

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Официальные оппоненты: **Ростовщикова Татьяна Николаевна**, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,

Жеребцов Дмитрий Анатольевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет»

Баннов Александр Георгиевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет»

Ведущая организация: Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

Защита состоится «14» мая 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, д. 5., и на сайте ИК СО РАН <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан « » _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.222.01, к.х.н.

Казаков
Максим Олегович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Возрастающую роль в развитии химической науки играют исследования, направленные на охрану окружающей среды 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, а также разработка технологий их производства [2]. Разработка новых принципов химического преобразования веществ, включая техногенные 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 композитов 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 типа 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 КП также применим для утилизации отходов, образующихся в результате промышленного синтеза хлорзамещённых углеводородов (1,2-дихлорэтан, трихлорэтилен). Как правило, такие отходы представляют собой сложную смесь опасных соединений, не подлежащую захоронению или сжиганию [5]. Процесс КП 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) пиролитические 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 аппаратурное 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 УНМ [14, 15]. Впоследствии, в ряде наших работ было показано, что данный подход весьма эффективен для осуществления КП хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ. Развитие исследований 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 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 $C_2H_4Cl_2/H_2/Ag$ 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 °С составляет более 500 г/г_{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 (300-400 м²/г), пористость (до 1 см³/г) и очень низкую насыпную плотность (20-30 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 углеводородов, 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 углеводородов с получением УНВ, 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 углеводов по механизму карбидного цикла;
2. Описание процесса самопроизвольной дезинтеграции массивных сплавов на основе никеля в ходе каталитического разложения хлорзамещённых углеводов;
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, проведённых 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 ICESC2012 (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.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, благодарностей и библиографии. Общий объём диссертации составляет 382 страницы, включая 179 рисунков, 51 таблицу и 3 приложения. Библиография насчитывает 584 наименования.

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 ИК СО РАН и Программы ОХНМ РАН, а также грантов РФФИ и РФФИ.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, а также научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу литературных данных о структурном устройстве и способах получения УНВ, составе катализаторов, методах их приготовления и механизме каталитического роста УНВ. Обсуждена возможность использования метода КП для переработки хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ. Обозначены перспективы применения углеродной эрозии массивных сплавов для целенаправленного синтеза УНМ и композитов. Представлен краткий обзор областей применения УНВ, в том числе в составе композиционных материалов различного назначения. Рассмотрен потенциал использования иерархических композитов на основе УНВ для модифицирования полимерных материалов.

Во **второй главе** представлено описание использованных в работе способов приготовления катализаторов на основе никеля, а также методов исследования физико-химических и каталитических свойств образцов. Кинетические закономерности роста УНВ на катализаторах в ходе пиролиза (хлор)углеводородов изучали на гравиметрической установке с весами Мак-Бейна и реакторе с дискретной загрузкой катализатора. Синтез укрупнённых образцов УНВ и композитов УНВ/МВ проводили на установке с вращающимся реактором. Для анализа морфологии, структуры и текстурных свойств образцов использован комплекс физико-химических методов. Представлены сведения о разработанной методологии исследования макрообъектов и гибридных материалов с использованием метода ПЭМ. Приведена подробная информация о методах изготовления композиционных материалов на основе полимеров, цементного камня и смазок, модифицированных введением УНВ и композитов УНВ/МВ. Представлено описание методик проведения физико-механических и триботехнических испытаний изготовленных композиционных материалов.

В **третьей главе** рассмотрены закономерности формирования УНВ различной структуры, в зависимости от параметров процесса КП и состава разлагаемого сырья. В *первом разделе* главы обоснован выбор условий для получения структурных типов УНВ с различной степенью упорядоченности и установлено влияние процесса газификации углерода на структуру и текстурные свойства УНВ. Эксперименты по разложению модельных смесей

$C_1/C_2-C_4/H_2$ проводили в горизонтальном реакторе с дискретной загрузкой катализатора ($Ni-Cu-Al_2O_3$). Найдено, что увеличение концентрации CH_4 в составе смеси C_1-C_4 ведёт к росту бездефектных УНВ с плотной упаковкой и минимальной величиной $S_{БЭТ}$ (рисунок 1а). Разложение смеси C_2-C_4 (без добавления метана) приводит к образованию УНВ с дефектной поверхностью и сбивчивой упаковкой графеновых пакетов (рисунок 1б).

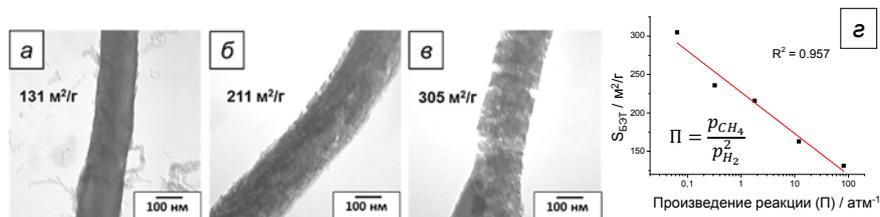


Рисунок 1 – Снимки ПЭМ углеродных нитей, полученных на $Ni-Cu-Al_2O_3$ катализаторе при $600\text{ }^\circ C$ путём разложения: (а) – смеси C_2-C_4 (55 об.%) и CH_4 (45 об.%), $S_{БЭТ} = 131\text{ }m^2/g$; (б) – смеси C_2-C_4 , $S_{БЭТ} = 211\text{ }m^2/g$; (в) – смеси C_2-C_4 (58 об.%) и H_2 (42 об.%), $S_{БЭТ} = 305\text{ }m^2/g$. (г) Зависимость величины $S_{БЭТ}$ образцов УНВ от произведения реакции газификации углерода $C + 2H_2 = CH_4$ (Π). Значения Π вычислены по данным хроматографического анализа

Добавление избытка H_2 в реакционную смесь C_2-C_4 ведёт к росту турбостратных УНВ с разрыхлённой структурой и развитой поверхностью (рисунок 1в). В случае КП смеси C_2-C_4 в продуктах образуется до 10 об.% метана, что связано с частичной газификацией углерода: $C + 2H_2 = CH_4$. Данный процесс отвечает за разупорядочение структуры УНВ и может быть подавлен посредством добавления CH_4 в реакционную смесь, либо, напротив, – ускорен путём увеличения $C(H_2)$. Из рисунка 1г следует, что изменение состава смеси в сторону уменьшения значений Π (т.е. увеличения движущей силы реакции образования метана) приводит к росту удельной поверхности УНВ и способствует переходу структуры к турбостратному типу.

Второй раздел третьей главы посвящён изучению основных факторов, определяющих предпочтительный маршрут переработки хлоруглеводородов на катализаторе $Ni-Al_2O_3$ по пути гидрохлорирования (ГДХ) с получением углеводородов, либо разложения по МКЦ с образованием УНВ. В качестве модельных соединений были выбраны $C_2H_4Cl_2$ (1,2-ДХЭ), $CHCl_3$ (ХФ) и C_6H_5Cl (ХБ), содержащиеся в составе хлорорганических отходов (ХОО).

Зависимость селективности по углероду и углеводородам от $C(H_2)$ в реакционной смеси $H_2/C_2H_4Cl_2$ представлена на рисунке 2а. Видно, что даже в отсутствии водорода не удастся достичь 100% селективности по углероду,

что объясняется вкладом процесса газификации углерода. При увеличении $C(H_2)$ до 80 об.% МКЦ подавляется, и конверсия 1,2-ДХЭ протекает в основном с образованием углеводородов C_1-C_2 (маршрут ГДХ). Найдено, что при соотношении $[H_2]/[C_2H_4Cl_2] = 3/1$ в процессе ГДХ 1,2-ДХЭ при 350 °С селективность по C_2H_4 достигает 96% (рисунок 2б). Дальнейшее снижение $C(H_2)$ приводило к дезактивации катализатора вследствие образования $NiCl_2$.

Результаты экспериментов по дехлорированию $CHCl_3$ представлены на рисунке 2в. Для $CHCl_3$ значение атомного отношения $[H]:[Cl]$ (α) составляет 1:3, тогда как для эквимольной смеси с водородом ($[H_2]:[CHCl_3] = 1:1$) $\alpha = 1$ (3:3). Область значений $\alpha \leq 2$ соответствует дезактивации катализатора в результате хлорирования. В интервале $\alpha = 2-3$ основным продуктом является углерод, что указывает на преобладание МКЦ. Увеличение $C(H_2)$ в смеси ведёт к подавлению процесса осаждения углерода и доминированию ГДХ.

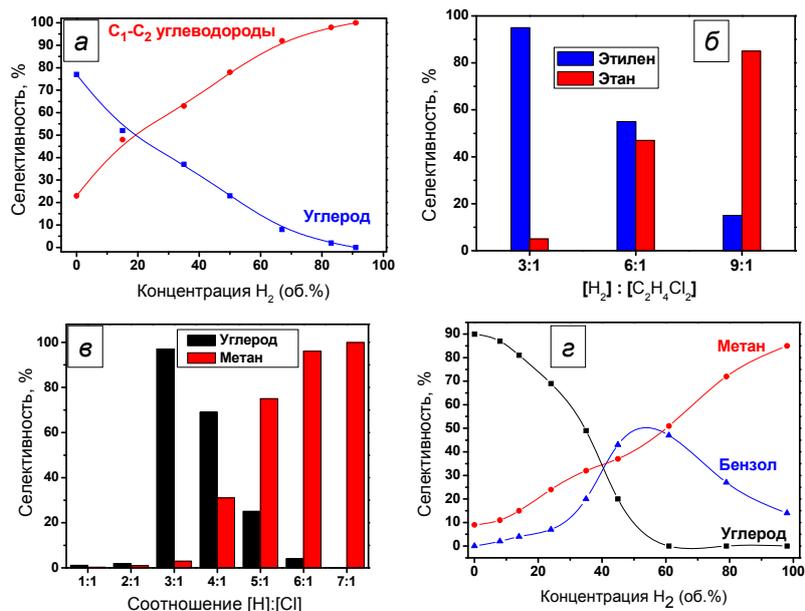


Рисунок 2 – (а) Влияние концентрации водорода в реакционной смеси $H_2/C_2H_4Cl_2$ на селективность катализатора $Ni-Al_2O_3$ по углероду и углеводородам C_1-C_2 , 500 °С. (б) Влияние избытка H_2 на селективность по этилену и этану. Гидродехлорирование 1,2-ДХЭ, 350 °С, время контакта 0.4 с. (в) Зависимость селективности реакции от молярного соотношения $[H]:[Cl]$ (α) в составе реакционной смеси $[CHCl_3+H_2]$, 500 °С. (г) Влияние объёмной доли водорода в смеси H_2/C_6H_5Cl на селективность (500 °С)

Зависимость маршрута дехлорирования хлорбензола от $C(H_2)$ показана на рисунке 2г. С ростом $C(H_2)$ селективность по углероду резко падает, тогда как селективность по бензолу проходит через максимум, что характерно для промежуточных продуктов в последовательных превращениях. Сравнение снимков ПЭМ на рисунке 3 позволяет сделать вывод о влиянии водорода в составе реакционной смеси $Ag/C_2H_4Cl_2$ на характер роста углеродного продукта. В отсутствие водорода (рисунок 3а) превращение ХБ идёт по пути МКЦ, и частицы никеля функционируют как катализатор роста УНВ. Добавление избытка водорода в реакционную смесь Ag/C_6H_5Cl приводит к подавлению отложения углерода, что говорит о переключении процесса на маршрут ГДХ (рисунок 3б, в).

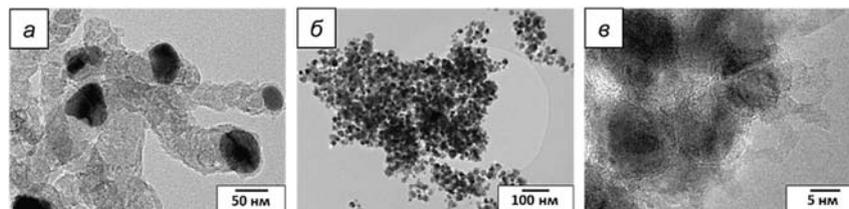


Рисунок 3 – Снимки ПЭМ углеродного продукта, полученного на катализаторе $Ni-Al_2O_3$ в ходе дехлорирования C_6H_5Cl при $550\text{ }^\circ\text{C}$: (а) без добавления H_2 ; (б), (в) в присутствии избытка H_2 (50 об.%)

Таким образом, основными факторами, определяющими направление превращения хлоруглеводородов, являются температура, концентрация H_2 в смеси и внутримолекулярное соотношение $\alpha = [H]:[Cl]$ для хлорсодержащего субстрата. Обозначены условия для реализации процесса в двух режимах:

- 1) *Каталитическое ГДХ* с получением УВ, в том числе олефинов;
- 2) *Каталитический пиролиз* по МКЦ с получением УНВ.

Способ ГДХ может быть рекомендован для дехлорирования отдельных хлоруглеводородов, тогда как режим КП подходит для переработки многокомпонентных смесей хлорзамещённых углеводородов (ХОО).

Четвёртая глава посвящена исследованию процесса углеродной эрозии (УЭ) массивных никелевых сплавов в ходе разложения хлорзамещённых углеводородов; предложена концепция самоорганизующегося катализатора (СОК), формирующегося в результате дезинтеграции массивных сплавов.

В *первом разделе* обсуждено влияние температуры и $C(H_2)$ в смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ag$ на скорость УЭ массивных сплавов никеля. На примере сплава Ni-Cr (нихром Н80Х20) установлено, что его взаимодействие с реакционной средой характеризуется длительным индукционным периодом (ИП) – до трёх

часов (рисунок 4а). Резкий рост массы образца соответствует интенсивной дезинтеграции сплава с образованием УНВ, вплоть до полного разрушения проволоки. Присутствие H_2 в смеси (20–40 об.%) является необходимым для быстрого протекания УЭ и дезинтеграции сплавов (рисунок 4б).

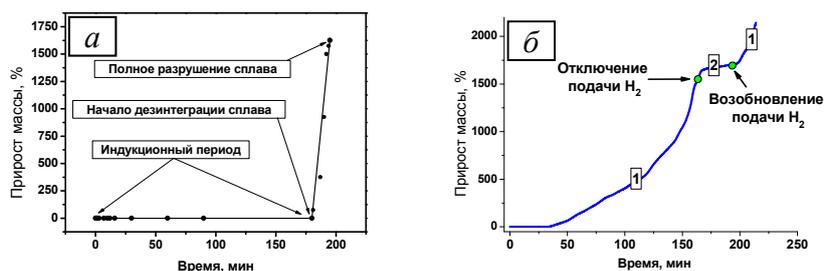


Рисунок 4 – (а) Кинетика углеродной эрозии (УЭ) проволоки никрома (Н80Х20, $d = 0.1$ мм, без обработки) в ходе контакта с реакционной смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ag$ при 550 °С. (б) Влияние H_2 на скорость процесса УЭ никрома (активирован кислотной обработкой) при 550 °С: Область (1) подача смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ag$ (40 об.% H_2); область (2) отключение подачи H_2

Влияние температуры на скорость дезинтеграции никрома показано на рисунке 5. Кривые накопления УНМ при 550 – 700 °С имеют выраженный ИП, длительность которого сокращается с ростом T (рисунок 5а). При $T = 450$ °С процесс подавлен из-за образования $NiCl_2$. Наиболее эффективно углеродная эрозия никрома протекает в интервале 550 – 720 °С. При 750 °С процесс УЭ также затруднён вследствие быстрой блокировки поверхности углеродом. Три режима УЭ в зависимости от T схематично представлены на рисунке 5б.

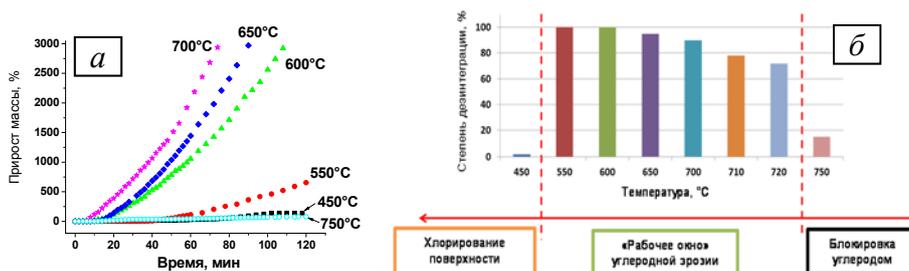


Рисунок 5 – Скорость накопления углеродного наноматериала (УНМ) на никrome (активирован кислотной обработкой) в интервале 450 – 750 °С (а) при взаимодействии с реакционной смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ag$. (б) Температурное «рабочее окно» эффективного протекания УЭ и дезинтеграции никрома. Степень дезинтеграции – доля сплава, подвергшаяся разрушению (2 ч)

Метод ферромагнитного резонанса (ФМР) оказался информативным для исследования ранних этапов УЭ. Исходный сплав Н80Х20 не даёт сигнала ФМР при 20 °С (рисунок 6, *кривая 1*), что обусловлено высоким содержанием хрома (~ 20 масс.%). Взаимодействие нихрома со смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ag$ ведёт к появлению сигнала, характерного для ферромагнитных доменов никеля, что говорит о перераспределении компонентов сплава в ходе УЭ (рисунок 6).

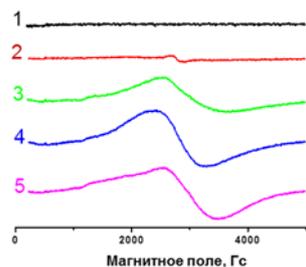


Рисунок 6 – Спектры ФМР проволоки нихрома Н80Х20, подвергнутой 2-ч контакту со смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ag$ при различной температуре:

1 – до обработки; 2 – 450 °С; 3 – 550 °С; 4 – 650 °С; 5 – 700 °С

Наблюдаемые закономерности применимы и для других массивных сплавов никеля (хромель НХ 9, алюмель НМцАК2-2-1 и др.). Данные сплавы, подвергнутые контакту с $C_2H_4Cl_2/H_2/Ag$, показывают сходные ФМР-спектры с широкой одинарной линией ($g \sim 2.3$) и шириной сигнала 500-1100 Гс.

По данным ПЭМ и ЭДС, в результате дезинтеграции сплава Н80Х20 формируются дисперсные частицы двух типов:

- 1) *Активные частицы* роста УНВ (92–97 ат.% Ni с примесью ~0.5 ат.% Cr);
- 2) *Неактивные частицы* (до 85 ат.% Cr), не участвующие в росте УНВ.

На поверхности частиц обоих типов содержится хлор в количестве 1–3 ат.%.

Во *втором разделе* обсуждены результаты исследования начальных стадий УЭ. По данным СЭМ, контакт нихрома с 1,2-ДХЭ в течение 3–16 мин приводит к появлению явных следов эрозии и «зачатков» углеродных нитей (рисунок 7*а,б*). Через 30 мин вся поверхность равномерно покрывается слоем УНВ (рисунок 7*в,г*). Тем не менее, доля углерода в образце не превышает 1 масс.%, что не позволяет фиксировать фазовые изменения методом РФА.

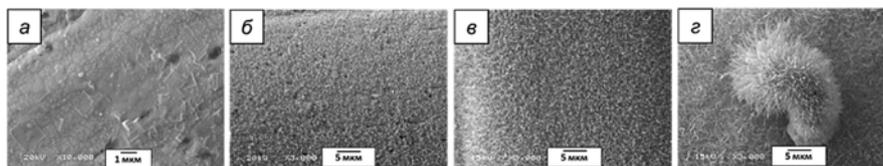


Рисунок 7 – Снимки СЭМ проволоки нихрома (Н80Х20) после контакта с реакционной смесью 7% $C_2H_4Cl_2/38\%H_2/55\%Ag$ ($T = 550$ °С) в течение: 3 мин (*а*); 16 мин (*б*); 30 мин (*в*); 60 мин (*г*)

Для детального изучения поверхностных трансформаций использовали метод ПЭМ, адаптированный для исследования макрообъектов (рисунок 8).

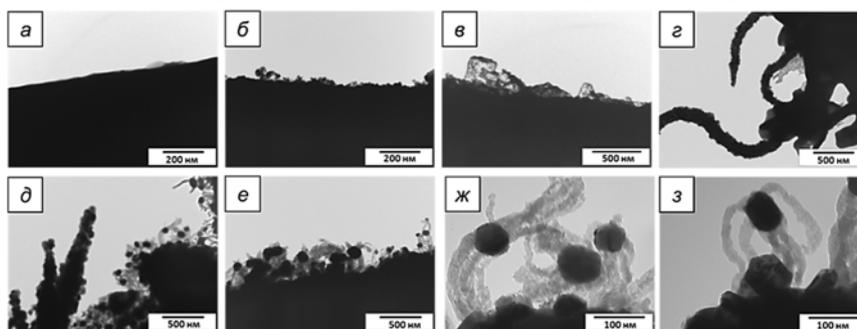


Рисунок 8 – Снимки ПЭМ проволоки нихрома до (а) и после контакта со смесью $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ (550 °С) в течение: 20 с (б); 1 мин (в); 10 мин (г); 20 мин (д, е); (ж, з) образование активных частиц роста УНВ (20 мин)

На основании полученных данных предложена схема процесса УЭ массивного сплава Ni-Cr при контакте с хлоруглеводородами (рисунок 9).

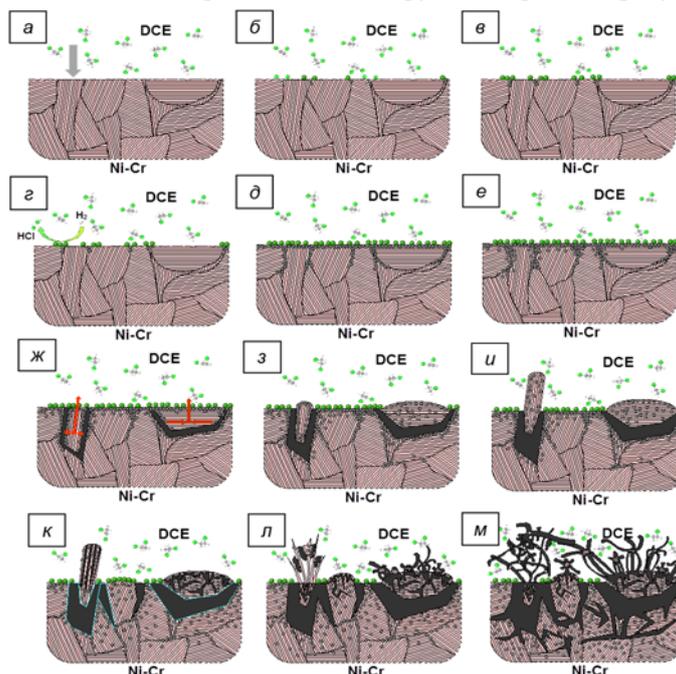


Рисунок 9 – Схематическое представление механизма УЭ массивного сплава Ni-Cr при взаимодействии с реакционной смесью $C_2H_4Cl_2(DCE)/H_2/Ar$

Этап 1. Адсорбция и разложение 1,2-ДХЭ (рисунок 9а-в). Процесс сопровождается химической коррозией нихрома и появлением активных ферромагнитных доменов, обогащённых никелем.

Этап 2. Перенос и диффузия углерода в объёме нихрома (рисунок 9г-е). Разложение 1,2-ДХЭ ведёт к переносу атомов С в объём зёрен сплава. Атомы углерода диффундируют по границам зёрен вглубь структуры нихрома.

Этап 3. Зарождение и рост графитоподобной фазы (рисунок 9ж-и). Накопление углерода вблизи границ зёрен вызывает напряжения в поликристаллической структуре сплава Ni-Cr, «выдавливая» отдельные его фрагменты на поверхность. Разрушение поверхностного слоя способствует распространению процесса УЭ далее в основную массу сплава Ni-Cr.

Этап 4. Дезинтеграция массивного сплава Ni-Cr с образованием активных частиц; рост УНВ (рисунок 9к-м). Процесс ведёт к полному разрушению изделия с появлением активных частиц роста УНВ. Согласно оценке, полная дезинтеграция 1 г нихрома ведёт к образованию $\sim 5 \cdot 10^{12}$ активных частиц.

В *третьем разделе* рассмотрены методы предварительной активации поверхности массивных сплавов и результаты испытаний СОК в переработке хлорорганических отходов. Показано, что длительный ИП (~3 ч) может быть сокращён до 20–40 мин посредством активации поверхности кислотным травлением, либо циклической ОВ-обработкой при 500 °С. Образцы СОК оказались на порядок более активными в разложении 1,2-ДХЭ по сравнению с образцом 90%Ni-Al₂O₃ (соосаждение). Результаты ресурсных испытаний показали (рисунок 10), что после 28 ч производительность СОК из Ni-фольги составляет ~ 50 г/г_{Ni}, тогда как для сплава Ni-Cr выход УНМ достигает 500 г/г_{Ni}. Возможной причиной высокой стабильности СОК из Ni-Cr может выступать наличие примеси Cr (~0.5 ат.%) в составе активных частиц. Таким образом, СОК на основе никеля, получаемые методом УЭ, представляют новую систему для разложения хлоруглеводородов, более эффективную, в сравнении с традиционными оксидными катализаторами.

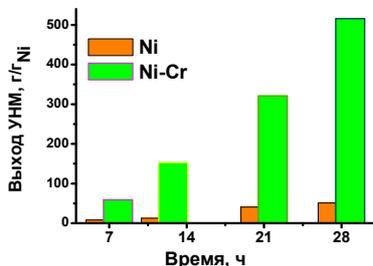


Рисунок 10 – Зависимость производительности от времени для различных предшественников: фольги Ni и проволоки Ni-Cr (H80X20). Каталитический пиролиз смеси 7%С₂Н₄Cl₂/38%Н₂/Ar, 550 °С. Выход УНМ для 90%Ni-Al₂O₃ не превышает 10 г/г_{кат} за 4 ч

Предложена принципиальная технологическая схема переработки ХОО с применением СОК (рисунок 11а). Разработанный метод был испытан для переработки кубовых остатков производства винилхлорида, трихлорэтилена и хлорметанов (ВОАО «Химпром», г. Волгоград и АО «Саянскхимпласт», г. Саянск). В результате переработки получен нановолокнистый углеродный материал (рисунок 11б-г). Активные частицы можно видеть на рисунке 11б.

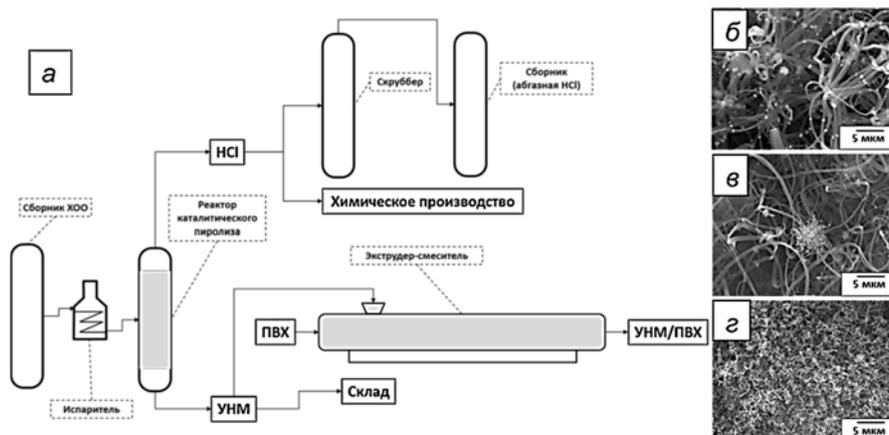


Рисунок 11 – (а) Принципиальная технологическая схема переработки ХОО на Ni-содержащих СОК. Снимки СЭМ углеродного наноматериала, полученного в результате КП отходов производства винилхлорида (б), трихлорэтилена (в) и хлорметанов (г) на нихроме Ni80X20 при 600 °С

В *четвёртом разделе* рассмотрена морфология и текстурные свойства УНМ, образующегося при переработке хлоруглеводородов с применением СОК. В результате дезинтеграции сплавов никеля при контакте с 1,2-ДХЭ углеродные нити растут параллельно друг другу в виде пучков (рисунок 11б). Толщина УНВ составляет 0.1–0.6 мкм. Отмечается рост УНВ с мозаичной структурой, составленной из блоков размером 15–30 нм. Температура КП оказывает существенное влияние на текстурные свойства УНМ. Найдено, что значения $S_{БЭТ}$ и $V_{пор}$ проходят через максимум при $T = 600\text{ °C}$ ($\sim 400\text{ м}^2/\text{г}$ и $0.5\text{ см}^3/\text{г}$) и проявляют тенденцию к снижению с ростом температуры.

В **пятой главе** рассмотрены физико-химические аспекты приготовления и функционирования СОК на основе сплавов Ni-M ($M = \text{Cu, Co, Cr, Fe, Mo, Pd}$). Модельные сплавы Ni-M заданного состава предложено использовать в качестве предшественников СОК взамен стандартных массивных сплавов, к недостаткам которых следует отнести низкую поверхность (менее $0.01\text{ м}^2/\text{г}$), необходимость активации и неполную дезинтеграцию в условиях КП.

В первом разделе описан синтез сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($x < 10$ ат.%) методом термолитиза солей в атмосфере водорода. Разработанный способ обеспечивает получение фазово-чистых твёрдых растворов на основе ГЦК решётки Ni (рисунок 12а, б). Полученные сплавы Ni-M имеют губкообразную структуру (рисунок 12в-д) и более развитую (на 2 порядка) поверхность ($0.5-1$ м²/г).

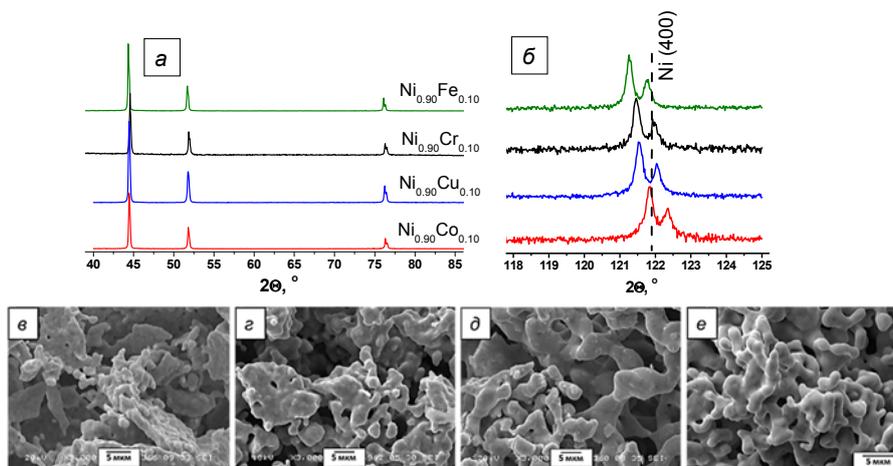


Рисунок 12 – (а) Обзорные дифрактограммы для твёрдых растворов $Ni_{0.90}M_{0.10}$ ($M = Fe, Cr, Cu, Co$); (б) Сдвиг рефлекса (400) в области дальних углов 2θ . Пунктир соответствует положению линии $K_{\alpha 1}$ для чистого никеля. Микроснимки СЭМ сплавов Ni-Co (в); Ni-Cu (г); Ni-Cr (д); Ni-Mo (е)

Приготовленные сплавы Ni-M были испытаны в реакции КП 1,2-ДХЭ при 600 °С. В отличие от необработанного нихрома, модельные сплавы Ni-M демонстрируют «задержку» на кинетической кривой не более 25 мин, что предполагает их использование без предварительной активации.

Во втором разделе представлены результаты сравнительного анализа каталитических свойств модельных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ (серия УЭ) и нанесённых никелевых катализаторов, приготовленных методом механохимической активации оксидов (серия МХА), в реакции КП 1,2-ДХЭ. Непосредственно перед реакцией образцы МХА-NiO/Al₂O₃ и МХА-NiO-CuO/Al₂O₃ проходили восстановление в потоке H₂ для получения металлических частиц. Найдено, что для серии образцов МХА выход углерода за 2 ч реакции не превышает 7 г/г_{Ni} по причине быстрой дезактивации. В то же время, модельные сплавы УЭ-Ni_{1-x}M_x ($M = Co, Cu$; $x = 5$ ат.%) обеспечивали выход УНМ около 20 г/г_{Ni}. Выход УНМ для образцов $Ni_{1.00}$, $Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ и $Ni_{0.95}Co_{0.05}$ оказался в 2 раза выше, по сравнению с Ni-фольгой, взятой в качестве образца сравнения. По

данным ПЭМ и ЭДС, основной причиной дезактивации катализаторов серии МХА является блокировка поверхности активных частиц (инкапсуляция) плотными углеродными отложениями.

В *третьем разделе* обсуждено влияние Pd на активность и стабильность никеля. По данным РФА, фазовый состав образцов Ni-Pd (до 5 масс.% Pd) представлен единственной фазой на основе ГЦК решётки Ni. Увеличение содержания палладия в сплаве Ni-Pd вызывает характерный сдвиг пиков в область малых углов 2θ по отношению к чистому никелю. Обнаружено значительное промотирующее влияние палладия на каталитические свойства никеля. В то время как образец сравнения 100Ni достигает предела производительности (40 г/Г_{Ni}) вследствие дезактивации, сплавы Ni-Pd, напротив, демонстрируют стабильную активность, обеспечивая выход УНМ на уровне 150–160 г/Г_{Ni} (C₂H₄Cl₂/H₂/Ar, 600 °C, 5 ч).

Изучен процесс дезинтеграции сплава 95Ni-5Pd с формированием частиц, функционирующих в роли центров роста УНВ. С этой целью сплав подвергали контакту с реакционной смесью от 6 до 60 мин и исследовали эволюцию его состава и структуры. Показано, что в ходе взаимодействия с C₂H₄Cl₂/H₂/Ar (T = 600 °C) происходит фрагментация сплава с появлением дисперсных частиц одинакового состава. Образующиеся активные частицы имеют симметричную форму и катализируют рост УНВ в нескольких направлениях (рисунок 13а). Данные ЭДС (рисунок 13б-з) указывают на равномерный характер распределения Ni и Pd в объёме активных частиц.

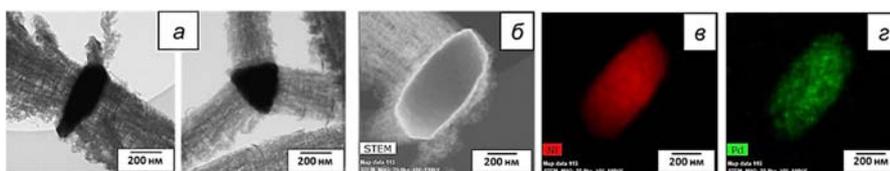


Рисунок 13 – (а) Активные частицы роста УНВ, сплав 95Ni-5Pd. Снимок ПЭМ области ЭДС-картирования (б) и распределение элементов в структуре активной частицы: (в) Ni; (з) Pd. Сплав 95Ni-5Pd, C₂H₄Cl₂/H₂/Ar, 600 °C, 2 ч.

В *четвёртом разделе* рассмотрены каталитические свойства сплавов Ni-Mo (до 8 масс.% Mo) в разложении 1,2-ДХЭ. Исходные сплавы Ni-Mo представляют собой твёрдые растворы (ГЦК) с вторичной структурой губки (рисунок 12е). Показано, что добавление Mo ведёт к резкому сокращению ИП (до 7 мин), увеличению активности никеля и его стабильности. Выход УНМ (600 °C, 2 ч) для сплава 92Ni-8Mo составил 45 г/Г_{кат}, что в 1.5–2 раза выше производительности сплавов Ni-M (M = Co, Cu, Cr). Система Ni-Mo

также показала стабильную работу в длительных испытаниях (~100 г/г_{кат}, 600 °С, 4 ч). Изучено влияние температуры на скорость роста УНМ на Ni-Mo и найдено оптимальное «температурное окно» для проведения процесса каталитического пиролиза 1,2-ДХЭ: T = 600–675 °С.

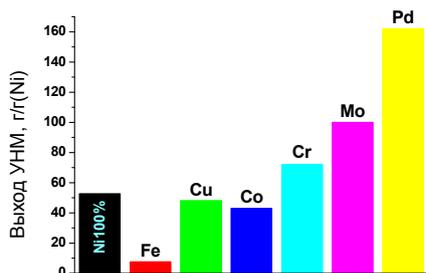


Рисунок 14 – Влияние металла М в составе сплава Ni-M (M = Cu, Co, Cr, Fe, Mo, Pd) на выход УНМ (отнесён к 1 г Ni) в ресурсных испытаниях. Для сравнения взяты наиболее активные образцы из каждой серии Ni-M. Условия реакции: 7%С₂Н₄Cl₂/38%Н₂/Ar, 600 °С, 4 ч

Влияние металла М на выход УНМ показано на рисунке 14. Введение Fe ведёт к ухудшению активности Ni из-за склонности железа к хлорированию. Добавление Cu или Co практически не влияет на свойства никеля, тогда как введение Cr заметно улучшает стабильность. И наконец, добавление Mo и Pd оказывает наиболее яркий промотирующий эффект (рост выхода УНМ с 50 до 100–160 г/г_{Ni}). Наблюдаемый эффект объясняется ускорением диффузии атомов С и увеличением ёмкости никеля по углероду. Таким образом, микродисперсные сплавы Ni-M (M = Cr, Mo, Pd) можно рассматривать в роли предшественников СОК для КП хлоруглеводородов с получением УНМ.

В пятом разделе рассмотрена взаимосвязь между механизмом роста, структурой и текстурными свойствами УНМ. Углеродные нити в режиме УЭ растут параллельно друг другу, что ведёт к низкой степени их агломерации (рисунок 15а). Вне зависимости от состава Ni-M, вторичная структура УНВ имеет сегментированное строение, отличающееся регулярным чередованием графеновых пакетов различной плотности (рисунок 15б-г). Внутреннее устройство УНВ можно видеть на ультратонких срезах (~50 мкм) композитов «УНВ/эпоксидная смола» (рисунок 15д, е). Снимок поперечного среза (рисунок 15д) указывает на то, что такие нити состоят из отдельных «строительных блоков», упакованных в стиле мозаики. Вторичная структура сегментированных нитей может быть описана «межсегментным шагом» δ , определяемым как среднее расстояние между соседними сегментами. Найдено, что увеличение С(Н₂) в реакционной смеси приводит к уплотнению вторичной структуры: с ростом С(Н₂) от 23 до 47 об.% средняя величина δ снижается с 96 до 16 нм (рисунок 15ж-и). При этом все образцы показывают

очень схожие спектры КР и близкое отношение $I_D/I_G \sim 1.21$, что говорит о неизменном характере их первичной структуры (рисунок 15к-м).

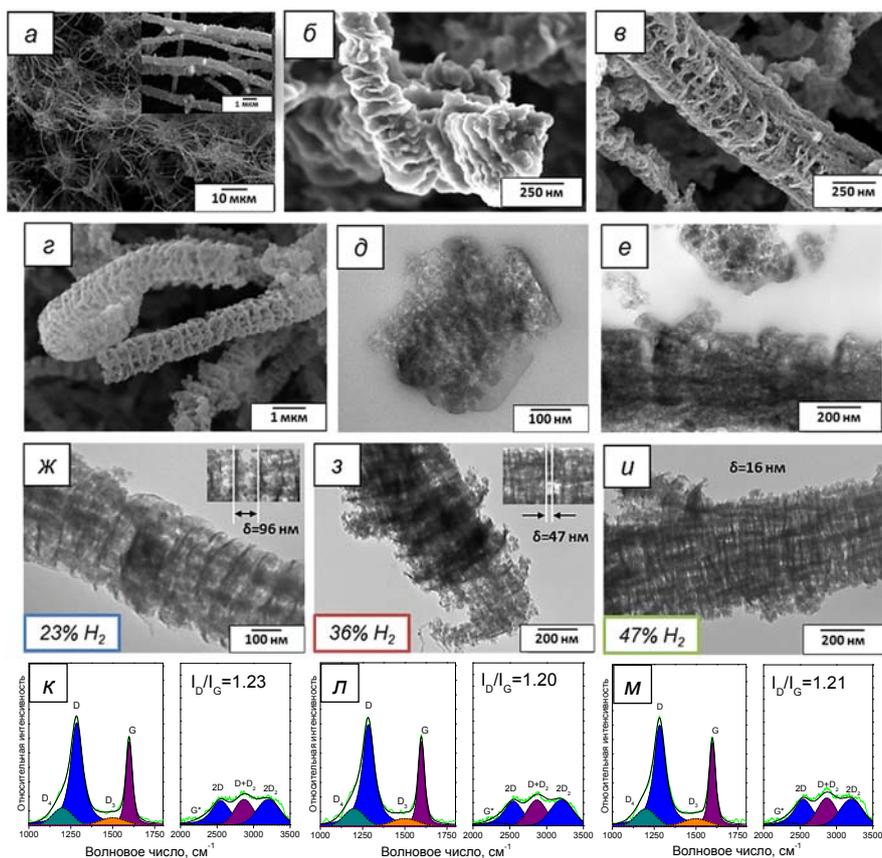


Рисунок 15 – (а) Внешний вид пучков углеродных нитей (СЭМ). Сегментное строение УНВ, полученных на модельных сплавах Ni-Cr (б), Ni-Pd (в), Ni-Cu (г), $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$, 600 °С, 2 ч (СЭМ). (д), (е) Снимки ПЭМ ультратонких срезов композита «УНВ/эпоксидная смола». Снимки ПЭМ сегментированных УНВ, полученных на сплаве Ni-Pd разложением смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ (600 °С) с различной концентрацией H_2 : (ж) – 23 об.%; (з) – 36 об.%; (и) – 47 об.%; и соответствующие им спектры комбинационного рассеяния (КР): (к) – 23 об. % H_2 ; (л) – 36 об. % H_2 ; (м) – 47 об. % H_2

Процесс разложения 1,2-ДХЭ по МКЦ может быть схематично описан набором следующих стадий:





Разложение $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ на стадии (1) приводит к переносу атомов углерода в объём металла с образованием метастабильной карбидоподобной фазы ($[\text{Ni-C}]$), а также хлорированию поверхности ($[\text{Ni-Cl}]$). Стадия (2) включает разложение неустойчивого карбида $[\text{Ni-C}]$, диффузию углерода и рост графитоподобной фазы. Очистка поверхности от хлора (дехлорирование) происходит на стадии (3), скорость которой зависит от концентрации H_2 . Появление углерода создаёт условия для протекания побочного процесса (4). Периодическая блокировка поверхности никеля хлором в результате протекания стадии (1) приводит к импульсному характеру диффузии атомов углерода в объёме активных частиц и, как следствие, ведёт к росту УНВ сегментированной структуры. С ростом доли H_2 в газовой фазе скорость стадии (3) возрастает, способствуя более быстрому очищению поверхности от хлора, в результате чего формируются нити с более коротким шагом δ .

Сегментированные УНВ имеют развитую удельную поверхность (до $350 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористость (до $0.6 \text{ см}^3/\text{г}$), а также низкую насыпную плотность ($\sim 20 \text{ г/л}$), что связано с ростом условно параллельных нитей (рисунок 15а).

Шестая глава посвящена прикладным аспектам использования УНВ, а также синтезу и применению иерархических материалов УНВ/МВ (МВ – макроволокна). В *первом разделе* представлены данные по отработке способа получения УНВ в укрупнённом объёме и обсуждены результаты испытаний физико-механических свойств композитов на основе цементного камня, полиэтилена и индустриального масла, в состав которых вводили УНВ. В таблице 1 приведены условия синтеза укрупнённых образцов УНВ.

Таблица 1 – Параметры синтеза укрупнённых образцов УНВ на установке с вращающимся реактором. Удельная поверхность УНВ (без отмывки в HCl)

Шифр образца	Структура УНВ	Состав катализатора	УВ-сырьё	T, °C	S _{бэт} , м ² /г
УНВ-КК	Коаксиально-коническая	95Ni–5%Al ₂ O ₃	Бытовой газ	600	103
УНВ-С	Стопчатая	95Ni _{0.85} Cu _{0.15} –5%Al ₂ O ₃	Природный газ (92% CH ₄)	550	142
УНВ-П1	Промежуточная	95Ni _{0.85} Cu _{0.15} –5%Al ₂ O ₃	Бытовой газ C ₂ –C ₄	500	208
УНВ-П2	Перистая			600	307
УНВ-П3	Перистая			700	314

Наработку укрупнённых образцов УНВ заданной структуры проводили на установке с вращающимся реактором, где в результате перемешивания обеспечивается получение структурно однородного продукта. Образцы УНВ с турбостратной структурой (УНВ-П1,2,3) получали при $T = 500, 600$ и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, что позволяло регулировать значение $S_{БЭТ}$ в интервале $200\text{--}320\text{ м}^2/\text{г}$ (таблица 1). Максимальная производительность реактора по УНВ составила $21.3\text{ г}/(\text{Гкал}\cdot\text{ч})$. По данным методов ПЭМ и низкотемпературной адсорбции N_2 , структурные и текстурные свойства полученных образцов УНВ в целом удовлетворяют заданному типу (рисунок 16, таблица 1).

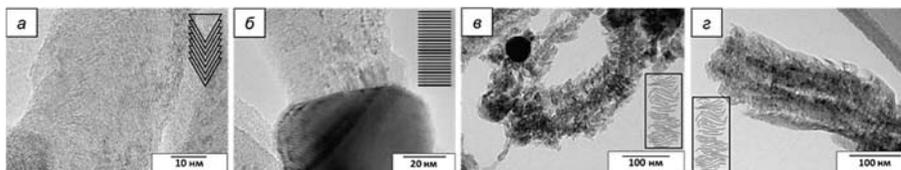


Рисунок 16 – Микроснимки ПЭМ укрупнённых образцов УНВ различной структуры: (а) УНВ-КК; (б) УНВ-С; (в) УНВ-П2; (z) УНВ-П3. Расшифровка обозначений образцов приведена выше в *таблице 1*

Полученные укрупнённые образцы УНВ далее были испытаны в модифицировании различных композиционных материалов.

Упрочнение цементного камня

Испытания цементного камня с добавкой УНВ проводили в ТГАСУ, г. Томск. Результаты показали, что введение УНВ способом механического смешения с цементом не приводит к увеличению прочности, а при концентрациях более $0.3\text{ масс.}\%$, напротив, ведёт к снижению характеристик вследствие неравномерного распределения добавки и наличия крупных агломератов, ухудшающих структуру камня. В этой связи далее использовали способ введения УНВ через воду затворения (в виде суспензий УНВ/ H_2O). Сравнение упрочняющего эффекта для разных типов УНВ представлено на рисунке 17а. Концентрация $0.05\text{ масс.}\%$ УНВ была выбрана как оптимальная по результатам предварительных испытаний. Видно, что введение УНВ приводит к увеличению прочности на сжатие (28 суток) от 18 до 37% (рисунок 17а). Введение УНВ способствует плавному набору прочности, в то время как совместное использование УНВ с пластификатором приводит к дополнительному увеличению прочности на 28-ой день (рисунок 17б).

В работе также изучен модифицирующий эффект УНВ-КК на прочность бетона М350. Показано, что введение УНВ способствует ускоренному набору прочности бетона на ранних сроках ($+30\%$ на 7-е сутки). На 28-е сутки

модифицированный бетон обладал на 36% большей прочностью (на сжатие), по сравнению с контрольным образцом, что связано с ускорением гидратации цемента и улучшением структуры камня.

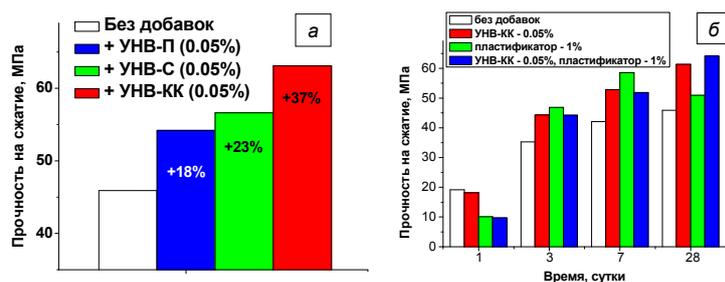


Рисунок 17 – (а) Влияние структуры УНВ на прочность цементного камня (на сжатие). (б) Динамика набора прочности цементного камня при раздельном и совместном использовании пластификатора ViscoCrete-20 GOLD и УНВ-КК. Доля УНВ – 0.05 масс.%, марка цемента – ПЦ400Д20

Модифицирование смазочных материалов

Изучена возможность использования УНВ в качестве антифрикционной добавки в составе индустриального масла И20А. Образцы УНВ подвергали кислотной отмывке для удаления частиц металла, что приводило в основном к росту значений $S_{БЭТ}$. Триботехнические испытания проводили в ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, а также в НТЦ «Надёжность» СамГТУ (г. Самара). В опыте измеряли температуру разогрева масла, износ тел трения, площадь пятен контакта и температуру схватывания (заклинивания пары трения).

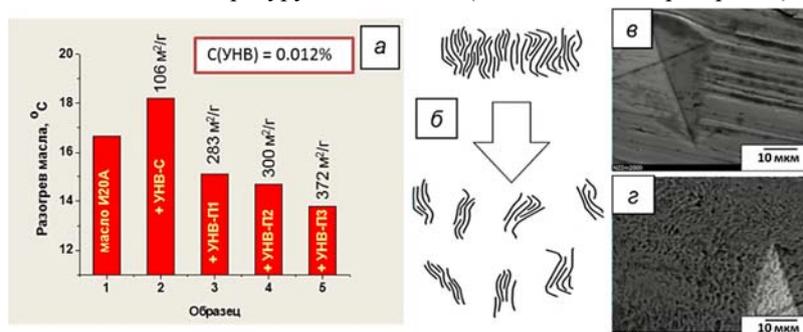


Рисунок 18 – (а) Влияние типа УНВ на разогрев масла И20А в режиме трения скольжения при изменении нагрузки от 6 до 75 кг (60 мин). (б) Схема разрушения углеродной нити перистой морфологии под действием трения. Внешний вид пятна контакта при использовании масла И20А: (e) без добавок; (z) с углеродной нанодобавкой PBC (0.01%). Данные СЭМ

На рисунке 18а представлены результаты испытания масла И20А с добавлением 0.012% УНВ. Видно, что с ростом удельной поверхности УНВ наблюдается тенденция к снижению температуры разогрева масла, что объясняется формированием в зоне пятна контакта углеродсодержащего защитного слоя. Более хрупкие перистые нити легко ломаются на отдельные фрагменты (рисунок 18б), которые затем вместе с маслом «пришиваются» к поверхности металла, создавая дополнительный разделительный слой.

Материалы серии УНВ-П, показавшие наилучшие антифрикционные свойства, использовали для разработки композиционной добавки РВС, в состав которой также вошли МУНТ (группа В.Л. Кузнецова, ИК СО РАН). РВС (ремонтно-восстановительный состав) представляет собой концентрат МУНТ и УНВ-П в синтетическом масле. Испытания на торцевом трибометре показали, что введение 0.01-0.03% нанодобавки РВС в масло И20А ведёт к резкому увеличению нагрузки схватывания (со 160 до 500-600 кг) вследствие формирования защитного слоя (рисунок 18з). Видно, что структура слоя имеет поры, которые служат естественным резервуаром для масла. Благодаря наличию защитного покрытия снижается вероятность «задиров» в условиях масляного голодания при низких температурах и высоких нагрузках. Таким образом, УНВ представляется перспективным материалом для улучшения триботехнических свойств смазок. В результате формирования защитного слоя в зоне трения значительно снижается контактный износ, падает температура разогрева и резко возрастает усилие схватывания.

УНВ в составе композитов на основе полиэтилена

Изготовление и физико-химические испытания образцов полиэтилена (ПЭ), модифицированных добавкой УНВ, проводились в ИПНГ СО РАН, г. Якутск. Для введения УНВ использовали два различных подхода:

- 1) *Непосредственное введение* УНВ в состав ПЭ методом перегрануляции;
- 2) *Получение композитов* ПЭ/УНВ для введения в состав ПЭ.

Возможность применения УНВ для модифицирования полимеров изучали на полиэтилене ПЭ80Б. Результаты показали, что добавление УНВ (0.5–1 масс.%), независимо от типа, приводит к небольшому росту (~10%) прочности и модуля упругости. Совместное введение УНВ и микрофибры УКН-М в состав ПЭ80Б позволило улучшить прочность изделия в среднем на 24%. При введении УНВ в количестве > 3 масс.% возникает неоднородность распределения добавки, что ведёт к ухудшению свойств полимера. По этой причине далее применяли новый способ введения УНВ в состав полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Для изготовления композитов УНВ/ПЭ с улучшенной адгезией между наполнителем и полимерной матрицей был синтезирован слой полиэтилена на поверхности УНВ. Образец УНВ предварительно отмывали от частиц катализатора, которые проявляют высокую активность в побочной реакции гидрирования этилена. На рисунке 19 приведены снимки СЭМ образцов до и после формирования полимерного слоя. Материал, полученный путём полимеризации этилена на образце УНВ/MgBu₂/TiCl₄, представлен слоем ПЭ, равномерно покрывающим поверхность УНВ (рисунок 19б). Диаметр нитей, покрытых полимером, увеличился до 0.5–1.3 мкм. Массовая доля УНВ в составе композита ПЭ@УНВ составила 6.7%.

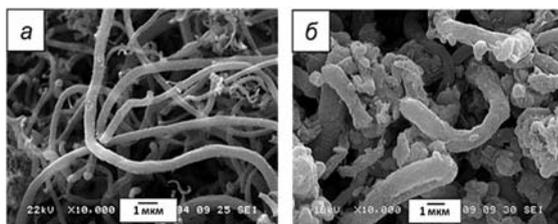


Рисунок 19 – Снимки СЭМ образцов, использованных для модифицирования ПЭ:

(а) исходные УНВ;
(б) композит ПЭ@УНВ.

Тип УНВ – *перистые нити*
(Ni-Cu-Al₂O₃, C₂-C₄,
650 °С, 48.6 г/Г_{кат})

Полученный композит ПЭ@УНВ использовали для модифицирования полимера марки ПЭ2НТ11. Результаты исследования физико-механических характеристик образцов ПКМ представлены в таблице 2. Видно, что введение немодифицированных УНВ в состав ПЭ приводит к снижению показателя ϵ_r . Величина σ_r при введении 0.1 масс.% УНВ варьирует в широком интервале, что указывает на неравномерное распределение и возможную агломерацию УНВ в полимерной матрице. С повышением концентрации УНВ прочность при разрыве постепенно падает, что, в сочетании со снижением удлинения при разрыве, говорит о накоплении неоднородностей в структуре ПКМ.

Введение композита ПЭ@УНВ в состав полимера, напротив, привело к улучшению деформационных характеристик ПКМ (таблица 2). Отмечается тенденция к повышению модуля упругости и прочности при разрыве с ростом содержания добавки. Полученный результат можно объяснить пластифицирующим действием ПЭ, нанесённого на поверхность УНВ, что ведёт к снижению жёсткости материала. Следует отметить, что абразивный износ композитов с добавлением ПЭ@УНВ снизился практически в 2 раза, по сравнению с исходным полимером. Подобный эффект проявляется в случае формирования мелкосферолитной упорядоченной структуры. Таким образом, синтез слоя ПЭ на поверхности углеродных нановолокон позволил заметно повысить эффективность УНВ как дисперсно-армирующего агента.

Таблица 2 – Физико-механические характеристики образцов ПКМ на основе ПЭ2НТ11, содержащих немодифицированные УНВ и композит ПЭ@УНВ

№	Образец ПКМ	Доля УНВ, масс. %	σ_r , МПа	σ_y , МПа	ε_r , %	E, МПа	Абразивный износ, мг
1	ПЭ2НТ11	-	28.6	21.5	745	1090	10.8±1.0
2	ПЭ2НТ11 + 0.1% УНВ	0.1	22.5 – 30.2	21.7	710	1110	12.8±2.0
3	ПЭ2НТ11 + 0.5% УНВ	0.5	26.5	21.5	717	1109	11.5±1.3
4	ПЭ2НТ11 + 1.0% УНВ	1.0	22.5	22.1	611	1138	9.9±0.4
5	ПЭ2НТ11 + 0.1% ПЭ@УНВ	0.007	29.9	22.1	738	1126	6.0±0.1
6	ПЭ2НТ11 + 0.5% ПЭ@УНВ	0.033	30.1	21.7	769	1133	5.5±0.8
7	ПЭ2НТ11 + 1.0% ПЭ@УНВ	0.067	30.5	21.4	774	1107	5.5±0.4

σ_r – прочность при разрыве; σ_y – предел текучести; ε_r – удлинение при разрыве; E – модуль упругости

Во *втором разделе* описан метод получения иерархических композитов УНВ/МВ, предложен способ оценки прочности закрепления УНВ на поверхности МВ, а также представлены результаты физико-механических испытаний полимеров, модифицированных с использованием УНВ/МВ. Как правило, МВ имеют сравнительно гладкую поверхность, которая нуждается в модификации. Особый интерес вызывает метод «выращивания» УНВ на поверхности МВ, в результате чего получаются *иерархические* углерод-углеродные (или гибридные углерод-минеральные) композиты, которые можно применять для более эффективного модифицирования полимеров.

В качестве исходных материалов применяли различные изделия из углеродного макроволокна (фибра марки УКН-М, жгут и ткань плотного плетения), а также базальтовое волокно (БВ) и ткань из стекловолкна (СВ). Схема модифицирования поверхности МВ включает стадии нанесения катализатора на поверхность МВ (пропитка), активации катализатора в реакционной зоне и разложения УВ-сырья с получением УНВ (рисунок 20а). Концентрацию наносимого катализатора (Ni или Ni-Cu сплав) изменяли в интервале 0.5–10 масс.%. Для нанесения катализатора на негорючий материал (базальт, стекло) также применяли метод ПСТ – поверхностный самораспространяющийся термосинтез. В качестве источника углерода для роста УНВ использовали CH_4 , C_2H_4 , смесь C_2 – C_4 и 1,2-ДХЭ.

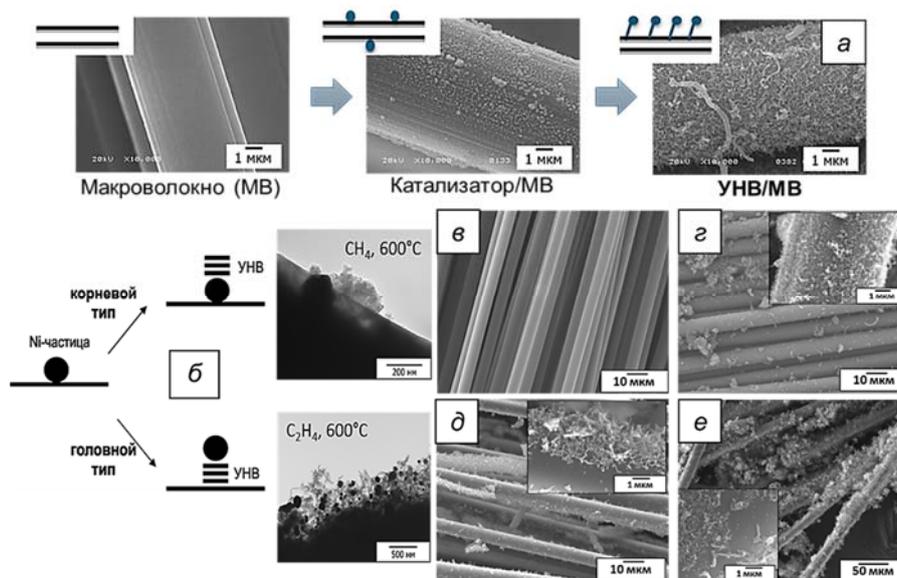


Рисунок 20 – (а) Основные этапы синтеза УНВ/МВ: *слева* – исходное МВ; *в центре* – МВ с нанесённым катализатором (NiO/МВ); *справа* – слой УНВ на поверхности МВ. Данные СЭМ. (б) Схема роста УНВ без отрыва (корневой тип) и с отрывом (головной тип) частицы от подложки. Данные ПЭМ. Снимки СЭМ образцов: (в) исходные УМВ; (г) 40%УНВ/УМВ (600 °С, C₂H₄, 30 мин); (д) 36%УНВ/СВ (600 °С, C₂H₄Cl₂/H₂/Ag, 120 мин); (е) 50%УНВ/БВ (600 °С, C₂H₄, 15 мин)

Изучены кинетические закономерности роста УНВ на поверхности МВ в интервале 500-700 °С в гравиметрической проточной установке с весами Мак-Бейна. Анализ образцов УНВ/МВ методом ПЭМ показал, что в случае разложения метана рост углеродных нитей реализуется по «корневому» типу (без отрыва активных частиц от МВ), тогда как во всех остальных случаях наблюдался «головной» тип роста с отрывом частиц от подложки (рисунок 20б). Показано, что предложенный метод позволяет эффективно «выращивать» УНВ на поверхности как углеродных, так и минеральных макроволокон. Соответствующие снимки представлены на рисунке 20г-е. Доля УНВ в составе композитов УНВ/МВ может достигать 50 масс.% и более, что легко регулируется временем обработки. Установлено, что разработанный способ применим для модифицирования различных изделий из МВ (фибра, жгут, ткань). Исследование методом ПЭМ филаментов, взятых из объёма различных модифицированных изделий, показало, что рост УНВ

происходит как на внешней поверхности, так и в объёме. Во всех случаях отмечался равномерный характер распределения УНВ на поверхности МВ.

Прочность закрепления УНВ-покрытия на поверхности микроволокон представляется одним из важных факторов для дальнейшего применения композитов УНВ/МВ. Прямое измерение уровня адгезии между УНВ и подложкой остаётся сложной экспериментальной задачей. Для этой цели можно использовать атомно-силовую микроскопию (АСМ), однако метод является трудоёмким и даёт лишь локальную информацию. В работе предложена методика оценки прочности закрепления УНВ, основанная на попеременном использовании ультразвуковой (УЗ) обработки и метода ПЭМ. Методика схематично представлена на рисунке 21а-в.

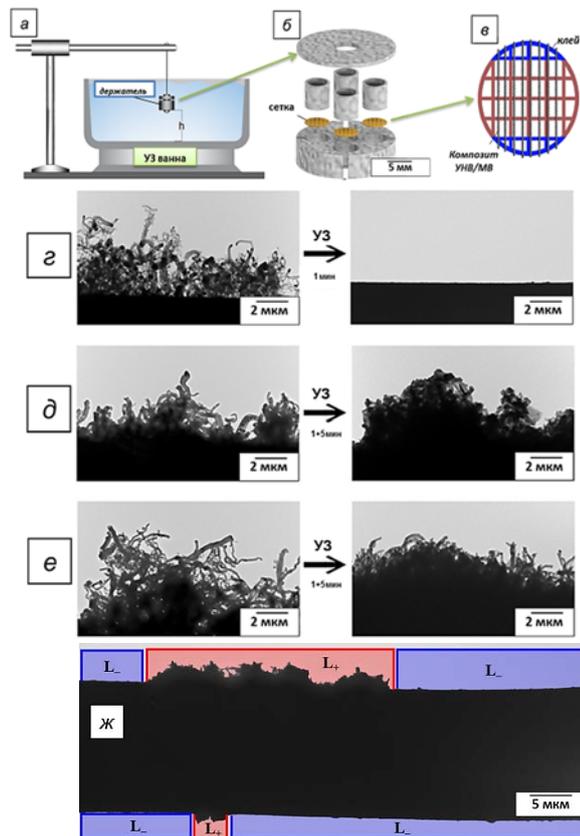


Рисунок 21 –
 (а) Схема УЗ-обработки композита УНВ/МВ.
 (б) Устройство держателя для 4-х сеток ПЭМ.
 (в) Сетка ПЭМ с образцом УНВ/МВ.

Данные ПЭМ для образцов композитов УНВ/МВ до и после УЗ-обработки:

- (з) УНВ/СВ
- (д) УНВ/УМВ
- (е) УНВ/БВ

На снимках (з), (д), (е) слева и справа – один и тот же фрагмент образца.

(ж) Снимок ПЭМ отдельного макроволокна в составе композита УНВ/БВ, подвергнутого УЗ-обработке (35 кГц, 50 Вт, 5 мин)

На первом этапе проводят исследование ПЭМ исходных образцов УНВ/МВ, закреплённых на стандартной медной сетке (рисунок 21в). Затем

образцы фиксируют в специально изготовленном держателе для медных сеток ПЭМ, что позволяет одновременно изучать до 4-х образцов в одинаковых условиях (рисунок 21б). Далее держатель с образцами помещают в УЗ-ванну и подвергают УЗ-обработке в течение 1–5 мин (рисунок 21а). После высушивания образцы повторно исследуют методом ПЭМ. При необходимости описанную процедуру повторяют, увеличивая время или мощность УЗ-обработки. Результаты исследования представлены на рисунке 21г-е, откуда можно видеть степень воздействия ультразвука на разные типы композитов. Очевидно, что поверхность стекловолокон хуже всего удерживает слой УНВ (рисунок 21г). Максимальную прочность закрепления продемонстрировала углерод-углеродная система УНВ/УМВ (УМВ – углеродные макроволокна).

Анализ изображений ПЭМ позволяет измерить протяжённость участков макроволокна, на которых имеется (L_+) либо отсутствует (L_-) покрытие из углеродных нановолокон (рисунок 21ж). Измерив общую длину участков ΣL_+ и ΣL_- (рисунок 21ж), можно вычислить коэффициент покрытия ε , который отражает прочность закрепления слоя УНВ на поверхности МВ:

$$\varepsilon = \frac{\Sigma L_+}{\Sigma L_+ + \Sigma L_-}$$

Найдено, что относительная адгезионная прочность закрепления УНВ в составе иерархических композитов УНВ/МВ снижается в следующем ряду:

$$УНВ/углерод > УНВ/базальт > УНВ/стекловолокно.$$

Следует отметить, что в случае «углерод-углеродных» композитов графитизированная поверхность углеволокон когерентна структуре УНВ, что объясняет наибольшую прочность закрепления нанослоя.

На следующем этапе была наработана партия образцов иерархических композитов УНВ/МВ в укрупнённом объёме (от 10 г). Подбор содержания катализатора (никель) и продолжительности разложения C_2H_4 позволил получить образцы композитов УНВ/МВ с выходом УНВ в диапазоне 2–113% и толщиной УНВ-покрытия до 10 мкм. Нарботанные образцы УНВ/МВ применяли для модифицирования следующих полимеров: ПЭ, ПТФЭ (политетрафторэтилен) и БНК (бутадиен-нитрильный каучук). Изготовление и физико-механические испытания образцов ПКМ проводились в ИПНГ СО РАН, г. Якутск. Все процедуры по изготовлению и исследованию ПКМ выполнялись в соответствии с методиками ГОСТ.

Показано, что предложенный метод модифицирования МВ позволяет заметно повышать прочность композитов на основе ПЭ (до 70 %, по

сравнению с исходной фиброй) при сохранении приемлемой эластичности материала. Испытания образцов БНК показали, что введение образцов УНВ/УМВ также способствует улучшению физико-механических свойств резин (БНКС-18АН). Так, при введении УНВ/УМВ в состав каучука в количестве 1.6–3.1 масс.% наблюдался рост износостойкости композитов в 3 раза. И наконец, использование композитов УНВ/УМВ для армирования ПТФЭ позволило получить антифрикционный материал с приемлемой прочностью и износостойкостью, при значительном снижении количества вводимого наполнителя (почти в 10 раз).

Наблюдаемый эффект может быть объяснён улучшением адгезии между матрицей полимера и армирующим волокном (рисунок 22). Например, в образцах ПЭ, содержащих исходные углеродные волокна, встречаются участки с неплотным прилеганием полимера к волокну (рисунок 22а). В то же время, между композитами УНВ/УМВ и полимером образуются нитеобразные «сцепки» (рисунок 22б), а поверхность модифицированного волокна покрывается более плотно прилегающим полимером (рисунок 22в).

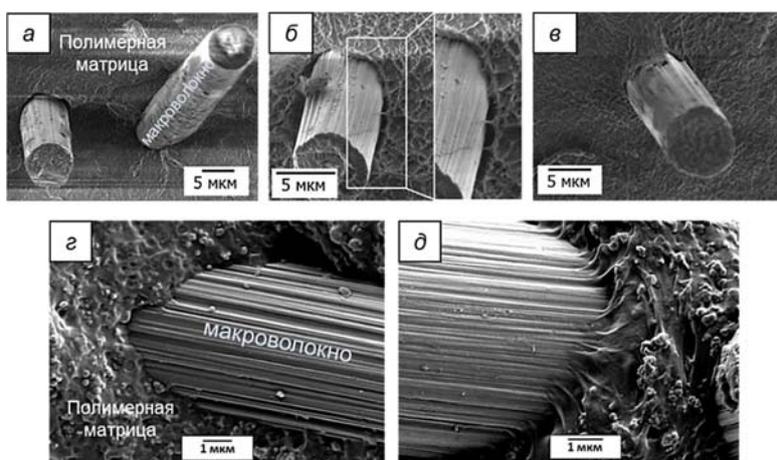


Рисунок 23 – Микроснимки композитов на основе ПЭ марки РЕ6949С с добавкой: (а) УМВ; (б) 1%УНВ/УМВ; (в) 10%УНВ/УМВ. Образцы бутадиен-нитрильного каучука (БНК) с добавлением: (г) немодифицированного УМВ; (д) иерархического композита УНВ/УМВ. Данные СЭМ. Пробоподготовка выполнена методом низкотемпературного скола

Аналогичный вывод был сделан при исследовании межфазной границы в образцах БНК методом СЭМ (рисунок 22г, д). Видно (рисунок 22д), что матрица полимера образует чётко выраженные «сцепки» с поверхностью

модифицированной фибры и очень плотно её облегает, что говорит об улучшенной адгезии на границе контакта «волокно – полимер».

Таким образом, с использованием образцов УНВ/МВ изготовлена серия модифицированных полимерных композитов на основе ПЭ, ПТФЭ и БНК. Результаты физико-механических и триботехнических испытаний показали, что разработанный метод модифицирования поверхности МВ позволяет улучшать адгезионное взаимодействие между армирующим волокном и полимерной матрицей, что приводит к повышению прочности и износостойкости композитов. Разработанные композиционные материалы могут найти применение для эксплуатации в экстремальных климатических условиях и при повышенных изнашивающих нагрузках.

Выводы

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 гидродеchlorирования 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 углеводов. 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 термолитического восстановления, 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 углеводов. 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».

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. **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.
2. **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.
3. **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.
4. 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.
5. **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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. **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.

10. 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.
11. Стрельцов И. А., **Мишаков И. В.**, Ведягин А. А. Применение углеродных нановолокон для модифицирования цементного камня // Материаловедение. – 2013. – № 9. С. 30-33.
12. 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 углеводов с получением углеродных нановолокон // Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 59-65.
13. Токарева И. В., **Мишаков И. В.**, Ведягин А. А., Корнеев Д. В., Петухова Е. С., Саввинова М. Е. Модифицирование углеволокон для армирования трубного полиэтилена ПЭ80Б // Композиты и наноструктуры. – 2014. Т. 6, № 3. – С. 158-167.
14. 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 июл. 2012 г.
15. Буянов Р. А., **Мишаков И. В.**, Ведягин А. А. Получение углеродных наноматериалов в процессе утилизации хлорорганических отходов // Химия твердого топлива. – 2014. – № 3. – С. 60-64.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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, Заявка 2015112993/04 от 8 апр. 2015 г.

20. **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.
21. Petukhova E. S., Savvinova M. E., Krasnikova I. V., **Mishakov I. V.**, Okhlopko L. B., 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. – P. 177-180.
22. Krasnikova I. V., **Mishakov I. V.**, Vedyagin A. A., Bauman Y. I., Korneev D. V. Surface Modification of Microfibrous Materials with Nanostructured Carbon // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 186. – P. 220-227.
23. 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.
24. 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.
25. **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 // Глава монографии Carbon Nanofibers: Synthesis, Applications and Performance. – Nova Science Publishers, 2018.– С. 77-181.– ISBN9781536134339.
26. Bauman Y. I., **Mishakov I. V.**, Korneev D. V., Shubin Y. V., Vedyagin A. A., Buyanov R. A. Comparative Study of 1,2-Dichlorethane Decomposition over Ni-Based Catalysts with Formation of Filamentous Carbon // Catalysis Today. – 2018. – V. 301. – P. 147-152.
27. Буянов Р. А., **Мишаков И. В.** Физико-химический наноробот в нанотехнологии // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. Т. 27, № 2. – С. 219-227.
28. Krasnikova I. V., **Mishakov I. V.**, Vedyagin A. A. Functionalization, Modification, and Characterization of Carbon Nanofibers // Глава монографии Carbon-Based Nanofiller and Their Rubber Nanocomposites: Fundamentals and Applications.– Elsevier Inc., 2019 – С. 75-137. – ISBN9780128173428.
29. **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 // Catalysis. – 2020. – V. 10, N 12. – P. 1446:1-17.

30. 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.
31. 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.
32. **Mishakov I. V.**, Korneev D. V., Bauman Y. I., Vedyagin A. A., Nalivaiko A. Yu., 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.
33. Brzhezinskaya M., **Mishakov I. V.**, Bauman Y. I., Shubin Y. V., Maksimova T. A., Stoyanovskii V. O., Gerasimov E. Y., 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.
34. **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.
35. 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.
36. **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. – С. 70-78.

Цитируемая литература

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. et. al. Synthesis of catalytic chemical vapor grown carbon fibers: Carbon nanotube and carbon nanofiber // *Carbon*. – 2011. – V. 49, N. 2. – P. 738.

4. 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.
5. Treger Y., Flid M. State of the Art and Problems of Organochlorine Synthesis // Chemistry Beyond Chlorine, 2016. – P. 533-555.
6. Lee C. S. Carbon nanofibers: synthesis, applications and performance. – Nova Science Publishers, Inc. – 2018.
7. Раков Э. Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Российский химический журнал. – 2004. – V. 48, № 5. – С. 12-20.
8. Avdeeva L. B., Reshetenko T. V. et. al. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon // Applied Catalysis A: Gen. – 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. et. al. 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. et. al. 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. et. al. 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.
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.

Мишаков Илья Владимирович

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

Автореф. дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук.
Подписано в печать **XX.XX.2025**. **Заказ № 64**. Формат 60x84/16. Тираж 120 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5