with nanostructured carbon // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 186. – P. 220-227.

205. Курмашов П. Б., Баннов А. Г., Дюкова К. Д., Нецкина О. В., Ухина А. В., Кувшинов Г. Г. Приготовление катализаторов синтеза нановолокнистого углерода методом "горения растворов" // Химическая промышленность сегодня. – 2014. № 8. – С. 6-17.
206. Kurmashov P. B., Vannov A. G., Popov M. V., Brester A. E., Ukhina A. V., Ishchenko A. V., Maksimovskii E. A., Tolstobrova L. I., Chulkov A. O., Kuvshinov G. G. CO_x-free catalytic decomposition of methane over solution combustion synthesis derived catalyst: Synthesis of hydrogen and carbon nanofibers // International Journal of Energy Research. – 2022. – V. 46, N 9. – P. 11957-11971.
207. Krasnikova I. V., Mishakov I. V., Bauman Y. I., Karnaukhov T. M., Vedyagin A. A. Preparation of NiO-CuO-MgO fine powders by ultrasonic spray pyrolysis for carbon nanofibers synthesis // Chemical Physics Letters. – 2017. – V. 684. – P. 36-38.
208. Agüero A., Gutiérrez M., Korcakova L., Nguyen T. T. M., Hinnemann B., Saadi S. Metal Dusting Protective Coatings. A Literature Review // Oxidation of Metals. – 2011. – V. 76, N 1-2. – P. 23-42.
209. Chun C. M., Mumford J. D., Ramanarayanan T. A. Metal Dusting Corrosion of Cobalt // Journal of The Electrochemical Society. – 2003. – V. 150, N 2. – P. B76.
210. Zhang J., Young D. J. Kinetics and mechanisms of nickel metal dusting I. Kinetics and morphology // Corrosion Science. – 2007. – V. 49, N 3. – P. 1496-1512.
211. Zhang Q., Han B., Heier K., Li J. X., Hoffman J., Lin M., Derecskei-Kovacs A., Cheng H. First Principles Study of Steam Carbon Reaction on γ -Fe(111) Surface // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115, N 24. – P. 12068-12076.
212. Szakálos P. Mechanisms and driving forces of metal dusting // Materials and Corrosion. – 2003. – V. 54, N 10. – P. 752-762.
213. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. / Young D. J.: Elsevier, 2008.
214. Grabke H. J. Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting // Materials and Corrosion. – 1998. – V. 49, N 5. – P. 303-308.
215. Szakálos P. Mechanisms of metal dusting; KTH (Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden), 2004.
216. Nishiyama Y., Kudo T., Otsuka N. A Metallurgical Approach to Metal Dusting of Nickel-Base Alloys // Materials Transactions. – 2005. – V. 46, N 8. – P. 1890-1896.
217. Chun C. M., Bhargava G., Ramanarayanan T. A. Metal Dusting Corrosion of Nickel-Based Alloys // Journal of The Electrochemical Society. – 2007. – V. 154, N 5. – P. C231.
218. Schmid B., Aas N., Grong Ø., Ødegård R. In situ environmental scanning electron microscope observations of catalytic processes encountered in metal dusting corrosion on iron and nickel // Applied Catalysis A: General. – 2001. – V. 215, N 1-2. – P. 257-270.
219. Mishakov I. V., Bauman Y. I., Korneev D. V., Vedyagin A. A. Metal Dusting as a Route to Produce Active Catalyst for Processing Chlorinated Hydrocarbons into Carbon Nanomaterials // Topics in Catalysis. – 2013. – V. 56, N 11. – P. 1026-1032.

220. Бауман Ю. И., Кенжин Р. М., Володин А. М., Мишаков И. В., Ведягин А. А. Формирование центров роста углеродных нановолокон в процессе самодиспергирования Ni-содержащих сплавов: исследование методом ферромагнитного резонанса // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20, № 2. – С. 157-165.
221. Chun C. M., Mumford J. D., Ramanarayanan T. A. Metal Dusting Corrosion of Cobalt // Journal of The Electrochemical Society. – 2003. – V. 150, N 2. – P. B76-B82.
222. Chang C.-H., Tsai W.-T. Carburization behavior under the pits induced by metal dusting in 304L and 347 stainless steels // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V. 116, N 2-3. – P. 426-432.
223. Chang J.-K., Tsai H.-Y., Tsai W.-T. Different Types of Nanosized Carbon Materials Produced by a Metal Dusting Process // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112, N 51. – P. 20143-20148.
224. Ghorbani H., Rashidi A. M., Rastegari S., Mirdamadi S., Alaei M. Mass production of multi-wall carbon nanotubes by metal dusting process with high yield // Materials Research Bulletin. – 2011. – V. 46, N 5. – P. 716-721.
225. Nerushev O. A., Novopashin S. A., Smovzh D. V. Synthesis of carbon nanofibers on an austenitic stainless steel // Nanotechnologies in Russia. – 2008. – V. 3, N 7-8. – P. 464-469.
226. Pacheco Benito S., Lefferts L. The production of a homogeneous and well-attached layer of carbon nanofibers on metal foils // Carbon. – 2010. – V. 48, N 10. – P. 2862-2872.
227. Romero P., Oro R., Campos M., Torralba J. M., Guzman de Villoria R. Simultaneous synthesis of vertically aligned carbon nanotubes and amorphous carbon thin films on stainless steel // Carbon. – 2015. – V. 82. – P. 31-38.
228. Camilli L., Scarselli M., Del Gobbo S., Castrucci P., Lamastra F. R., Nanni F., Gautron E., Lefrant S., D’Orazio F., Lucari F., De Crescenzi M. High coercivity of iron-filled carbon nanotubes synthesized on austenitic stainless steel // Carbon. – 2012. – V. 50, N 2. – P. 718-721.
229. Hashempour M., Vincenzo A., Zhao F., Bestetti M. Direct growth of MWCNTs on 316 stainless steel by chemical vapor deposition: Effect of surface nano-features on CNT growth and structure // Carbon. – 2013. – V. 63. – P. 330-347.
230. He M., Fedotov P. V., Obraztsova E. D., Viitanen V., Sainio J., Jiang H., Kauppinen E. I., Niemelä M., Lehtonen J. Chiral-selective growth of single-walled carbon nanotubes on stainless steel wires // Carbon. – 2012. – V. 50, N 11. – P. 4294-4297.
231. Vishwakarma R., Shinde S. M., Rosmi M. S., Takahashi C., Papon R., Mahyavanshi R. D., Ishii Y., Kawasaki S., Kalita G., Tanemura M. Influence of oxygen on nitrogen-doped carbon nanofiber growth directly on nichrome foil // Nanotechnology. – 2016. – V. 27, N 36. – P. 365602.
232. P. Speck, D. J. Young, J. Zhang. Metal Dusting of Nickel–Aluminium Alloys // Oxidation of Metals, 2010, V. 73, P. 255-274.

233. Бауман Ю. И., Мишаков И. В., Ведягин А. А., Дмитриев С. В., Мельгунов М. С., Буянов Р. А. Переработка компонентов хлорорганических отходов на массивных металлических катализаторах // Катализ в промышленности. – 2012. № 2. – С. 18-24.
234. Буянов Р. А., Мишаков И. В., Ведягин А. А. Получение углеродных наноматериалов в процессе утилизации хлорорганических отходов // Химия твердого топлива. – 2014. – Т. 2014, № 3. – С. 60-64.
235. Wang H., Yang X., Wu Q., Zhang Q., Chen H., Jing H., Wang J., Mi S.-B., Rogach A. L., Niu C. Encapsulating Silica/Antimony into Porous Electrospun Carbon Nanofibers with Robust Structure Stability for High-Efficiency Lithium Storage // ACS Nano. – 2018. – V. 12, N 4. – P. 3406-3416.
236. Zheng G., Zhang Q., Cha J. J., Yang Y., Li W., Seh Z. W., Cui Y. Amphiphilic Surface Modification of Hollow Carbon Nanofibers for Improved Cycle Life of Lithium Sulfur Batteries // Nano Letters. – 2013. – V. 13, N 3. – P. 1265-1270.
237. Sandström R., Ekspong J., Annamalai A., Sharifi T., Klechikov A., Wågberg T. Fabrication of microporous layer – free hierarchical gas diffusion electrode as a low Pt-loading PEMFC cathode by direct growth of helical carbon nanofibers // RSC Advances. – 2018. – V. 8, N 72. – P. 41566-41574.
238. Roman J., Neri W., Derré A., Poulin P. Electrospun lignin-based twisted carbon nanofibers for potential microelectrodes applications // Carbon. – 2019. – V. 145. – P. 556-564.
239. Gong J., Liu J., Jiang Z., Feng J., Chen X., Wang L., Mijowska E., Wen X., Tang T. Striking influence of chain structure of polyethylene on the formation of cup-stacked carbon nanotubes/carbon nanofibers under the combined catalysis of CuBr and NiO // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – V. 147. – P. 592-601.
240. Komori K., Huang J., Mizushima N., Ko S., Tatsuma T., Sakai Y. Controlled direct electron transfer kinetics of fructose dehydrogenase at cup-stacked carbon nanofibers // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – V. 19, N 40. – P. 27795-27800.
241. Jadhav S. A., Dhavale S. B., Patil A. H., Patil P. S. Brief overview of electrospun polyacrylonitrile carbon nanofibers: Preparation process with applications and recent trends // Material Design & Processing Communications. – 2019. – V. 1, N 5, P. e83.
242. Lu W., He T., Xu B., He X., Adidharma H., Radosz M., Gasem K., Fan M. Progress in catalytic synthesis of advanced carbon nanofibers // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – V. 5, № 27. – P. 13863-13881.
243. Liu Y., Zhou J., Chen L., Zhang P., Fu W., Zhao H., Ma Y., Pan X., Zhang Z., Han W., Xie E. Highly Flexible Freestanding Porous Carbon Nanofibers for Electrodes Materials of High-Performance All-Carbon Supercapacitors // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – V. 7, N 42. – P. 23515-23520.

244. Zheng M., Xiao X., Li L., Gu P., Dai X., Tang H., Hu Q., Xue H., Pang H. Hierarchically nanostructured transition metal oxides for supercapacitors // *Science China Materials*. – 2017. – V. 61, № 2. – P. 185-209.
245. Pant B., Park M., Ojha G. P., Park J., Kuk Y.-S., Lee E.-J., Kim H.-Y., Park S.-J. Carbon nanofibers wrapped with zinc oxide nano-flakes as promising electrode material for supercapacitors // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – V. 522. – P. 40-47.
246. Azwar E., Wan Mahari W. A., Chuah J. H., Vo D.-V. N., Ma N. L., Lam W. H., Lam S. S. Transformation of biomass into carbon nanofiber for supercapacitor application – A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43, N 45. – P. 20811-20821.
247. Liu Y., Si L., Du Y., Zhou X., Dai Z., Bao J. Strongly Bonded Selenium/Microporous Carbon Nanofibers Composite as a High-Performance Cathode for Lithium–Selenium Batteries // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, N 49. – P. 27316-27321.
248. Yin H., Li Q., Cao M., Zhang W., Zhao H., Li C., Huo K., Zhu M. Nanosized-bismuth-embedded 1D carbon nanofibers as high-performance anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries // *Nano Research*. – 2017. – V. 10, N 6. – P. 2156-2167.
249. Yin H., Qu H.-Q., Liu Z., Jiang R.-Z., Li C., Zhu M.-Q. Long cycle life and high rate capability of three dimensional CoSe₂ grain-attached carbon nanofibers for flexible sodium-ion batteries // *Nano Energy*. – 2019. – V. 58. – P. 715-723.
250. Xu Y., Zhang C., Zhou M., Fu Q., Zhao C., Wu M., Lei Y. Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cyclability for potassium ion batteries // *Nature Communications*. – 2018. – V. 9, N 1, P. 1720.
251. Adams R. A., Syu J.-M., Zhao Y., Lo C.-T., Varma A., Pol V. G. Binder-Free N- and O-Rich Carbon Nanofiber Anodes for Long Cycle Life K-Ion Batteries // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9, N 21. – P. 17872-17881.
252. Chung S., Shin D., Choun M., Kim J., Yang S., Choi M., Kim J. W., Lee J. Improved water management of Pt/C cathode modified by graphitized carbon nanofiber in proton exchange membrane fuel cell // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 399. – P. 350-356.
253. Liu X., Yang Z., Zhang Y., Li C., Dong J., Liu Y., Cheng H. Electrospun multifunctional sulfonated carbon nanofibers for design and fabrication of SPEEK composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42, N 15. – P. 10275-10284.
254. Karuppanan K. K., Raghu A. V., Panthalingal M. K., Pullithadathil B. Tailored Hollow Core/Mesoporous Shell Carbon Nanofibers as Highly Efficient and Durable Cathode Catalyst Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells // *ChemElectroChem*. – 2019. – V. 6, N 7. – P. 2029-2042.
255. Qiu J., He D., Zhao R., Sun B., Ji H., Zhang N., Li Y., Lu X., Wang C. Fabrication of highly dispersed ultrafine Co₉S₈ nanoparticles on carbon nanofibers as low-cost counter electrode for dye-sensitized solar cells // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – V. 522. – P. 95-103.

256. Zhao Y., Liang J., Wang C., Ma J., Wallace G. G. Tunable and Efficient Tin Modified Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers for Electrochemical Reduction of Aqueous Carbon Dioxide // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – V. 8, N 10.
257. Wang M.-x., Guo Z.-y., Huang Z.-h., Kang F.-y. Preparation of porous carbon nanofibers with controllable pore structures for low-concentration NO removal at room temperature // *New Carbon Materials*. – 2016. – V. 31, N 3. – P. 277-286.
258. Hu J., Chen D., Li N., Xu Q., Li H., He J., Lu J. In situ fabrication of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2$ on carbon nanofibers for efficient photocatalytic removal of NO under visible-light irradiation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 217. – P. 224-231.
259. Haider M. R., Jiang W.-L., Han J.-L., Sharif H. M. A., Ding Y.-C., Cheng H.-Y., Wang A.-J. In-situ electrode fabrication from polyaniline derived N-doped carbon nanofibers for metal-free electro-Fenton degradation of organic contaminants // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – V. 256. – N 5. – P. 117774.
260. Ayusheev A. B., Taran O. P., Seryak I. A., Podyacheva O. Y., Descorme C., Besson M., Kibis L. S., Boronin A. I., Romanenko A. I., Ismagilov Z. R., Parmon V. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 146. – P. 177-185.
261. Pant B., Pant H. R., Park M., Liu Y., Choi J.-W., Barakat N. A. M., Kim H.-Y. Electrospun CdS-TiO_2 doped carbon nanofibers for visible-light-induced photocatalytic hydrolysis of ammonia borane // *Catalysis Communications*. – 2014. – V. 50. – P. 63-68.
262. Monereo O., Prades J. D., Cirera A. Self-heating effects in large arrangements of randomly oriented carbon nanofibers: Application to gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – V. 211. – P. 489-497.
263. Zhang J., Zhu Z., Chen C., Chen Z., Cai M., Qu B., Wang T., Zhang M. ZnO-carbon nanofibers for stable, high response, and selective H_2S sensors // *Nanotechnology*. – 2018. – V. 29, N 27.
264. Cha J.-H., Choi S.-J., Yu S., Kim I.-D. 2D WS_2 -edge functionalized multi-channel carbon nanofibers: effect of WS_2 edge-abundant structure on room temperature NO_2 sensing // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5, N 18. – P. 8725-8732.
265. Mirzaei E., Ai J., Ebrahimi-Barough S., Verdi J., Ghanbari H., Faridi-Majidi R. The Differentiation of Human Endometrial Stem Cells into Neuron-Like Cells on Electrospun PAN-Derived Carbon Nanofibers with Random and Aligned Topographies // *Molecular Neurobiology*. – 2015. – V. 53, N 7. – P. 4798-4808.
266. Ashfaq M., Verma N., Khan S. Highly effective Cu/Zn-carbon micro/nanofiber-polymer nanocomposite-based wound dressing biomaterial against the *P. aeruginosa* multi- and extensively drug-resistant strains // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – V. 77. – P. 630-641.

267. Ji J., Duan X., Qian G., Zhou X., Chen D., Yuan W. In Situ Production of Ni Catalysts at the Tips of Carbon Nanofibers and Application in Catalytic Ammonia Decomposition // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52, N 5. – P. 1854-1858.
268. Duan X., Ji J., Qian G., Zhou X., Chen D. Recent advances in synthesis of reshaped Fe and Ni particles at the tips of carbon nanofibers and their catalytic applications // *Catalysis Today*. – 2015. – V. 249. – P. 2-11.
269. Fukuoka A., Dhepe P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – V. 45, N 31. – P. 5161-5163.
270. Luo C., Wang S., Liu H. Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46, N 40. – P. 7636-7639.
271. Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А. Новые металл-углеродные катализаторы. I. Способ приготовления, область применения // *Кинетика и катализ*. – 1998. – Т. 39, № 3. – С. 407-415.
272. Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А., Зайковский В. И., Плясова Л. М., Бухтияров В. И., Просвирин И. П., Новгородов Б. Н. Новые металл-углеродные катализаторы. II. Причины селективного действия никелевых катализаторов в реакциях гидрирования // *Кинетика и катализ*. – 1998. – Т. 39, № 3. – С. 416-421.
273. Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А., Зайковский В. И. Новые катализаторы типа металл-нитевидный углерод: от фундаментальных исследований к технологии // *Кинетика и катализ*. 2005. – Т. 46, № 5. – С. 701-710.
274. Зайцева Н. А., Гойдин В. В., Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Уткин В. А. Катализаторы на основе нитевидного углерода в реакциях гидрирования ароматических соединений // *Кинетика и катализ*. 2011. – Т. 52, № 5. – С. 787-791.
275. Mahata N., Cunha A. F., Órfão J. J. M., Figueiredo J. L. Hydrogenation of nitrobenzene over nickel nanoparticles stabilized by filamentous carbon // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 351, N 2. – P. 204-209.
276. Mahata N., Cunha A. F., Órfão J. J. M., Figueiredo J. L. Hydrogenation of chloronitrobenzenes over filamentous carbon stabilized nickel nanoparticles // *Catalysis Communications*. – 2009. – V. 10, N 8. – P. 1203-1206.
277. Schüth F., Palkovits R., Schlögl R., Su D. S. Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5, N 4. – P. 6278-6289.
278. García-Bordejé E., Armenise S., Roldán L. Toward Practical Application of H₂ Generation from Ammonia Decomposition Guided by Rational Catalyst Design // *Catalysis Reviews*. – 2014. – V. 56, N 2. – P. 220-237.
279. Ji J., Pham T. H., Duan X., Qian G., Li P., Zhou X., Chen D. Morphology dependence of catalytic properties of Ni nanoparticles at the tips of carbon nanofibers for ammonia

- decomposition to generate hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39, N 35. – P. 20722-20730.
280. Duan X., Ji J., Qian G., Fan C., Zhu Y., Zhou X., Chen D., Yuan W. Ammonia decomposition on Fe(110), Co(111) and Ni(111) surfaces: A density functional theory study // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2012. – V. 357. – P. 81-86.
281. Duan X., Qian G., Liu Y., Ji J., Zhou X., Chen D., Yuan W. Structure sensitivity of ammonia decomposition over Ni catalysts: A computational and experimental study // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – V. 108. – P. 112-117.
282. Rodriguez A. J., Guzman M. E., Lim C.-S., Minaie B. Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics // *Carbon*. – 2011. – V. 49, N 3. – P. 937-948.
283. Al-Saleh M. H., Sundararaj U. Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2011. – V. 42, N 12. – P. 2126-2142.
284. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. / Мелешко А. И., Половников С. П. – Москва: Сайнс-Пресс, 2007. – 192 с.
285. Zhou Y., Pervin F., Jeelani S., Mallick P. K. Improvement in mechanical properties of carbon fabric-epoxy composite using carbon nanofibers // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – V. 198, N 1-3. – P. 445-453.
286. Yang Z., Hollar J., Shi X. Surface-sulfonated polystyrene microspheres improve crack resistance of carbon microfiber-reinforced Portland cement mortar // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 45, N 13. – P. 3497-3505.
287. Parveen S., Rana S., Figueiro R., Liu T. A Review on Nanomaterial Dispersion, Microstructure, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Reinforced Cementitious Composites // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – V. 2013, N 1.
288. Раков Э. Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82, № 1. – С. 27-47.
289. Chen Q., Wu W., Zhao Y., Xi M., Xu T., Fong H. Nano-epoxy resins containing electrospun carbon nanofibers and the resulting hybrid multi-scale composites // *Composites Part B: Engineering*. – 2014. – V. 58. – P. 43-53.
290. Ваганов В. Е., Захаров В. Д., Баранова Ю. В., Закревская Л. В., Абрамов Д. В., Ногтев Д. С., Козий В. Н. Структура и свойства ячеистого газобетона, модифицированного углеродными наноструктурами // *Строительные материалы*. – 2010. № 9. – С. 59-61.
291. Shah S. P., Konsta-Gdoutos M. S., Metaxa Z. S., Mondal P. Nanoscale Modification of Cementitious Materials // *Nanotechnology in Construction 3*. – 2009. – С. 125-130.
292. Makar J. M., Margeson J. C., Luh J. Carbon nanotube/cement composites - early results and potential applications // *3rd International Conference on Construction Materials:*

- Performance, Innovation and Structural Implications, August 21, 2005, Vancouver, B.C., Canada. – P. 1-10.
293. Yakovlev G., Kerienė J., Gailius A., Girnienė I. Cement based foam concrete reinforced by carbon nanotubes // *Materials Science (Medžiagotyra)*. – 2006. – V. 12, N 2. – P. 147-151.
294. Tyson B. M., Abu Al-Rub R. K., Yazdanbakhsh A., Grasley Z. Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers for Enhancing the Mechanical Properties of Nanocomposite Cementitious Materials // *Journal of Materials in Civil Engineering*. – 2011. – V. 23, N 7. – P. 1028-1035.
295. Abu Al-Rub R. K., Tyson B. M., Yazdanbakhsh A., Grasley Z. Mechanical Properties of Nanocomposite Cement Incorporating Surface-Treated and Untreated Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers // *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*. – 2012. – V. 2, N 1. – P. 1-6.
296. Wang S., Lim J. L. G., Tan K. H. Performance of lightweight cementitious composite incorporating carbon nanofibers // *Cement and Concrete Composites*. – 2020. – V. 109. – P. 103561.
297. Ahmed Sbia L., Peyvandi A., Soroushian P., Lu J., Balachandra A. M. Enhancement of Ultrahigh Performance Concrete Material Properties with Carbon Nanofiber // *Advances in Civil Engineering*. – 2014. – V. 2014. – P. 1-10.
298. Gdoutos E. E., Konsta-Gdoutos M. S., Danoglidis P. A. Portland cement mortar nanocomposites at low carbon nanotube and carbon nanofiber content: A fracture mechanics experimental study // *Cement and Concrete Composites*. – 2016. – V. 70. – P. 110-118.
299. Sanchez F., Zhang L., Ince C. Multi-scale Performance and Durability of Carbon Nanofiber/Cement Composites. In: Bittnar, Z., Bartos, P.J.M., Němeček, J., Šmilauer, V., Zeman, J. (eds) *Nanotechnology in Construction 3*. – 2009. – Springer, Berlin, Heidelberg.
300. Chen Z., Lim J. L. G., Yang E.-H. Ultra high performance cement-based composites incorporating low dosage of plasma synthesized carbon nanotubes // *Materials & Design*. – 2016. – V. 108. – P. 479-487.
301. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review // *Construction and Building Materials*. – 2010. – V. 24, N 11. – P. 2060-2071.
302. Elgafy A., Lafdi K. Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials // *Carbon*. – 2005. – V. 43, N 15. – P. 3067-3074.
303. Al-Mansob R. A., Katman H. Y., Al-Sabaei A. M., Zamzami M., Al-Fakih A., Wei W. K., Jassam T. M., Alsharif J., Surol S. B., Yusof N. H., Koting S. Effect of Carbon Nanofibers on Physical, Adhesion and Rheological Properties of Liquid Epoxidized Natural Rubber Modified Asphalt // *Materials*. – 2022. – V. 15, N 11. – P. 3870.
304. Yang Y., Gupta M. C., Dudley K. L., Lawrence R. W. The fabrication and electrical properties of carbon nanofibre–polystyrene composites // *Nanotechnology*. – 2004. – V. 15, N 11. – P. 1545-1548.

305. Song W., Cao M., Hou Z., Yuan J., Fang X. High-temperature microwave absorption and evolutionary behavior of multiwalled carbon nanotube nanocomposite // *Scripta Materialia*. – 2009. – V. 61, N 2. – P. 201-204.
306. Van Hattum F. W. J., Bernardo C. A., Finegan J. C., Tibbetts G. G., Alig R. L., Lake M. L. A study of the thermomechanical properties of carbon fiber-polypropylene composites // *Polymer Composites*. – 2004. – V. 20, N 5. – P. 683-688.
307. Shofner M. L., Lozano K., Rodríguez-Macías F. J., Barrera E. V. Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – V. 89, N 11. – P. 3081-3090.
308. Ren X., Wang X. Q., Sui G., Zhong W. H., Fuqua M. A., Ulven C. A. Effects of carbon nanofibers on crystalline structures and properties of ultrahigh molecular weight polyethylene blend fabricated using twin-screw extrusion // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – V. 107, N 5. – P. 2837-2845.
309. Coleman J. N., Khan U., Blau W. J., Gun'ko Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // *Carbon*. – 2006. – V. 44, N 9. – P. 1624-1652.
310. Qian D., Dickey E. C., Andrews R., Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites // *Applied Physics Letters*. – 2000. – T. 76, N 20. – P. 2868-2870.
311. Yadav D., Amini F., Ehrmann A. Recent advances in carbon nanofibers and their applications – A review // *European Polymer Journal*. – 2020. – V. 138. – P. 109963.
312. Майникова Н. Ф., Ярмизина А. Ю., Трофимов Д. В., Костромина Н. В., Кравченко Т. П., Яковлева К. А. Исследование влияния углеродных наноуполннителей на свойства композитов на основе полипропилена // *Платические массы*. – 2020. – № 3-4. – С. 23-25.
313. Zepeda Rodríguez Z., Arellano Martínez M. R., Cruz Barba E., Zamudio Ojeda A., Rodrigue D., Vázquez Lepe M., González Núñez R. Mechanical and thermal properties of polyethylene/carbon nanofiber composites produced by rotational molding // *Polymer Composites*. – 2019. – V. 41, N 4. – P. 1224-1233.
314. D'yachkovskii F. S., Novokshonova L. A. The Synthesis and Properties of Polymerisation-filled Polyalkenes // *Russian Chemical Reviews*. – 1984. – V. 53, N 2. – P. 117-131.
315. Zdanovich A. A., Semikolenova N. V., Kuznetsov V. L., Matsko M. A., Moseenkov S. I., Zakharov V. A. Formation of Ziegler-type catalytic systems on the surface of multiwalled carbon nanotubes for the production of composite materials by in situ polymerization // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2019. – V. 136, N 46. – P. 48212.
316. Swain B., Bhuyan S., Behera R., Sanjeeb Mohapatra S., Behera A. Wear: A Serious Problem in Industry // *Tribology in Materials and Manufacturing - Wear, Friction and Lubrication*, 2021.

317. Wang B., Qiu F., Barber G. C., Zou Q., Wang J., Guo S., Yuan Y., Jiang Q. Role of nano-sized materials as lubricant additives in friction and wear reduction: A review // *Wear*. – 2022. – V. 490-491. – P. 204206.
318. Gulzar M., Masjuki H. H., Kalam M. A., Varman M., Zulkifli N. W. M., Mufti R. A., Zahid R. Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – V. 18, N 8.
319. Guo Z., Zhang Y., Wang J., Gao C., Zhang S., Zhang P., Zhang Z. Interactions of Cu nanoparticles with conventional lubricant additives on tribological performance and some physicochemical properties of an ester base oil // *Tribology International*. – 2020. – V. 141. – P. 105941.
320. Гинзбург Б. М., Купчин А. Н., Пониматкин В. П., Точильников Д. Г., Шепелевский А. А. Способ получения смазочного материала // Патент РФ 2448154, 2011.
321. Hvizdoš P., Puchý V., Duszová A., Dusza J. Tribological behavior of carbon nanofiber–zirconia composite // *Scripta Materialia*. – 2010. – V. 63, N 2. – P. 254-257.
322. Yamamoto G., Omori M., Yokomizo K., Hashida T., Adachi K. Structural characterization and frictional properties of carbon nanotube/alumina composites prepared by precursor method // *Materials Science and Engineering: B*. – 2008. – V. 148, N 1-3. – P. 265-269.
323. Пузырь А., Селютин Г., Воробьев В., Федорова Е., Пуртов К., Ворошилов В., Бондарь В. Перспективы использования детонационных наноалмазов с повышенной коллоидной устойчивостью в технических областях // *Нанотехника*. – 2006. № 4. – С. 96-106.
324. Zhai W., Srikanth N., Kong L. B., Zhou K. Carbon nanomaterials in tribology // *Carbon*. – 2017. – V. 119. – P. 150-171.
325. Berman D., Erdemir A., Sumant A. V. Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces // *Carbon*. – 2013. – V. 54. – P. 454-459.
326. Wang G. J., Liu Y. W., Guo Y. J., Zhang Z. X., Xu M. X., Yang Z. X. Surface modification and characterizations of basalt fibers with non-thermal plasma // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201, N 15. – P. 6565-6568.
327. Deng C., Jiang J., Liu F., Fang L., Wang J., Li D., Wu J. Influence of graphene oxide coatings on carbon fiber by ultrasonically assisted electrophoretic deposition on its composite interfacial property // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – V. 272. – P. 176-181.
328. Gao S., Mader E., Plonka R. Nanocomposite coatings for healing surface defects of glass fibers and improving interfacial adhesion // *Composites Science and Technology*. – 2008. – V. 68, N 14. – P. 2892-2901.
329. Zhang R. L., Huang Y. D., Liu L., Tang Y. R., Su D., Xu L. W. Effect of emulsifier content of sizing agent on the surface of carbon fibres and interface of its composites // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257, N 8. – P. 3519-3523.

330. Lachman N., Qian H., Houllé M., Amadou J., Shaffer M. S. P., Wagner H. D. Fracture behavior of carbon nanotube/carbon microfiber hybrid polymer composites // *Journal of Materials Science*. – 2013. – V. 48, N 16. – P. 5590-5595.
331. Meng L.-Y., Moon C.-W., Im S.-S., Lee K.-H., Byun J.-H., Park S.-J. Effect of Ni catalyst dispersion on the growth of carbon nanofibers onto carbon fibers // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – V. 142, N 1. – P. 26-31.
332. Tzeng S.-S., Hung K.-H., Ko T.-H. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics // *Carbon*. – 2006. – V. 44, N 5. – P. 859-865.
333. Curlidd D. B. Continuous process for the production of carbonnanofiber reinforced continuous fiber performs and composites made there from // *United States Patent 2009-0220409*, 03.09.2009.
334. Thostenson E. T., Li W. Z., Wang D. Z., Ren Z. F., Chou T. W. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 91, N 9. – P. 6034-6037.
335. Rahmanian S., Thean K. S., Suraya A. R., Shazed M. A., Mohd Salleh M. A., Yusoff H. M. Carbon and glass hierarchical fibers: Influence of carbon nanotubes on tensile, flexural and impact properties of short fiber reinforced composites // *Materials & Design*. – 2013. – V. 43. – P. 10-16.
336. Семенова Е. С., Саввинова М. Е., Соколова М. Д. Влияние наполнителей различной природы на свойства полиэтилена марки ПЭ80Б // *Ремонт, восстановление, модернизация*. – 2011. N 3. – P. 5-8.
337. Zhang Q., Liu J., Sager R., Dai L., Baur J. Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: Influence of growth condition on fiber tensile properties // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69, N 5. – P. 594-601.
338. Schaefer J. D., Rodriguez A. J., Guzman M. E., Lim C.-S., Minaie B. Effects of electrophoretically deposited carbon nanofibers on the interface of single carbon fibers embedded in epoxy matrix // *Carbon*. – 2011. – V. 49, N 8. – P. 2750-2759.
339. Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition // *Carbon*. – 2013. – V. 58. – P. 2-39.
340. Gupta A. K., Deva D., Sharma A., Verma N. Fe-Grown Carbon Nanofibers for Removal of Arsenic(V) in Wastewater // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – V. 49, N 15. – P. 7074-7084.
341. Chakraborty A., Deva D., Sharma A., Verma N. Adsorbents based on carbon microfibers and carbon nanofibers for the removal of phenol and lead from water // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 359, N 1. – P. 228-239.
342. Ponomareva E. A., Krasnikova I. V., Egorova E. V., Mishakov I. V., Vedyagin A. A. Ethanol dehydrogenation over copper supported on carbon macrofibers // *Mendeleev Communications*. – 2017. – V. 27, N 2. – P. 210-212.

343. Ponomareva E. A., Krasnikova I. V., Egorova E. V., Mishakov I. V., Vedyagin A. A. Dehydrogenation of ethanol over carbon-supported Cu–Co catalysts modified by catalytic chemical vapor deposition // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2017. – V. 122, N 1. – P. 399-408.
344. *Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications*. / Ross J. R.: Elsevier, 2011.
345. *Principles of catalyst development*. / Richardson J. T.: Springer, 2013.
346. Desyatykh I. V., Vedyagin A. A., Mishakov I. V., Shubin Y. V. CO oxidation over fibreglasses with doped Cu–Ce–O catalytic layer prepared by surface combustion synthesis // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 349. – P. 21-26.
347. Руднев А. В., Лысакова А. С., Плюснин П. Е., Бауман Ю. И., Шубин Ю. В., Мишаков И. В., Ведягин А. А., Буянов Р. А. Синтез, структура и каталитическая активность при разложении хлоруглеводородов сплавов никеля с медью или кобальтом // *Неорганические материалы*. – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 613-619.
348. Афанасьев А., Буянов Р., Егоров Н. Изучение процессов закоксования и регенерации хром-кальций-никель-фосфатного катализатора при дегидрировании бутиленов // *Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. Обзорная информация. Серия: Промышленность синтетического каучука*. – 1969. № 6. – С. 1-4.
349. *Basic concepts of analytical chemistry*. / Khopkar S. M.: New Age International, 1998.
350. Патент на полезную модель № 90781 U1 Российская Федерация, МПК C01B 31/02, B01J 8/24, D01F 9/127. модернизированная система для переработки углеводородного сырья : № 2009125255/22 : заявл. 01.07.2009 : опубл. 20.01.2010.
351. Powder Diffraction File. PDF_2 // USA: International Centre for Diffraction Data, 2009.
352. Kraus W., Nolze G. PowderCell 2.0 for Windows // *Powder Diffraction*. – 1998. – V. 13, N 4. – P. 256.
353. *Elements of X-Ray Diffraction*. / Cullity B. D. – 2nd изд. – Massachusetts, USA: Addison–Wesley Publishing Company, 1978.
354. Krumm S. An Interactive Windows Program for Profile Fitting and Size/Strain Analysis // *Materials Science Forum*. – 1996. – V. 228-231. – P. 183-190.
355. JCPDS – PDF Database – International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 2.02, 1999.
356. Шадрин Н.В., Нартахова С.И. Структура и свойства бутадиен-нитрильной резины, наполненной углеродными и базальтовыми волокнами // *Материаловедение*. – 2016. – № 8. – С. 40-44.
357. Володин А. М, Соболев В. И, Жидомиров Г. М. Исследование методом ЭПР in situ состояния ионов железа в цеолитах FeZSM-5 // *Кинетика и катализ*. – 1998. – Т. 39, № 6. – С. 844-857.
358. Korneev D. V., Krasnikova I. V., Afonnikova S. D., Vedyagin A. A., Mishakov I. V. Precise Characterization of CNF-Coated Microfibers Using Transmission Electron Microscopy // *Coatings*. – 2023. – V. 13, N 2. – P. 256:1-13.

359. ГОСТ 310.1-76. Цементы. Методы испытаний. Общие положения. – Москва: ИПК издательство стандартов, 2003.
360. ГОСТ 26633-91. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. – Москва: Изд-во стандартов, 1991.
361. ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия. – Москва: Изд-во стандартов, 2003.
362. ГОСТ 23732-79. Вода для бетонов и растворов. – Москва: Изд-во стандартов, 1993.
363. ГОСТ 23789-79. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний. – Москва: Издательство стандартов, 1980. – 12 с.
364. ГОСТ 10180-90. Методы определения прочности по контрольным образцам. – Москва: Изд-во стандартов, 1991. – 27 с.
365. Углеродные волокна и углекомпози́ты: Пер. с англ. / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калнин и др. Под ред. Э. Фитцера. М.: Мир. / Фитцер Э., 1988. М.: Мир. – 366 с.
366. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Москва: Издательство стандартов, 1986. – 14 с.
367. Шадрин Н. В., Капитонов Е. А. Влияние активации технического углерода на свойства бутадиен-нитрильной резины // Перспективные материалы. – 2014. № 8. – С. 50-55.
368. ГОСТ 4651-82. Пластмассы. Метод испытания на сжатие. – Москва: Изд-во стандартов, 1998. – 6 с.
369. ГОСТ 9550-81. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе. – Москва: Изд-во стандартов, 2004. – 6 с.
370. ГОСТ 11012-69. Пластмассы. Метод испытания на абразивный износ. – Москва: Издательство стандартов, 1969. – 13 с.
371. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – Москва: Изд-во стандартов, 2008.
372. ГОСТ 426-77. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении. – Москва: Изд-во стандартов, 2002.
373. Крюков В., Силкин В., Токарев А., Шмат В. Новая старая проблема утилизации НПГ: от ведомственных разногласий к институциональным барьерам? // Нефтегазовая вертикаль. – 2007. № 21. – С. 166-175.
374. Chesnokov V. V., Chichkan A. S. Production of hydrogen by methane catalytic decomposition over Ni–Cu–Fe/Al₂O₃ catalyst // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Т. 34, № 7. – С. 2979-2985.
375. Дубинин А. М., Кагарманов Г. Р., Финк А. В. Энергетическая эффективность ряда способов получения водорода // Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология – Т. 52, № 2. – С. 54-56.

376. Демина Т. Я., Шаяхметова Л. Р. К проблеме утилизации отходов химических технологий на примере производства хлорорганических соединений // Вестник ОГУ. – 2005. – Т. 2, № 10. – С. 10-13.
377. Мишаков И. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Чувилин А. Л. Условия получения и структура разупорядоченных графитовых нитей, образующихся при разложении хлорпроизводных углеводородов на Ni- и Co-содержащих катализаторах // Доклады Академии наук. – 2002. – Т. 386, № 1. – С.65-68.
378. Булаев С. А. Сжигание попутных нефтяных газов. Анализ прошлых лет и государственное регулирование // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 1. – С. 202-205.
379. Sackett W. M. The thermal stability of methane from 600 to 1000°C // Organic Geochemistry. – 1995. – V. 23, N 5. – P. 403-406.
380. Majewska J., Michalkiewicz B. Carbon nanomaterials produced by the catalytic decomposition of methane over Ni/ZSM-5: Significance of Ni content and temperature // New Carbon Materials. – 2014. – V. 29, N 2. – P. 102-108.
381. Ashik U. P. M., Wan Daud W. M. A., Abbas H. F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 44. – P. 221-256.
382. McCaldin S., Bououdina M., Grant D. M., Walker G. S. The effect of processing conditions on carbon nanostructures formed on an iron-based catalyst // Carbon. – 2006. – V. 44, N 11. – P. 2273-2280.
383. Стрельцов И. А., Винокурова О. Б., Токарева И. В., Мишаков И. В., Исупов В. П., Шубин Ю. В., Ведягин А. А. Влияние природы текстурного промотора на каталитические свойства никель-медного катализатора переработки углеводородов с получением углеродных нановолокон // Катализ в промышленности. – 2014. № 2. – С. 59-65.
384. Mishakov I. V., Chesnokov V. V., Buyanov R. A., Chuvilin A. L. Morphology and Structure of Carbon Resulting from Decomposition of Chlorohydrocarbons on Nickel and Cobalt Containing Catalysts // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2002. – V. 76, N 2. – P. 361-367.
385. Afonnikova S. D., Veselov G. B., Larionov K. B., Kibis L. S., Selyutin G. E., Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Shubin Y. V. Application of functionalized carbon nanofibers as a modifying additive to motor oil // Diamond and Related Materials. – 2024. – V. 146. – P. 111207.
386. Ud Din I., Shaharun M. S., Subbarao D., Naeem A. Surface modification of carbon nanofibers by HNO₃ treatment // Ceramics International. – 2016. – V. 42, N 1. – P. 966-970.
387. Chiang Y.-C., Lin W.-H., Chang Y.-C. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257, N 6. – P. 2401-2410.

388. Lakshminarayanan P. V., Toghiani H., Pittman C. U. Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers // *Carbon*. – 2004. – V. 42, N 12-13. – P. 2433-2442.
389. Rasheed A., Howe J. Y., Dadmun M. D., Britt P. F. The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents // *Carbon*. – 2007. – V. 45, N 5. – P. 1072-1080.
390. Mishakov I. V., Bauman Y. I., Streltsov I. A., Korneev D. V., Vinokurova O. B., Vedyagin A. A. The regularities of the formation of carbon nanostructures from hydrocarbons based on the composition of the reaction mixture // *Resource-Efficient Technologies*. – 2016. – V. 2, N 2. – P. 61-67.
391. Буянов Р. А., Мишаков И. В. Физико-химический наноробот в нанотехнологии // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2019. – Т. 27, № 2. – С. 219-227.
392. Krasnikova I. V., Mishakov I. V., Vedyagin A. A. Functionalization, Modification, and Characterization of Carbon Nanofibers // *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*. – 2019. – P. 75-137. – ISBN 9780128173428.
393. de Rivas B., López-Fonseca R., González-Velasco J. R., Gutiérrez-Ortiz J. I. On the mechanism of the catalytic destruction of 1,2-dichloroethane over Ce/Zr mixed oxide catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – V. 278, N 1-2. – P. 181-188.
394. Barrabés N., Föttinger K., Dafinov A., Medina F., Rupprechter G., Llorca J., Sueiras J. E. Study of Pt–CeO₂ interaction and the effect in the selective hydrodechlorination of trichloroethylene // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 87, N 1-2. – P. 84-91.
395. Garetto T. F., Vignatti C. I., Borgna A., Monzón A. Deactivation and regeneration of Pt/Al₂O₃ catalysts during the hydrodechlorination of carbon tetrachloride // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 87, N 3-4. – P. 211-219.
396. Meshesha B. T., Chimentão R. J., Medina F., Sueiras J. E., Cesteros Y., Salagre P., Figueras F. Catalytic hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene over Pd/Mg(Al)O catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 87, N 1-2. – P. 70-77.
397. Huang Q., Xue X., Zhou R. Decomposition of 1,2-dichloroethane over CeO₂ modified USY zeolite catalysts: Effect of acidity and redox property on the catalytic behavior // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 183, N 1-3. – P. 694-700.
398. Han Y., Zhou J., Wang W., Wan H., Xu Z., Zheng S., Zhu D. Enhanced selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane to ethylene on Pt–Ag/TiO₂ catalysts prepared by sequential photodeposition // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V. 125. – P. 172-179.
399. Meyer R. J., Kim D. I., Allen D. T., Jo J. H. Catalytic hydrodechlorination of 1,3-dichloropropene // *Chemical Engineering Science*. – 1999. – V. 54, N 15-16. – P. 3627-3634.
400. Ordóñez S., Sastre H., Díez F. V. Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2000. – V. 25, N 1. – P. 49-58.

401. Heinrichs B., Noville F., Schoebrechts J.-P., Pirard J.-P. Palladium–silver sol–gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene IV. Deactivation mechanism and regeneration // *Journal of Catalysis*. – 2003. – V. 220, N 1. – P. 215-225.
402. Heinrichs B. t., Schoebrechts J.-P., Pirard J.-P. Palladium–Silver Sol–Gel Catalysts for Selective Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane into Ethylene: III. Kinetics and Reaction Mechanism // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 200, N 2. – P. 309-320.
403. Śrębowata A., Juszczak W., Kaszkur Z., Karpiński Z. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on active carbon supported palladium–nickel catalysts // *Catalysis Today*. – 2007. – V. 124, N 1-2. – P. 28-35.
404. Arevalo-Bastante A., Martin-Martinez M., Álvarez-Montero M. A., Rodriguez J. J., Gómez-Sainero L. M. Properties of Carbon-supported Precious Metals Catalysts under Reductive Treatment and Their Influence in the Hydrodechlorination of Dichloromethane // *Catalysts*. – 2018. – V. 8, N 12. – P. 664.
405. Choi Y. H., Lee W. Y. Effect of Ni loading and calcination temperature on catalyst performance and catalyst deactivation of Ni/SiO₂ in the hydrodechlorination of 1,2-dichloropropane into propylene // *Catalysis Letters*. – 2000. – V. 67, N 2/4. – P. 155-161.
406. Kim P., Kim H., Joo J. B., Kim W., Song I. K., Yi J. Effect of nickel precursor on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalysts in the hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V. 256, N 1-2. – P. 178-183.
407. Chary K. V. R., Rao P. V. R., Vishwanathan V. Synthesis and high performance of ceria supported nickel catalysts for hydrodechlorination reaction // *Catalysis Communications*. – 2006. – V. 7, N 12. – P. 974-978.
408. Morato A., Alonso C., Medina F., Salagre P., Sueiras J. E., Terrado R., Giralt A. Conversion under hydrogen of dichlorodifluoromethane and chlorodifluoromethane over nickel catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1999. – V. 23, N 2-3. – P. 175-185.
409. Śrębowata A., Juszczak W., Kaszkur Z., Sobczak J. W., Kępiński L., Karpiński Z. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane and dichlorodifluoromethane over Ni/C catalysts: The effect of catalyst carbiding // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 319. – P. 181-192.
410. Liu L., Sun X., Li W., An Y., Li H. Electrochemical hydrodechlorination of perchloroethylene in groundwater on a Ni-doped graphene composite cathode driven by a microbial fuel cell // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8, N 63. – P. 36142-36149.
411. Kamińska I. I., Śrębowata A. Active carbon-supported nickel–palladium catalysts for hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane and 1,1,2-trichloroethene // *Research on Chemical Intermediates*. – 2015. – V. 41, N 12. – P. 9267-9280.
412. Golubina E. V., Rostovshchikova T. N., Lokteva E. S., Maslakov K. I., Nikolaev S. A., Egorova T. B., Gurevich S. A., Kozhevnikov V. M., Yavsin D. A., Yermakov A. Y.

Chlorobenzene hydrodechlorination on bimetallic catalysts prepared by laser electrodispersion of NiPd alloy // *Pure and Applied Chemistry*. – 2018. – V. 90, N 11. – P. 1685-1701.

413. Huang B., Qian W., Yu C., Wang T., Zeng G., Lei C. Effective catalytic hydrodechlorination of o-, p- and m-chloronitrobenzene over Ni/Fe nanoparticles: Effects of experimental parameter and molecule structure on the reduction kinetics and mechanisms // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 306. – P. 607-618.

414. Han Y., Liu C., Horita J., Yan W. Trichloroethene (TCE) hydrodechlorination by Ni-Fe nanoparticles: Influence of aqueous anions on catalytic pathways // *Chemosphere*. – 2018. – V. 205. – P. 404-413.

415. Sahu R. S., Li D.-L., Doong R.-a. Unveiling the hydrodechlorination of trichloroethylene by reduced graphene oxide supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 334. – P. 30-40.

416. Kim D. I., Allen D. T. Catalytic Hydroprocessing of Chlorinated Olefins // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1997. – V. 36, N 8. – P. 3019-3026.

417. Park Y., Kang T., Cho Y.-s., Kim P., Park J.-c., Yi J. Finely-dispersed Ni/Cu catalysts supported on mesoporous silica for the hydrodechlorination of chlorinated hydrocarbons // *Nanotechnology in Mesostructured Materials, Proceedings of the 3rd International Materials Symposium, 2003*. – P. 637-640.

418. Juszczak W., Colmenares J. C., Śrębowata A., Karpiński Z. The effect of copper and gold on the catalytic behavior of nickel/alumina catalysts in hydrogen-assisted dechlorination of 1,2-dichloroethane // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 169, N 1. – P. 186-191.

419. Popov M. V., Bannov A. G. Growth of carbon nanofibers by the catalytic decomposition of methane over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 31. – P. 489-491.

420. Chesnokov V. V., Buyanov R. A., Zaikovskii V. I. Stages of Filamentary Carbon Growth from Hydrocarbons on Nickelcontaining Catalysts and Causes of their Deactivation // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2007. – V. 5, N 4. – P. 253-260.

421. Estelle J., Salagre P., Cesteros Y., Serra M., Medina F., Sueiras J. E. Comparative study of the morphology and surface properties of nickel oxide prepared from different precursors // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 156, N 1-2. – P. 233-243.

422. Janković B., Adnađević B., Mentus S. The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – V. 63, N 3. – P. 567-575.

423. Li C., Chen Y.-W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method // *Thermochimica Acta*. – 1995. – V. 256, N 2. – P. 457-465.

424. Egawa C., Oki S., Kaneko M., Minami N., Suzuki I. Ethylene hydrogenation on a Ni(100) surface // *Surface Science*. – 1999. – V. 427-428. – P. 268-271.

425. Baran R., Kamińska I. I., Śrębowata A., Dzwigaj S. Selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on NiSiBEA zeolite catalyst: Influence of the preparation procedure on a high dispersion of Ni centers // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – V. 169. – P. 120-127.
426. Дасаева Г. С., Флид М. Р., Дмитриев Ю. К., Карташов Л. М., Трегер Ю. А. Каталитическое гидродехлорирование хлорированных углеводородов C2. I. Каталитическое гидродехлорирование 1,2-дихлорэтана // *Химическая промышленность*. – 2000. – Т. 3. – С. 49-54.
427. Дасаева Г. С., Флид М. Р., Дмитриев Ю. К., Карташов Л. М., Трегер Ю. А. Каталитическое гидродехлорирование хлорированных углеводородов C2. II. Каталитическое гидродехлорирование 1,1,2-трихлорэтана // *Химическая промышленность*. – 2000. – Т. 4. – С. 44-46.
428. Chambers A., Baker R. T. K. Influence of Chlorine on the Decomposition of Ethylene over Iron and Cobalt Particles // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101, N 9. – P. 1621-1630.
429. Kovalchuk V. I., d'Itri J. L. Catalytic chemistry of chloro- and chlorofluorocarbon dehalogenation: from macroscopic observations to molecular level understanding // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 271, N 1-2. – P. 13-25.
430. Heinrichs B., Delhez P., Schoebrechts J.-P., Pirard J.-P. Palladium–Silver Sol-Gel Catalysts for Selective Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane into Ethylene // *Journal of Catalysis*. – 1997. – V. 172, N 2. – P. 322-335.
431. Pirard S. L., Pirard J.-P., Heyen G., Schoebrechts J.-P., Heinrichs B. Experimental procedure and statistical data treatment for the kinetic study of selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene over a Pd-Ag sol-gel catalyst // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 173, N 3. – P. 801-812.
432. *Carbon Nanomaterials: Modeling, Design, and Applications*. / Zhou K. – Boca Raton: CRC Press, 2019. – 482 с.
433. Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Bauman Y. I., Potylitsyna A. R., Kadtsyna A. S., Chesnokov V. V., Nalivaiko A. Y., Gromov A. A., Buyanov R. A. Two Scenarios of Dechlorination of the Chlorinated Hydrocarbons over Nickel-Alumina Catalyst // *Catalysts*. – 2020. – V. 10, N 12. – P. 1446:1-17.
434. Мишаков И. В., Буянов Р. А., Зайковский В. И., Стрельцов И. А., Ведягин А. А. Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму карбидного цикла // *Кинетика и катализ*. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 916-921.
435. Grabke H. J., Krajak R., Nava Paz J. C. On the mechanism of catastrophic carburization: 'metal dusting' // *Corrosion Science*. – 1993. – V. 35, N 5-8. – P. 1141-1150.
436. Zhang J., Schneider A., Inden G. Characterisation of the coke formed during metal dusting of iron in CO–H₂–H₂O gas mixtures // *Corrosion Science*. – 2003. – V. 45, N 6. – P. 1329-1341.

437. Chun C. M., Mumford J., Ramanarayanan T. Mechanisms of metal dusting corrosion of iron // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2002. – V. 149, N 7. – P. B348.
438. Zhang J., Boddington K., Young D. J. Oxidation, carburisation and metal dusting of 304 stainless steel in CO/CO₂ and CO/H₂/H₂O gas mixtures // *Corrosion Science*. – 2008. – V. 50, N 11. – P. 3107-3115.
439. Nishiyama Y., Otsuka N., Kudo T. Metal dusting behaviour of Cr–Ni steels and Ni-base alloys in a simulated syngas mixture // *Corrosion Science*. – 2006. – V. 48, N 8. – P. 2064-2083.
440. Zhang J., Young D. J. Effect of copper on metal dusting of austenitic stainless steels // *Corrosion Science*. – 2007. – V. 49, N 3. – P. 1450-1467.
441. Sun X., Ma H. T., Yang L. Z., Sanchez-Pasten M., Craig Penner D., Li Y. S., Yang Q. Metal dusting, carburization and diamond deposition on Fe–Cr alloys in CH₄–H₂ plasma atmospheres // *Corrosion Science*. – 2015. – V. 98. – P. 619-625.
442. Fabas A., Monceau D., Doublet S., Put A. R.-V. Modelling of the kinetics of pitting corrosion by metal dusting // *Corrosion Science*. – 2015. – V. 98. – P. 592-604.
443. Rouaix-Vande Put A., Unocic K. A., Brady M. P., Pint B. A. Performance of chromia- and alumina-forming Fe- and Ni-base alloys exposed to metal dusting environments: The effect of water vapor and temperature // *Corrosion Science*. – 2015. – V. 92. – P. 58-68.
444. Brandl W., Marginean G., Marginean N., Chirila V., Utu D. Prevention of metal dusting on Ni-based alloys by MCrAlY coatings // *Corrosion Science*. – 2007. – V. 49, N 10. – P. 3765-3771.
445. Szakálos P., Lundberg M., Pettersson R. Metal dusting on an alumina forming Ni-base alloy // *Corrosion Science*. – 2006. – V. 48, N 7. – P. 1679-1695.
446. Young D. J., Zhang J., Geers C., Schütze M. Recent advances in understanding metal dusting: A review // *Materials and Corrosion*. – 2011. – V. 62, N 1. – P. 7-28.
447. Tribolet P., Kiwi-Minsker L. Carbon nanofibers grown on metallic filters as novel catalytic materials // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 102-103. – P. 15-22.
448. Chinthaginjala J. K., Lefferts L. Influence of hydrogen on the formation of a thin layer of carbon nanofibers on Ni foam // *Carbon*. – 2009. – V. 47, N 14. – P. 3175-3183.
449. J. Saaedi, H. Arabi, T. W. Coyle, S. Mirdamadi, H. Ghorbani. Corrosion resistance of Ni-50Cr HVOF coatings on 310S alloy substrates in a metal dusting atmosphere // *Materials and Corrosion*. – 2011. – V. 62, N. 9. – P. 823-835.
450. Bauman Y. I., Shorstkaya Y. V., Mishakov I. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Korneev D. V., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A. Catalytic conversion of 1,2-dichloroethane over Ni-Pd system into filamentous carbon material // *Catalysis Today*. – 2017. – V. 293-294. – P. 23-32.
451. Bauman Y. I., Mishakov I. V., Rudneva Y. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Korneev D. V., Vedyagin A. A. Formation of Active Sites of Carbon Nanofibers Growth in Self-

- Organizing Ni–Pd Catalyst during Hydrogen-Assisted Decomposition of 1,2-Dichloroethane // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 58, N 2. – P. 685-694.
452. Alvarez J., Melo D., Salas O., Reichelt R., Oseguera J., López V. Role of Al oxide PVD coatings in the protection against metal dusting // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – V. 204, N 6-7. – P. 779-783.
453. Pippel E., Woltersdorf J., Schneider R. Micromechanisms of metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys // *Materials and Corrosion*. – 1998. – V. 49, N 5. – P. 309-316.
454. Фролова Л. Коррозия и наводороживание углеродистых сталей в карбонатно-бикарбонатных средах // *Коррозия: материалы, защита*. – 2004. № 3. – С. 22.
455. Fischer F. D., Svoboda J. Formation of bubbles by hydrogen attack and elastic–plastic deformation of the matrix // *International Journal of Plasticity*. – 2014. – V. 63. – P. 110-123.
456. Allevato C. Utilizing acoustic emission testing to detect high-temperature hydrogen attack (HTHA) in Cr-Mo reformer reactors and piping during thermal gradients // *Procedia Engineering*. – 2011. – V. 10. – P. 3552-3560.
457. Li X., Ma X., Zhang J., Akiyama E., Wang Y., Song X. Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2020. – V. 33, N 6. – P. 759-773.
458. Chen C. S., Lin J. H., You J. H., Yang K. H. Effects of Potassium on Ni–K/Al₂O₃ Catalysts in the Synthesis of Carbon Nanofibers by Catalytic Hydrogenation of CO₂ // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – V. 114, N 11. – P. 3773-3781.
459. Chen C.-S., Lin J.-H., Lin A.-S., Huang H.-T., Ma H.-L. Synthesis of carbon nanofiber from catalytic hydrogenation of CO₂ over Ni–K/Al₂O₃ catalysts // *Carbon*. – 2008. – V. 46, N 2. – P. 369-371.
460. Chun C. M., Ramanarayanan T. A. Metal Dusting Corrosion of Austenitic 304 Stainless Steel // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – V. 152, N 5.
461. Bauman Y. I., Mishakov I. V., Korneev D. V., Shubin Y. V., Vedyagin A. A., Buyanov R. A. Comparative study of 1,2-dichloroethane decomposition over Ni-based catalysts with formation of filamentous carbon // *Catalysis Today*. – 2018. – V. 301. – P. 147-152.
462. Буянов Р. А., Мишаков И. В., Ведягин А. А. Углеродная эрозия изделий на основе металлов подгруппы железа и их сплавов // *Доклады Академии наук*. – 2013. – Т. 448, № 3. – С. 314-317.
463. Бауман Ю. И., Мишаков И. В., Ведягин А. А., Серкова А. Н., Громов А. А. Кинетические особенности углеродной эрозии массивного NiCr-сплава при каталитическом разложении 1,2-дихлорэтана // *Кинетика и катализ*. – 2017. – Т. 58, № 4. – С. 473-480.
464. Ruiz-Cornejo J. C., Sebastián D., Lázaro M. J. Synthesis and applications of carbon nanofibers: a review // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2020. – V. 36, N 4. – P. 493-511.
465. Transmission Electron Microscopy / Williams D. B., Carter C. B., 2009.

466. Sadamatsu S., Tanaka M., Higashida K., Matsumura S. Transmission electron microscopy of bulk specimens over 10 μm in thickness // *Ultramicroscopy*. – 2016. – V. 162. – P. 10-16.
467. Frankl D. R. Transmission Electron Microscopy of Cleaved Silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1963. – V. 34, N 12. – P. 3514-3516.
468. Mishakov I. V., Korneev D. V., Bauman Y. I., Vedyagin A. A., Nalivaiko A. Y., Shubin Y. V., Gromov A. A. Interaction of chlorinated hydrocarbons with nichrome alloy: From surface transformations to complete dusting // *Surfaces and Interfaces*. – 2022. – V. 30. – P. 101914.
469. Park C., Baker R. T. K. Carbon Deposition on Iron–Nickel During Interaction with Ethylene–Carbon Monoxide–Hydrogen Mixtures // *Journal of Catalysis*. – 2000. – V. 190, N 1. – P. 104-117.
470. Мишаков И. В., Бауман Ю. И., Дьячкова С. Г., Потылицына А. Р., Ведягин А. А. Комплексный подход к утилизации хлорорганических соединений на примере отходов производства винилхлорида // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. – 2023. – Т. 508, № 1. – С. 70-78.
471. Мишаков И. В., Бауман Ю. И., Стрельцов И. А., Ведягин А. А., Буянов Р. А. Катализатор, способ его приготовления и способ разложения хлорсодержащих углеводородов // Патент RU2431525C1, опубликован 20 окт. 2011 г., Заявка 2010117542/04 от 30 апр. 2010 г.
472. L. Pesant, G. Winé, R. Vieira, P. Leroi, N. Keller, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux. Large scale synthesis of carbon nanofibers by catalytic decomposition of hydrocarbon // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Edited by E. Gaigneaux, D.E. De Vos, et. al. – Elsevier. – 2000. – V. 143. – P. 193-200.
473. Bonnetain L., Gadelle P., Audier M. Structural Characterization of Filamentous Carbons Produced on Metal Catalysts // *Carbon Fibers Filaments and Composites*, 1990. – P. 507-524.
474. Черепанова С. В. Моделирование структуры частично разупорядоченных ультрадисперсных материалов на основе полнопрофильного анализа порошковых дифракционных картин; Институт катализа СО РАН. – Новосибирск, 2000. – 101 с.
475. S. Yang, X. Chen, N. Kikuchi, S. Motojima. Catalytic effects of various metal carbides and Ti compounds for the growth of carbon nanocoils (CNCs) // *Materials Letters*, 2008, V. 62, N 10–11, P. 1462-1465.
476. Kuzuya C., In-Hwang W., Hirako S., Hishikawa Y., Motojima S. Preparation, morphology, and growth mechanism of carbon nanocoils // *Chemical Vapor Deposition*. – 2002. – V. 8, N 2. – P. 57-62.
477. Varadan V. K., Xie J. Synthesis of carbon nanocoils by microwave CVD // *Smart materials and structures*. – 2002. – V. 11, N 5. – P. 728.
478. Vedyagin A. A., Mishakov I. V., Bauman Y. I. Bulk Metal Alloys as a Precursor of Dispersed Particles Catalyzing Growth of Carbon Nanofibers // *Juniper Online Journal Material Science*. – 2017. – V. 2, N 4.

479. Rudneva Y. V., Shubin Y. V., Plyusnin P. E., Bauman Y. I., Mishakov I. V., Korenev S. V., Vedyagin A. A. Preparation of highly dispersed Ni_{1-x}Pd_x alloys for the decomposition of chlorinated hydrocarbons // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 782. – P. 716-722.
480. Diaz E., Mohedano A. F., Casas J. A., Calvo L., Gilarranz M. A., Rodriguez J. J. Deactivation of a Pd/AC catalyst in the hydrodechlorination of chlorinated herbicides // *Catalysis Today*. – 2015. – V. 241. – P. 86-91.
481. Ordóñez S., Vivas B. P., Díez F. V. Minimization of the deactivation of palladium catalysts in the hydrodechlorination of trichloroethylene in wastewaters // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – V. 95, N 3-4. – P. 288-296.
482. Martin-Martinez M., Álvarez-Montero A., Gómez-Sainero L. M., R.T.Baker, Palomar J., Omar S., Eser S., Rodriguez J. J. Deactivation behavior of Pd/C and Pt/C catalysts in the gas-phase hydrodechlorination of chloromethanes: Structure–reactivity relationship // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – V. 162. – P. 532-543.
483. Dai C., Zhou Y., Peng H., Huang S., Qin P., Zhang J., Yang Y., Luo L., Zhang X. Current progress in remediation of chlorinated volatile organic compounds: A review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – V. 62. – P. 106-119.
484. Huynh K.-H., Pham X.-H., Kim J., Lee S. H., Chang H., Rho W.-Y., Jun B.-H. Synthesis, Properties, and Biological Applications of Metallic Alloy Nanoparticles // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – V. 21, N 14.
485. The Pauling file inorganic materials database and design system–binaries edition // Ohio: ASM International, 2002.
486. Bauman Y. I., Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Rudnev A. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Buyanov R. A. Promoting Effect of Co, Cu, Cr and Fe on Activity of Ni-Based Alloys in Catalytic Processing of Chlorinated Hydrocarbons // *Topics in Catalysis*. – 2017. – V. 60, N 1-2. – P. 171-177.
487. Sanchez F., Ince C. Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69. – P. 1310–1318.
488. Lander J. J., Kern H. E., Beach A. L. Solubility and Diffusion Coefficient of Carbon in Nickel: Reaction Rates of Nickel-Carbon Alloys with Barium Oxide // *Journal of Applied Physics*. – 1952. – V. 23, N 12. – P. 1305-1309.
489. Gabriel A., Chatillon C., Ansara I. Thermochemical and phase diagram analysis of the Ni-C, Co-C, and Co-Ni-C systems // *High temperature science*. – 1988. – V. 25, N 1. – P. 17-54.
490. Vertman A. A., Grigorovich V., Nedumov N., Samarin A. M. An investigation into the cobalt-carbon and nickel-carbon systems // *Doklady Akademii Nauk*. – V. 162 – Russian Academy of Sciences, 1965. – C. 1304-1305.
491. Stover E. R. The nickel-titanium-carbon system; Massachusetts Institute of Technology, 1956.

492. Okamoto H., Massalski T. Binary alloy phase diagrams // ASM International, Materials Park, OH, USA. – 1990. – V. 12.
493. Brzhezinskaya M., Mishakov I. V., Bauman Y. I., Shubin Y. V., Maksimova T. A., Stoyanovskii V. O., Gerasimov E. Yu., Vedyagin A. A. One-pot functionalization of catalytically derived carbon nanostructures with heteroatoms for toxic-free environment // Applied Surface Science. – 2022. – V. 590. – P. 153055:1-14.
494. Mishakov I. V., Bauman Y. I., Brzhezinskaya M., Netskina O. V., Shubin Y. V., Kibis L. S., Stoyanovskii V. O., Larionov K. B., Serkova A. N., Vedyagin A. A. Water purification from chlorobenzenes using heteroatom-functionalized carbon nanofibers produced on self-organizing Ni-Pd catalyst // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – V. 10, N 3. – P. 107873:1-14.
495. Zhou L.-P., Ohta K., Kuroda K., Lei N., Matsuishi K., Gao L., Matsumoto T., Nakamura J. Catalytic Functions of Mo/Ni/MgO in the Synthesis of Thin Carbon Nanotubes // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109, N 10. – P. 4439-4447.
496. Lobiak E. V., Shlyakhova E. V., Bulusheva L. G., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Okotrub A. V. Ni–Mo and Co–Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 621. – P. 351-356.
497. Li Y., Zhang X. B., Tao X. Y., Xu J. M., Huang W. Z., Luo J. H., Luo Z. Q., Li T., Liu F., Bao Y., Geise H. J. Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst // Carbon. – 2005. – V. 43, N 2. – P. 295-301.
498. Song R., Ji Q. Synthesis of Carbon Nanotubes from Polypropylene in the Presence of Ni/Mo/MgO Catalysts via Combustion // Chemistry Letters. – 2011. – V. 40, N 10. – P. 1110-1112.
499. N. Izadi , A. Rashidi , M. Borghei , R. Karimzadeh, A. Tofigh Synthesis of carbon nanofibres over nanoporous Ni–MgO catalyst: influence of the bimetallic Ni–(Cu, Co, Mo) MgO catalysts // Journal of Experimental Nanoscience, 2012, V. 7, N. 2, P. 160-173.
500. Maluf S. S., Assaf E. M. Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming // Fuel. – 2009. – V. 88, N 9. – P. 1547-1553.
501. Malaibari Z. O., Amin A., Croiset E., Epling W. Performance characteristics of Mo–Ni/Al₂O₃ catalysts in LPG oxidative steam reforming for hydrogen production // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39, N 19. – P. 10061-10073.
502. Bauman Y. I., Rudneva Y. V., Mishakov I. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Korneev D. V., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A., Buyanov R. A. Effect of Mo on the catalytic activity of Ni-based self-organizing catalysts for processing of dichloroethane into segmented carbon nanomaterials // Heliyon. – 2019. – V. 5, N 9. – P. e02428.
503. Mo-Ni Binary Phase Diagram 0-100 at.% Ni: Datasheet from "Pauling File Multinaries Edition – 2022" / Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan, 2023.

504. Tang S., Zhong Z., Xiong Z., Sun L., Liu L., Lin J., Shen Z. X., Tan K. L. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ over Mo/Co/MgO catalysts // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – V. 350, N 1-2. – P. 19-26.
505. Kazakova M. A., Kuznetsov V. L., Bokova-Sirosh S. N., Krasnikov D. V., Golubtsov G. V., Romanenko A. I., Prosvirin I. P., Ishchenko A. V., Orekhov A. S., Chuvilin A. L., Obraztsova E. D. Fe–Mo and Co–Mo Catalysts with Varying Composition for Multi-Walled Carbon Nanotube Growth // *Physica Status Solidi (B)*. – 2017. – V. 255, N 1. – P. 1700260.
506. Nemanich R. J., Solin S. A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite // *Physical Review B*. – 1979. – V. 20, N 2. – P. 392-401.
507. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman Spectrum of Graphite // *The Journal of Chemical Physics*. – 1970. – V. 53, N 3. – P. 1126-1130.
508. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61, N 20. – P. 14095-14107.
509. Wang Y., Alsmeyer D. C., McCreery R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 2, N 5. – P. 557-563.
510. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information // *Carbon*. – 2005. – V. 43, N 8. – P. 1731-1742.
511. Lespade P., Marchand A., Couzi M., Cruège F. Characterisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman // *Carbon*. – 1984. – V. 22, N 4-5. – P. 375-385.
512. Shubin Y. V., Bauman Y. I., Plyusnin P. E., Mishakov I. V., Tarasenko M. S., Mel'gunov M. S., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A. Facile synthesis of triple Ni-Mo-W alloys and their catalytic properties in chemical vapor deposition of chlorinated hydrocarbons // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 866. – P. 158778:1-12.
513. Grabke H. J., Spiegel M., Zahs A. Role of alloying elements and carbides in the chlorine-induced corrosion of steels and alloys // *Materials Research*. – 2004. – V. 7, N 1. – P. 89-95.
514. Mukkabila R., Kuldeep, Deepa M. Polycarbazole-Coated Selenium@Conical Carbon Nanofibers Hybrid for Lithium–Selenium Batteries with Enhanced Lifespan // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – V. 1, N 12. – P. 6964-6976.
515. Yousef A., Brooks R. M., El-Newehy M. H., Al-Deyab S. S., Kim H. Y. Electrospun Co-TiC nanoparticles embedded on carbon nanofibers: Active and chemically stable counter electrode for methanol fuel cells and dye-sensitized solar cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42, N 15. – P. 10407-10415.
516. Tamaki T., Wang H., Oka N., Honma I., Yoon S.-H., Yamaguchi T. Correlation between the carbon structures and their tolerance to carbon corrosion as catalyst supports for polymer electrolyte fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43, N 12. – P. 6406-6412.

517. Li M., Zhu Y., Wang H., Wang C., Pinna N., Lu X. Ni Strongly Coupled with Mo₂C Encapsulated in Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers as Robust Bifunctional Catalyst for Overall Water Splitting // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – V. 9, N 10.
518. Wang M. Q., Ye C., Liu H., Xu M., Bao S. J. Nanosized Metal Phosphides Embedded in Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers for Enhanced Hydrogen Evolution at All pH Values // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – V. 57, N 7. – P. 1963-1967.
519. Li Y., Li H., Cao K., Jin T., Wang X., Sun H., Ning J., Wang Y., Jiao L. Electrospun three dimensional Co/CoP@nitrogen-doped carbon nanofibers network for efficient hydrogen evolution // *Energy Storage Materials*. – 2018. – V. 12. – P. 44-53.
520. Wang Z., Wu S., Wang J., Yu A., Wei G. Carbon Nanofiber-Based Functional Nanomaterials for Sensor Applications // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9, N 7.
521. Im J. S., Jang J.-S., Lee Y.-S. Synthesis and characterization of mesoporous electrospun carbon fibers derived from silica template // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2009. – V. 15, N 6. – P. 914-918.
522. Dinesh A., Abirami B., Moulica G. Carbon nanofiber embedded cement composites: Properties and promises as sensor – A review // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 44. – P. 4166-4172.
523. Gopinath S., Adarsh N. N., Radhakrishnan Nair P., Mathew S. One-way thermo-responsive shape memory polymer nanocomposite derived from polycaprolactone and polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene packed with carbon nanofiber // *Materials Today Communications*. – 2020. – V. 22.
524. Mondal S., Ganguly S., Das P., Bhawal P., Das T. K., Nayak L., Khastgir D., Das N. C. High-performance carbon nanofiber coated cellulose filter paper for electromagnetic interference shielding // *Cellulose*. – 2017. – V. 24, N 11. – P. 5117-5131.
525. Shelepova E. V., Maksimova T. A., Bauman Y. I., Mishakov I. V., Vedyagin A. A. Experimental and Simulation Study on Coproduction of Hydrogen and Carbon Nanomaterials by Catalytic Decomposition of Methane-Hydrogen Mixtures // *Hydrogen*. – 2022. – V. 3, N 4. – P. 450-462.
526. Sanchez F. Carbon nanofibre/cement composites: challenges and promises as structural materials // *International Journal of Materials and Structural Integrity*. – 2009. – V. 3, N 2/3.
527. Dong Y., Ni Q. Q. Effect of vapor-grown carbon nanofibers and in situ hydrolyzed silica on the mechanical and shape memory properties of water-borne epoxy composites // *Polymer Composites*. – 2014. – V. 36, N 9. – P. 1712-1720.
528. Ваучский М. Н. Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной кристаллогидратной структуры гидратированных минеральных вяжущих // *Вестник гражданских инженеров*. – 2005. № 2. – С. 44-47.
529. Cornelio J. A. C., Cuervo P. A., Hoyos-Palacio L. M., Lara-Romero J., Toro A. Tribological properties of carbon nanotubes as lubricant additive in oil and water for a wheel-rail system // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2016. – V. 5, N 1. – P. 68-76.

530. Гинзбург Б., Байдакова М., Киреенко О., Точильников Д., Шепелевский А. Влияние фуллерена C_{60} , фуллереновых саж и других углеродных материалов на граничное трение скольжения металлов // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, № 12. – С. 87-97.
531. de Lucas A., Garrido A., Sánchez P., Romero A., Valverde J. L. Growth of Carbon Nanofibers from Ni/Y Zeolite Based Catalysts: Effects of Ni Introduction Method, Reaction Temperature, and Reaction Gas Composition // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005. – V. 44, N 22. – P. 8225-8236.
532. Chen J., Li X., Li Y., Qin Y. Production of Hydrogen and Nanocarbon from Direct Decomposition of Undiluted Methane on High-nickel Ni–Cu–Alumina Catalysts // Chemistry Letters. – 2003. – V. 32, N 5. – P. 424-425.
533. Moliner R., Echegoyen Y., Suelves I., Lazaro M., Palacios J. Ni–Mg and Ni–Cu–Mg catalysts for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers: The effect of calcination temperature // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33, N 6. – P. 1719-1728.
534. Choudhary T. V., Sivadinarayana C., Chusuei C. C., Klinghoffer A., Goodman D. W. Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane // Journal of Catalysis. – 2001. – V. 199, N 1. – P. 9-18.
535. Kvande I., Yu Z., Zhao T., Ronning M., Holmen A., Chen D. Towards Large Scale Production of CNF for Catalytic Applications // Chemistry for Sustainable Development. – 2006. – N 6. – P. 583-589.
536. Islam M. F., Rojas E., Bergey D. M., Johnson A. T., Yodh A. G. High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water // Nano Letters. – 2003. – V. 3, N 2. – P. 269-273.
537. Горбунов С., Олюнин П. Особенности формирования и стабилизации структуры цементного камня // Технологии бетонов. – 2008. № 9. – С. 58.
538. Кузнецов В. Л., Громаковский Д. Г., Мосеенков С. И., Мишаков И. В., Ворошилов В. А., Селютин Г. Е., Долгий Р. А., Попова О. Е. Смазочная композиция с использованием углеродных нанотрубок и нановолокон // Патент RU2599632C1, опубликован 10 окт. 2016 г., Заявка 2015112993/04 от 8 апр. 2015 г.
539. Любина Д., Геллера А., Гельмонта М., Геллера Б. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн: Кн. 1 // – 1988.
540. Новые материалы. / Анциферов В. Н., Бездудный Ф. Ф., Белянчиков Л. Н., и др. – Москва: МИСИС, 2002.
541. Симамура С., Синдо А., Коцука К. Углеродные волокна // перевод с японоского Ю.М. Товмасына, ред. Э.С. Зеленского - М.: Мир. –1987. –304 с. – 1987.
542. Бондалетова Л., Бондалетов В. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие // Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 118.

543. Hossain M. F., Islam M. K., Islam M. A. Effect of Chemical Treatment on the Mechanical and Physical Properties of Wood Saw Dust Particles Reinforced Polymer Matrix Composites // *Procedia Engineering*. – 2014. – V. 90. – P. 39-45.
544. Caruso M. M., Davis D. A., Shen Q., Odom S. A., Sottos N. R., White S. R., Moore J. S. Mechanically-Induced Chemical Changes in Polymeric Materials // *Chemical Reviews*. – 2009. – V. 109, N 11. – P. 5755-5798.
545. Badamshina E. R., Gafurova M. P., Estrin Y. I. Modification of carbon nanotubes and synthesis of polymeric composites involving the nanotubes // *Russian Chemical Reviews*. – 2010. – V. 79, N 11. – P. 945-979.
546. Дьячкова Т., Ткачев А. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок // М.: Издательский дом «Спектр». – 2013. – 152 с.
547. Ambrogi V., Carfagna C., Cerruti P., Marturano V. Additives in Polymers // *Modification of Polymer Properties*, 2017. – P. 87-108.
548. Казаков Ю., Волков А., Рыжикова И., Вольфсон С. Влияние состава полимерного компатибилизатора на ударо- и деформационно-прочностные свойства композиций ПП/БНК, получаемых в процессе реакционной экструзии под действием пероксидной модифицирующей системы // *Каучук и резина*. – 2016. – № 5. – С. 18-23.
549. Gogoleva O. V., Petrova P. N., Kolesova E. S., Okhlopkova A. A. Influence of Component-Mixing Methods on the Properties and Structure of UHMWPE-Based Composites // *Journal of Friction and Wear*. – 2020. – V. 41, N 1. – P. 36-39.
550. Селютин Г. Е., Кузнецов В. Л., Мишаков И. В. Смазочные материалы на основе углеродных наноматериалов для эксплуатации в условиях высоких нагрузок и низких температур // *Вестник Сибирского Отделения Академии Военных Наук*. – 2015. – № 35. – С. 49-52.
551. Стрельцов И. А., Мишаков И. В., Ведягин А. А. Применение углеродных нановолокон для модифицирования цементного камня // *Материаловедение*. – 2013. – № 9. – С. 30-33.
552. Морова Л. Я., Попов С. Н., Семенова Е. С., Саввинова М. Е., Соловьева С. В., Мишаков И. В., Стрельцов И. А. Перспективы применения макро- и наноуглеродных волокон для модификации полиэтилена марки ПЭ80Б // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2011. – Т. 13, № 1-2. – С. 386-389.
553. Petukhova E. S., Fedorov A. L., Bauman Y. I., Zdanovich A. A., Mishakov I. V., Matsko M. A. Reinforcing of polyethylene with carbon nanofibers: an approach to improve CNF distribution via pre-coating of CNF surface by PE // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 1889, N 2. – P. 022089:1-6.
554. Берлин А. А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) // *Соросовский образовательный журнал*. – 1995. № 1. – С. 57–65.
555. Берлин А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология // СПб.: Профессия. – 2011.

556. Kafi A., Huson M., Creighton C., Khoo J., Mazzola L., Gengenbach T., Jones F., Fox B. Effect of surface functionality of PAN-based carbon fibres on the mechanical performance of carbon/epoxy composites // *Composites Science and Technology*. – 2014. – V. 94. – P. 89-95.
557. Sfarra S., Ibarra-Castanedo C., Santulli C., Paoletti A., Paoletti D., Sarasini F., Bendada A., Maldague X. Falling weight impacted glass and basalt fibre woven composites inspected using non-destructive techniques // *Composites Part B: Engineering*. – 2013. – V. 45, N 1. – P. 601-608.
558. Lee J. H., Rhee K. Y., Park S. J. The tensile and thermal properties of modified CNT-reinforced basalt/epoxy composites // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – V. 527, N 26. – P. 6838-6843.
559. Luo Y., Zhao Y., Duan Y., Du S. Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing // *Materials & Design*. – 2011. – V. 32, N 2. – P. 941-946.
560. Zhang R. L., Huang Y. D., Su D., Liu L., Tang Y. R. Influence of sizing molecular weight on the properties of carbon fibers and its composites // *Materials & Design*. – 2012. – V. 34. – P. 649-654.
561. Mordkovich V. Z., Urvanov S. A., Kravchenko V. D., Kazennov N. V., Zhukova E. A., Karaeva A. R. Modification of carbon fiber–polyurethane interface with carbon nanotubes // *Materials Research Innovations*. – 2016. – V. 20, N 1. – P. 14-17.
562. Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / отв. ред. Садыков В. А. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 262 с.
563. Пористый углерод. / Фенелонов В. – Новосибирск, 1995.
564. Melechko A. V., Merkulov V. I., Lowndes D. H., Guillorn M. A., Simpson M. L. Transition between 'base' and 'tip' carbon nanofiber growth modes // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – V. 356, N 5-6. – P. 527-533.
565. Park C., Keane M. A. Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 221, N 2. – P. 386-399.
566. Shadrinov, N. V., Fedorov, A. L. Application of atomic force microscopy to the study of low-temperature strain of elastomeric materials // *Plastics, Rubber and Composites*. – 2021. – V. 51, N 9. – 472–479.
567. He X., Wang C., Tong L., Wang R., Cao A., Peng Q., Moody S., Li Y. Direct measurement of grafting strength between an individual carbon nanotube and a carbon fiber // *Carbon*. – 2012. – V. 50, N 10. – P. 3782-3788.
568. Riccardis M. F. D., Carbone D., Makris T. D., Giorgi R., Lisi N., Salernitano E. Anchorage of carbon nanotubes grown on carbon fibres // *Carbon*. – 2006. – V. 44, N 4. – P. 671-674.

569. Cooper C. A., Cohen S. R., Barber A. H., Wagner H. D. Detachment of nanotubes from a polymer matrix // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81, N 20. – P. 3873-3875.
570. Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E. S., Kalinka G., Shaffer M. S. P. Hierarchical Composites Reinforced with Carbon Nanotube Grafted Fibers: The Potential Assessed at the Single Fiber Level // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20, N 5. – P. 1862-1869.
571. Lachman N., Wiesel E., Guzman de Villoria R., Wardle B. L., Wagner H. D. Interfacial load transfer in carbon nanotube/ceramic microfiber hybrid polymer composites // *Composites Science and Technology*. – 2012. – V. 72, N 12. – P. 1416-1422.
572. Tiwari S., Sharma M., Panier S., Mutel B., Mitschang P., Bijwe J. Influence of cold remote nitrogen oxygen plasma treatment on carbon fabric and its composites with specialty polymers // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 46, N 4. – P. 964-974.
573. Мордкович В., Арутюнов И., Заглядова С., Караева А., Маслов И., Киреев С. Нанокompозиты на основе полиолефинов и углеродных наночастиц и нановолокон // *Наноиндустрия*. – 2009. – № 1. – С. 20-25.
574. Paul D. R., Robeson L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites // *Polymer*. – 2008. – V. 49, N 15. – P. 3187-3204.
575. Jeronimo K., Cruz V. L., Ramos J., Vega J. F., Trujillo M., Müller A. J., Martínez-Salazar J. Computer simulations of the early stages of crystal nucleation of linear and short chain branched polyethylene on carbon nanotubes // *European polymer journal*. – 2014. – V. 56. – P. 194-204.
576. Журков С., Новак И., Левин Б., Савицкий А., Виттегрень В. Связь прочности полимера с молекулярной ориентацией // *Высокомолекулярные соединения*. – 1965. – Т. 7, № 7. – С. 1203-1207.
577. Петухова Е. С., Попов С. Н., Саввинова М. Е., Соколова М. Д., Соловьева С. В., Морова Л. Я., Токарева И. В., Мишаков И. В. Полимерная композиция для изготовления труб // Патент RU2505563C1, опубликован 27 янв. 2014 г., Заявка 2012129477/05 от 11 июля 2012 г.
578. Сиренко Г. Антифрикционные карбопластики // К.: Техніка. – 1985. – Т. 195. – С. 1.2.
579. Охлопкова А., Васильев С., Гоголева О. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и базальтового волокна // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*. – 2011. № 6. – С. 404-410.
580. Охлопкова А. А., Стручкова Т. С., Алексеев А. Г., Васильев А. П. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей // *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова*. – 2015. № 4 (48). – С. 51-63.
581. Шадринов Н. В., Нартахова С. И. Влияние модифицированного углеродного волокна на свойства бутадиен-нитрильной резины // *Перспективные материалы*. – 2016. № 4. – С. 53-59.

582. Токарева И. В., Мишаков И. В., Ведягин А. А., Корнеев Д. В., Петухова Е. С., Саввинова М. Е. Модифицирование углеродных волокон для армирования трубного полиэтилена ПЭ80 // Композиты и наноструктуры. – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 158.
583. Токарева И. В., Мишаков И. В., Корнеев Д. В., Ведягин А. А., Голохваст К. С. Наноструктурирование поверхности углеродных макроволокон // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10, № 1-2. – С. 130-135.
584. Petukhova E. S., Savvinova M. E., Krasnikova I. V., Mishakov I. V., Okhlopkova A. A., Jeong D.-Y., Cho J.-H. Reinforcement of Polyethylene Pipes with Modified Carbon Microfibers // Journal of the Korean Chemical Society. – 2016. – V. 60, N 3. – С. 177-180.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Утверждаю

Директор Института химии и
химической технологии СО РАН,
д.х.н. Таран О.И.

М.П.

« 02 » 2024 г.

Заключение

О результатах испытаний, проведённых в рамках научно-исследовательской работы Мишакова Ильи Владимировича «Синтез углеродных наноструктур и композитов на их основе на самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из углеводородного сырья», выполненной в Институте катализа Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск).

В Институте химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск) были испытаны образцы углеродных нановолокон (УНВ) на лабораторных машинах трения и в условиях стандартной эксплуатации легкового автомобиля. Триботехнические испытания композитных составов, изготовленных с использованием образцов УНВ, показали уменьшение массового износа неподвижного тела трения в три раза, снижение температуры масла в среднем на 15°C при ступенчатой нагрузке до 650 Н, увеличение усилия схватывания.

По результатам испытаний УНВ в составе автомобильного масла, выполненных в ООО «Классик», (протокол прилагается) на 1,2-1,6 кгс/см² увеличилась компрессия по всем цилиндрам, возросло давления в масляной системе с 1.2 до 1.4 кгс/см².

Полученные результаты позволяют надеяться на перспективность промышленного производства разработанных материалов для использования в качестве противоизносного компонента в составе смазочных масел.

С.н.с. ИХХТ СО РАН, к.ф.-м.н.



Г.Е.Селютин

ПРИЛОЖЕНИЕ 2



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«ЯКУТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
обособленное подразделение
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ НЕФТИ И ГАЗА
Сибирского отделения РАН
(ИПНГ СО РАН)

677980, Республика Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Октябрьская, д.1
тел.: (4112)390620, 390623, факс (4112)390620, e-mail: ipng@ipng.vsn.ru

05.02.2024 № 297.3 - А - 2175/16
На _____ от _____

Справка о внедрении

результатов научно-исследовательских работ

Настоящей справкой подтверждаем, что результаты научно-исследовательской работы Мишакова Ильи Владимировича «Синтез углеродных наноструктур и композитов на их основе на самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из углеводородного сырья», выполненной в Институте катализа Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), были использованы в Институте проблем нефти и газа СО РАН (г. Якутск, Республика Саха(Якутия)) для разработки и изготовления полимерных композиционных материалов на основе полиэтиленов трубных марок, сверхвысокомолекулярного полиэтилена, политетрафторэтилена и бутадиен-нитрильного каучука.

Исследование физико-механических, триботехнических и технологических свойств серии полимерных композитов, изготовленных с использованием образцов углеродных нановолокон (УНВ), иерархических материалов УНВ/углеродные волокна и предсинтезированных композитов ПЭ/УНВ (мастербатчей), показали значительное улучшение эксплуатационных характеристик полимеров. Результаты исследований опубликованы в рейтинговых научных журналах в соавторстве с группой ученых под руководством в.н.с., к.х.н. Мишакова И.В.

Применение композитов, разработанных с использованием УНВ, представленных в диссертационной работе, позволяет существенно повысить триботехнические и физико-механические характеристики полимерных материалов и изделий из них, что при применении в ответственных узлах техники и конструкций может существенно повысить ресурс их работы.

Директор ИПНГ СО РАН, д.т.н.

Соколова М.Д.

Ученый секретарь ИПНГ СО РАН, к.т.н.

Аргунова А.Г.

Исполнитель: с.н.с., к.т.н. Петухова Е.С.

Тел.: 89246629045; e-mail: evgspar@rambler.ru



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Утверждаю

Директор ООО «Щёлковский
катализаторный завод» (ООО «ЩКЗ»)

Поляшенко В.А.



М.П.

«31» января 2024 г.

Акт внедрения

результатов научно-исследовательских работ

Настоящим актом подтверждаем, что результаты научно-исследовательской работы Мишакова Ильи Владимировича **«Синтез углеродных наноструктур и композитов на их основе на самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из углеводородного сырья»**, выполненной в Институте катализа Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), были использованы в ООО «Щёлковский катализаторный завод» (г. Щёлково, Московская обл.) для создания пилотной установки каталитического пиролиза углеводородов.

С использованием данной пилотной установки и катализаторов, разработанных в Институте катализа СО РАН, на базе ООО «ЩКЗ» произведена наработка укрупнённых партий углеродных нановолокон методом каталитического пиролиза углеводородов C₁-C₄. Общий объём опытной партии УНВ составил 120 кг.

И.О. Начальника лаборатории  Савостьянова Е.Е.