

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Скичко Евгения Абдулмуталиповна

**Синтез углеродных нанотрубок: исследование, моделирование,
оптимизация, масштабирование, применение**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Кольцова Элеонора Моисеевна

Москва – 2025

Оглавление

Введение.....	8
Глава 1. Литературный обзор.....	15
1.1. Строение и свойства углеродных нанотрубок (УНТ).....	15
1.2. Потенциальные области применения УНТ.....	19
1.2.1. Применение УНТ при создании композиционных материалов....	20
1.2.2. Применение УНТ в синтезе катодных катализаторов топливных элементов.....	29
1.2.3. Другие области применения.....	32
1.3. Методы получения УНТ.....	35
1.3.1. Химическое осаждение из газовой фазы.....	35
1.3.2. Другие методы синтеза УНТ.....	44
1.4. Механизмы образования и роста УНТ.....	47
1.5. Кинетические модели синтеза УНТ.....	51
1.6. Математическое моделирование реакторов синтеза УНТ.....	60
1.7. Постановка задачи исследования.....	67
Глава 2. Экспериментальные исследования.....	71
2.1. Методика синтеза катализатора.....	71
2.2. Методика проведения эксперимента в горизонтальном кварцевом реакторе.....	72
2.3. Методика проведения эксперимента на кинетической установке.....	73
2.4. Синтез и исследование катализаторов пиролиза.....	74
2.5. Исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании температуры процесса.....	78
2.6. Исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании количества активной фазы катализатора.....	81
2.7. Исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании состава исходной газовой смеси.....	83
Выводы по главе 2.....	87

Глава 3. Математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей переменного состава	89
3.1. Разработка математического описания процесса.....	89
3.2. Разработка кинетической схемы пиролиза метана и метановодородных смесей.....	93
3.3. Исследование влияния констант скоростей реакций на вид кинетических кривых пиролиза метановодородных смесей.....	100
Выводы по главе 3.....	110
Глава 4. Математическое моделирование, оптимизация режима работы шнекового реактора каталитического пиролиза метана и применение УНТ	111
4.1. Схема и принцип действия шнекового реактора непрерывного действия	111
4.2. Математическая модель шнекового реактора синтеза УНТ и водорода	114
4.3. Результаты математического моделирования синтеза УНТ в шнековом реакторе непрерывного действия.....	118
4.4. Оптимизация режима работы шнекового реактора каталитического пиролиза метана	120
4.5. Разработка технологической схемы каталитического пиролиза метана с получением УНТ и водорода	124
4.6. Применение УНТ в качестве носителей для синтеза катодных катализаторов PtCoCr полимерного топливного элемента.....	131
4.7. Применение УНТ в качестве армирующей добавки для изготовления керамического композита на основе оксидов алюминия и циркония с улучшенными характеристиками.....	140
Выводы по главе 4.....	145
Заключение.....	147
Список литературы.....	149
Приложение 1. Рентгенограммы синтезированных образцов катализаторов	167

Приложение 2. Микрофотографии синтезированных образцов УНТ.....	172
Приложение 3. Экспериментальные данные по массе синтезированных УНТ.....	194
Приложение 4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.....	206
Приложение 5. Свидетельство о государственной регистрации базы данных.....	207

Список обозначений и сокращений

C	– поляризационная ёмкость, Ф/г;
C_i	– концентрация i -го компонента сплошной или дисперсной фазы, моль/м ³ ;
$\bar{C}_i$	– концентрация i -го компонента сплошной фазы, отнесенная к единице массы катализатора, моль/кг;
C_i^{ex}	– концентрация i -го компонента на входе в реактор, моль/м ³ ;
$C_{УНТ}^{вых}$	– концентрация УНТ на выходе из реактора, моль/гКт;
C_i^0	– концентрация i -го компонента в начальный момент времени, моль/кг;
$C_i^0(x)$	– распределение концентрации i -го компонента в начальный момент времени по длине аппарата, моль/кг;
D_{ann}	– диаметр реактора, м;
D_i	– коэффициент диффузии i -го компонента газовой фазы, м ² /с;
ΔE	– интервал напряжений, В;
E_j	– энергия активации j -й химической реакции, Дж/моль;
h	– шаг шнека, м;
$G_{кт}$	– массовый расход катализатора, мг/мин;
I	– объемная плотность тока, А/см ² ;
J_i	– скорость образования или расходования i -го компонента дисперсной фазы по реакциям, протекающим на поверхности катализатора, моль/(кг·с);
k_j	– константа скорости j -й поверхностной реакции;
k_j^0	– предэкспоненциальный множитель в уравнении скорости j -й химической реакции;
l_{ann}	– длина реактора, м;
$m_{Кт}$	– масса катализатора, кг;
$m_{Кт}^{ex}$	– масса катализатора на входе в реактор, кг;
M_C	– молекулярная масса углерода, г/моль;
P_{max}	– максимальная удельная мощность, мВ/см ² ;

r	– поперечная координата реактора, м;
R	– универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
$S_{БЭТ}$	– удельная площадь поверхности, м ² /г;
t	– время, с;
T	– температура, К;
v_1	– линейная скорость движения сплошной фазы, м/с;
v_2	– линейная скорость движения дисперсной фазы, м/с;
V_{σ}	– объем приповерхностного слоя сплошной фазы, м ³ ;
$V_{вр}$	– скорость вращения шнека, м/с;
W_j	– скорость j -й поверхностной реакции, моль/(кг·с);
x	– продольная координата реактора, м;
$X_{УНТ}$	– удельный выход УНТ, г/гКт;
$П_{УНТ}$	– производительность реактора по нановолокнистому углероду, г/ч;
ν_j^i	– стехиометрический коэффициент i -го компонента в j -й поверхностной реакции;
БЭТ	– метод Брунауэра-Эммета-Теллера для определения удельной поверхности;
ВДЭ	– вращающийся дисковый электрод;
КЦА	– короткоцикловая адсорбция;
МНТ	– многослойные углеродные нанотрубки;
МЭБ	– мембранно-электронный блок топливного элемента;
НРЦ	– напряжение разомкнутой цепи, В;
ОНТ	– однослойные углеродные нанотрубки;
ПАВ	– поверхностно-активное вещество;
ПВС	– поливиниловый спирт;
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия;
ТЭ	– топливный элемент;
УМ	– углеродный материал;
УНВ	– углеродные нановолокна;

- УНТ – углеродные нанотрубки;
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия;
- ЭАП – электрохимически активная поверхность.

Введение

Актуальность темы исследования. Углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные нановолокна (УНВ) являются темой неиссякаемого научного интереса последние три десятилетия с момента их открытия в 1992 г. Обширный научный интерес обоснован рядом уникальных физических свойств, на порядки превышающих значения свойств привычных используемых материалов.

Физические свойства УНТ и УНВ за последние годы изучены довольно подробно, в настоящее время активно исследуются возможные области применения УНТ. Одной из перспективных областей применения является использование УНТ в качестве армирующей добавки при изготовлении композиционных материалов (композитов). Благодаря своим выдающимся механическим свойствам (упругость, прочность на растяжение) УНТ могут повысить показатель прочности на изгиб керамики на основе кислородных и бескислородных матриц. Еще одной перспективной областью применения является изготовление платиновых катодных катализаторов водородовоздушных топливных элементов (ТЭ) на УНТ в качестве носителя. На сегодняшний день платиновые катализаторы на сажах являются единственной каталитической системой, доступной на рынке, но сажи сильно подвержены коррозии, что сокращает срок использования катализатора. По этой причине УНТ рассматриваются как альтернатива сажам.

Эти и многие другие области использования обуславливают запрос на масштабное промышленное производство УНТ. Большинство авторов сходятся во мнении, что наиболее экономически выгодным способом производства УНТ является каталитический пиролиз углеродсодержащих газов. Он отличается низкой себестоимостью, т.к. проводится при атмосферном давлении и относительно невысоких температурах, а также простым аппаратным оформлением и легкостью осуществления. Каталитический пиролиз позволяет получать помимо УНТ и УНВ водород в промышленных объемах. Кроме того, каталитический пиролиз является наиболее экологически чистым способом

получения УНТ, т.к. при пиролизе отсутствуют выбросы углекислого газа в атмосферу.

Промышленному производству УНТ независимо от способа их получения должны предшествовать лабораторные кинетические исследования, направленные на выяснение кинетических особенностей протекания процесса при выбранных условиях синтеза (катализатор, исходный газ – предшественник углерода, температура и т.д.) с целью определения оптимальных условий синтеза и предполагаемого выхода УНТ. Вид углеродного материала, получаемого при пиролизе (УНТ, УНВ, сажа), его кристаллическая структура, внешний внутренний диаметр, дефектность почти полностью определяются типом используемого катализатора, поэтому исследование и выбор катализатора является одним из важных этапов работы, наряду с исследованием кинетической схемы, разработкой математических моделей и оптимизацией процесса.

Работа выполнялась в соответствии с заданием Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 гг.» ГК № 11.519.11.5005, ГК № 02.513.12.3090.

Степень разработанности темы.

Исследованиям свойств, кинетических закономерностей синтеза и механизма роста УНТ посвящено большое количество работ ученых всего мира на протяжении последних тридцати лет. Значительный вклад в понимание механизма и режимов роста УНТ на различных катализаторах внесли Чесноков В.В., Буянов Р.А., Кузнецов В.Л. (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), Кувшинов Г.Г. (СГУ), Раков Э.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Рухов А.В. и Ткачев А.Г. (ТГТУ), Pirard S.L. (CRIG Liege) и другие.

В научной литературе практически отсутствует информация о значительном влиянии содержания водорода в исходной газовой смеси на выход, скорость роста УНТ и время дезактивации катализатора. Разработанные на текущий момент кинетические схемы не учитывают роль водорода и не содержат элементарные стадии с его участием. Для синтеза УНТ широко используются вибрационные

трубчатые реактора, отсутствует информация по использованию и моделированию шнековых трубчатых реакторов.

Цель работы. Математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом углеводородных смесей переменного состава; математическое моделирование и оптимизация шнекового реактора синтеза УНТ, разработка программного комплекса для расчета созданных математических моделей.

Задачи работы. Для достижения цели работы были поставлены следующие научно-технические задачи:

1. Проведение экспериментальных исследований по подбору катализатора пиролиза, обеспечивающего наибольший выход УНТ.
2. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей различного состава, изучение влияния температуры и состава исходной газовой смеси, микроскопический и статистический анализ полученных результатов.
3. Построение кинетической схемы пиролиза метановодородных смесей, математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ.
4. Математическое моделирование и оптимизация синтеза УНТ на шнековом реакторе непрерывного действия.
5. Построение технологической схемы пиролиза углеводородов с получением двух целевых продуктов: УНТ и водорода.
6. Изучение возможности использования полученных УНТ в качестве носителя платинового катализатора водородо-воздушного топливного элемента.
7. Изучение возможности использования полученных УНТ в качестве армирующей добавки керамических композитов на основе оксидов алюминия и циркония.

Научная новизна.

Выявлены зависимости скорости роста, выхода УНТ, времени дезактивации катализатора в процессе каталитического пиролиза от концентрации водорода в исходной метановодородной смеси и температуры процесса.

Разработан механизм роста УНТ, учитывающий выявленное влияние концентрации водорода в исходной газовой смеси. С учетом данного механизма проведено математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом.

Разработана математическая модель полупромышленного шнекового реактора непрерывного действия, проведена оптимизация по производительности реактора по УНТ.

Разработана модель технологической схемы каталитического пиролиза метановодородных смесей с получением УНТ и водорода, включающая блок пиролиза, блок выделения продукционного водорода, блок утилизации тепла пиролиза.

Теоретическая и практическая значимость. На основании экспериментальных исследований подобрано соотношение металлов активной фазы катализатора $\text{Fe}:\text{Co} = 3:1$ для обеспечения наибольшего выхода УНТ. Получены результаты, подтверждающие влияние концентрации водорода в исходной газовой смеси на скорость роста, выход УНТ, время дезактивации катализатора. На основе разработанной математической модели пиролиза определен оптимальный режим работы шнекового реактора непрерывного действия, обеспечивающий производительность по УНТ 34,7 г/ч. Разработан программный комплекс расчета математических моделей на языке программирования Java.

Методология и методы исследования.

В рамках проведения экспериментальных исследований использовались методы рентгенофазного анализа – для определения состава синтезированных катализаторов, просвечивающей электронной микроскопии – для изучения морфологии, внешнего и внутреннего диаметра, длины УНТ. В рамках математического моделирования использовались численные методы решения дифференциальных уравнений, алгоритм сканирования и генетический алгоритм для определения кинетических констант математической модели. Моделирование

технологической схемы получения УНТ и водорода с расчетом материальных потоков проведено в прикладном пакете Unisim Design.

Экспериментальные исследования были проведены на оборудовании кафедры химической технологии углеродных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, рентгенофазный анализ образцов катализаторов – на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, исследования структуры полученных УНТ методом просвечивающей электронной микроскопии – в МГУ им. М.В. Ломоносова и университете Анри Пуанкаре (г. Нанси, Франция).

Положения, выносимые на защиту:

Результаты экспериментальных исследований кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей переменного состава, подтверждающие возможность значительного увеличения выхода УНТ при варьировании концентрации водорода в исходной газовой смеси.

Кинетическая схема каталитического пиролиза метана, включающая стадии удаления водородом аморфного углерода с лицевой поверхности активных центров катализатора. Теоретическое обоснование роли водорода в процессе каталитического пиролиза метана, поясняющее экстремальный характер зависимости выхода УНТ от концентрации водорода в исходной газовой смеси.

Математическая модель кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей. Математическая модель шнекового реактора непрерывного действия. Оптимальный режим работы шнекового реактора для достижения наибольшей производительности по УНТ. Программные модули для расчета математических моделей.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, корректным применением методов математического моделирования, проверкой адекватности разработанных математических моделей сопоставлением с результатами экспериментальных исследований.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XIX Международном конгрессе химико-технологических процессов CHISA (Чехия, г. Прага, 2010 г.); VIII Европейской конференции в химической технологии «ЕССЕ» (Германия, г. Берлин, 2011 г.); Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (г. Москва, 2017 г.); Международной научно-междисциплинарной конференции GeoConference SGEM (Болгария, г. Албена, 2020 г.); XIII, XVII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (г. Москва, 2022 и 2024 гг.); IX Международной научно-практической конференции (школе-семинаре) молодых ученых «Прикладная математика и информатика: современные исследования в области естественных и технических наук» (г. Тольятти, 2023 г.); Международной научной мультikonференции ММТТ-37 (г. Минск, 2024 г.).

Личный вклад автора. Автор проводил экспериментальные работы по синтезу и исследованию оксидных катализаторов вида $(\text{Fe}_x\text{Co}_{0,60-x}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$, исследования кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании температуры процесса, количества активной фазы катализатора, состава исходной газовой смеси (под руководством к.х.н., доцента кафедры химической технологии углеродных материалов Ю.В. Гаврилова). Автор проводил статистическую обработку микрофотографий УНТ. Автор разрабатывал математическую модель и кинетическую схему процесса пиролиза метановодородных смесей, проводил моделирование и оптимизацию режима работы шнекового реактора непрерывного действия. Автор разрабатывал модель технологической схемы синтеза УНТ в прикладном пакете, участвовал в исследованиях по применению УНТ. Автор подготовил публикации по теме работы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня:

опубликовано 9 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, приложений. Общий объем работы 207 страниц, включая 63 рисунка, 24 таблицы, библиографию из 178 наименований и 5 приложений.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному руководителю д.т.н., профессору Кольцовой Элеоноре Моисеевне за помощь, наставничество и терпение на всех этапах научного исследования, к.х.н., доценту Гаврилову Юрию Владимировичу – за консультации в проведении экспериментальных исследований, студентам кафедры ХТУМ РХТУ им. Д.И. Менделеева Давыдову И.Э. и Ломакину Д.А. – за помощь в проведении экспериментов, а также ассистенту кафедры ИКТ Мироновой Екатерине Александровне – за безграничную веру и поддержку при подготовке диссертационной работы.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Строение и свойства УНТ

Существует несколько определений УНТ. Приведем определение УНТ, данное Э.Г. Раковым [1]: «нанотрубки – нитевидные наночастицы из атомов углерода или других элементов, содержащие протяженную внутреннюю полость». УНТ представляют собой свернутые в цилиндр листы графена. Они могут быть однослойными (ОНТ) и многослойными (МНТ) (рисунок 1.1). МНТ представляют собой несколько вложенных ОНТ, расстояние между ОНТ в составе МНТ равно 3,4 Å.

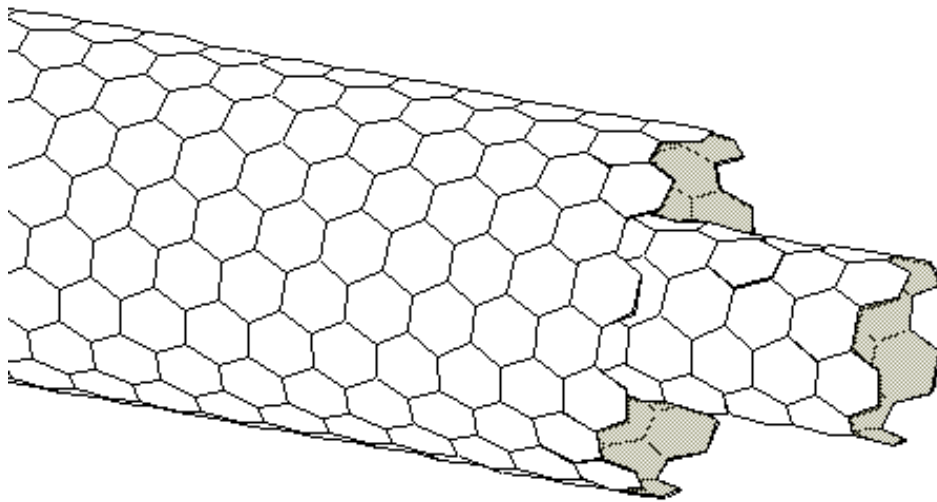


Рисунок 1.1 – МНТ, образованная вложенными трубками с общей цилиндрической осью

Классификация ОНТ основана на способе свёртывания графенового листа и включает три структурных типа (рисунок 1.2):

- Ахиральные УНТ типа "кресло" (две стороны каждого шестиугольника расположены перпендикулярно оси УНТ);
- Ахиральные УНТ типа "зигзаг" (две стороны каждого шестиугольника расположены параллельно оси УНТ);
- Хиральные нанотрубки - образуются при свёртывании с произвольным углом ориентации сторон шестиугольников к оси нанотрубки ($0^\circ < \theta < 90^\circ$).".

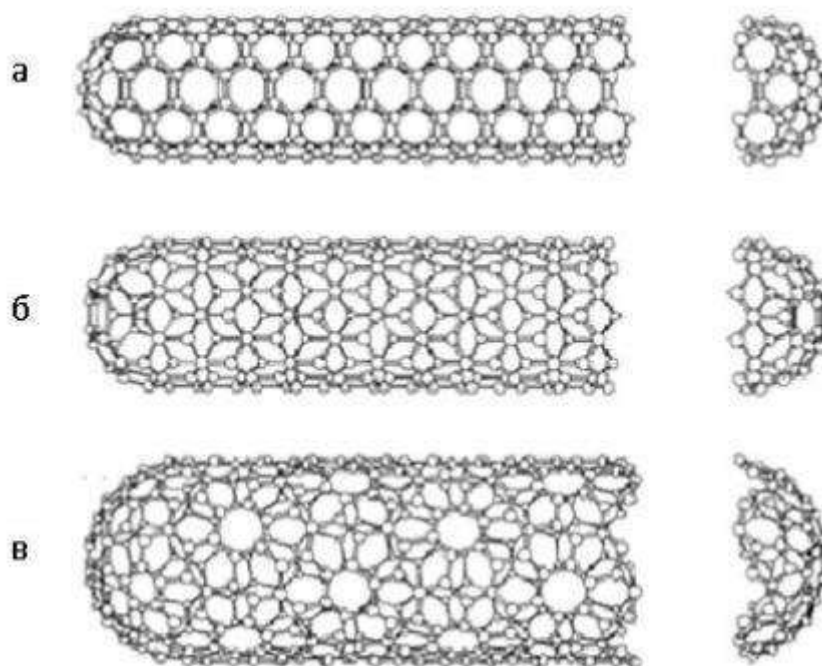


Рисунок 1.2 – Формы УНТ

а – тип «кресло», б – тип «зигзаг», в – хиральная УНТ

Часто МНТ имеют дефектную структуру или отложения аморфного углерода на стенках. Аморфный углерод (определение ИЮПАК) – углеродный материал, не имеющий дальнего порядка. При появлении в стенках УНТ 5- или 7-членных циклов вместо 6-членных возникают топологические дефекты, что приводит к изменению диаметра УНТ, росту искривленных, змеевидных, спиральных, разветвленных УНТ. Чем выше температура синтеза, тем меньше дефектов имеют УНТ. Кроме того, УНТ демонстрируют склонность к формированию агрегатов (сростков), состоящих из сотен отдельных УНТ. В таких структурах УНТ образуют упорядоченные ансамбли, стабилизированные ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Пространственная организация сростков характеризуется формированием двумерной кристаллической решетки, где отдельные УНТ выступают в качестве структурных элементов.

В настоящее время максимальная полученная длина МНТ составляет 20 см, скорость роста таких МНТ составила 80-90 $\mu\text{м/с}$ [2].

Углеродные нановолокна отличаются от УНТ отсутствием протяженной внутренней полости. Единого четкого определения УНВ в научной литературе нет. УНВ могут иметь разнообразную структуру, отличающуюся расположением слоев графена внутри волокна (рисунок 1.3).

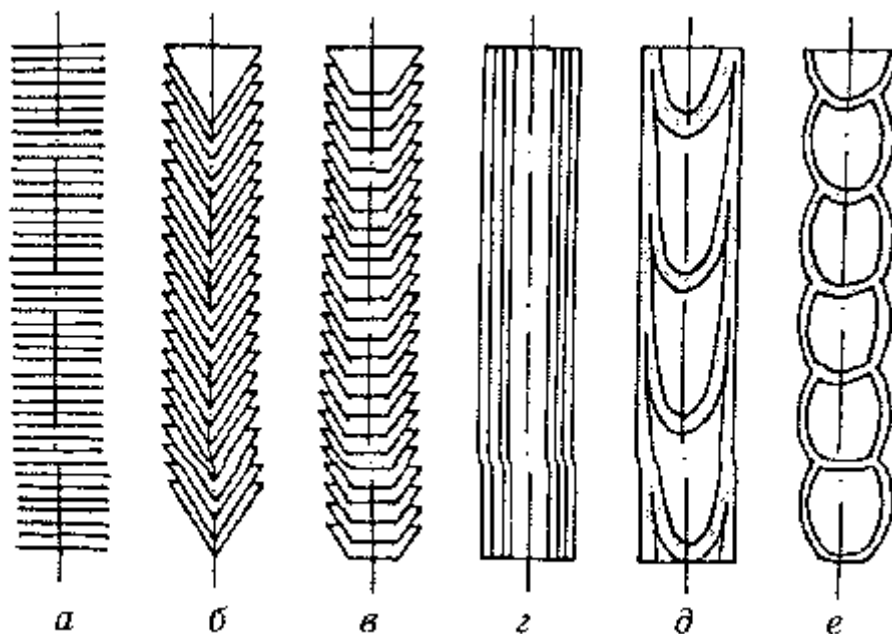


Рисунок 1.3 – Возможные морфологические разновидности УНВ [1]: а – структура «стопка монет»; б – «елочная структура» (конусная структура, «рыбья кость»); в – структура «стопка чашек»; г – структура «русская матрешка»; д – бамбукообразная структура; е – УНВ со сферическими секциями (цепочкообразная структура)

Внимание ученых всего мира приковано к УНТ благодаря уникальным механическим, термическим, электрическим свойствам этого материала, которые обусловлены следующими факторами:

1. Необычно высокая прочность sp^2 -связей С-С. Графит характеризуется слоистой структурой с sp^2 -гибридизацией атомных орбиталей, формирующих локализованные σ -связи. При этом негибридизованные р-орбитали образуют делокализованную π -электронную систему, аналогичную электронной системе в ароматических соединениях, таких как бензол.

2. Рекордно большая плотность упаковки атомов в графенах.

3. Отсутствие или малое количество дефектов структуры.

В работе [1] проведено сравнение некоторых механических свойств УНТ со свойствами стали (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Механические свойства УНТ [1].

Характеристика	Графит	МНТ	ОНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	300-600	300-1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	500-1000	1000-5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	200-300	150-750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	250-500	500-2500	26
Предельное растяжение, %	10	20-40	20-40	26

Межатомные связи в УНТ демонстрируют предельные значения прочности. Модуль Юнга, характеризующий сопротивление упругой деформации, превышает 1 ТПа ($\approx 10^{12}$ Па), что соответствует примерно 1 миллиону атмосфер и превосходит аналогичный показатель для алмаза. При криогенных температурах (~ 100 К) теоретически предсказанный максимум для ОНТ достигает 37 кВт/(м·К), приближаясь к значениям алмаза (41 кВт/(м·К) при 104 К. При комнатной температуре теплопроводность УНТ (6,6 кВт/(м·К)) превышает значения для алмаза.

Электрические свойства УНТ определяются их хиральностью. В зависимости от хиральности УНТ может проявлять свойства графита-полуметалла, не имеющего запрещенной зоны (УНТ типа «кресло»). Нанотрубка может обладать и свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 0,01-0,70 эВ. Ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна диаметру УНТ.

Плотность тока в трубках может в тысячу раз превышать плотность, при которой медный провод взрывается [3]. УНТ открывают перспективы создания инновационных полупроводниковых гетероструктур, включая системы металл-полупроводник и полупроводник-полупроводник. Особенностью таких структур является возможность их формирования в едином технологическом процессе без необходимости механического соединения разнородных материалов. Ключевым аспектом данной технологии выступает контролируемое введение структурных дефектов в процессе синтеза УНТ. В частности, замена одного углеродного шестиугольника на пятиугольник приводит к пространственному разделению электронных свойств:

- Участок нанотрубки с гексагональной решеткой сохраняет металлические характеристики
- Зона, содержащая пентагональный дефект, приобретает полупроводниковые свойства

Такая модификация позволяет получать мономолекулярные гетеропереходы с атомарно резкими границами раздела фаз, что невозможно реализовать в традиционных полупроводниковых технологиях [4].

1.2. Потенциальные области применения УНТ

Несмотря на ряд уникальных свойств, которыми обладают УНТ, практически во всех областях их потенциального применения, как нового материала, у них существуют конкуренты: с точки зрения высокой удельной поверхности – активированные угли (удельная поверхность $1200 \text{ м}^2/\text{г}$), с точки зрения дисперсной структуры – различные типы саж. Преимущество УНТ состоит в возможности использования совокупности нескольких их уникальных свойств. Например, высокие прочностные характеристики вместе с высокой удельной поверхностью и способностью формировать пористую среду перспективны при использовании УНТ в качестве носителей для катализаторов, в том числе в топливных элементах. Высокая прочность УНТ в совокупности с их наноразмером сравнительно с традиционными углеродными волокнами и большим отношением длина/диаметр делает их эффективными для упрочнения

полимерных композитов. Высокая прочность и низкая удельная плотность НТ используются при разработке на их основе сверхпрочных композитов с прочностью на разрыв около 30 ГПа при плотности композита 1-1,5 г/см³ [5].

1.2.1. Применение УНТ при создании композиционных материалов

В настоящее время все более широкое распространение получают композиционные материалы на основе УНМ – материалы, сформированные при введении наноразмерных частиц (наполнителей) в структурообразующую твердую фазу (матрицу). УНТ, введенные в матрицу, существенно изменяют ее тепло- и электропроводность, а также оптические и механические свойства.

В зависимости от матрицы композиты делят на полимерные, керамические, металлокомпозиты. Добавление УНТ приводит к значительному изменению свойств композитов. Даже при низких концентрациях наполнителя (менее 1 мас.%) наблюдаются следующие эффекты: появление электропроводности в исходно диэлектрических матрицах, увеличение коэффициента теплопроводности в 2-5 раз, повышение модуля упругости и прочности на 30-300%, улучшение термической стабильности и химической резистентности. Наиболее популярными и изученными являются полимерные нанокомпозиты на основе полиамида, полипропилена, полиэтилена, полистирола, эпоксидной смолы [6 - 9]. В НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцина МГУ им. М.В. Ломоносова разработан полимерный композит на основе эпоксидной смолы с вертикально (ER/VANT) и горизонтально (ER/HANT) ориентированными УНТ [6]. При этом электропроводность композита ER/VANT составляет 0,6 См/см, композита ER/HANT - 0,85 См/см, что на 12 порядков больше электропроводности эпоксидной смолы (ок. $5 \cdot 10^{-13}$ См/см).

Австралийскими учеными разработан композиционный материал на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) с добавлением МНТ с целью выделения Н₂ из газовых смесей [10]. Селективность исследовалась на примере метановодородной смеси. Установлено, что добавление 1% масс. МНТ увеличивает селективность по

H_2 на 94,8%. При концентрации МНТ более 5% масс. проникание CH_4 через мембрану из ПДМС/МНТ композита полностью исключено.

Широко распространено промышленное производство композитов с добавлением МНТ. Компания Arkema осуществляет поставки УНТ для усиления термопластичных композитов, тогда как Nanocyl ориентирована на их внедрение в термореактивные полимеры и препреги с углеродным волокном (препреги представляют собой полуфабрикатные композитные материалы, предназначенные для последующего формования) [3]. Zyvex Performance Materials (США) специализируется на производстве препрегов, модифицированных УНТ. Использование данного наполнителя позволяет увеличить механическую прочность и жесткость композитов на 30–50%. Например, такие материалы были применены при создании беспилотных разведывательных катеров «Пиранья». Hyperion Catalysis Int., являющаяся одним из первых производителей УНТ в промышленных масштабах, выпускает концентраты для введения в эпоксидные смолы и полимерные матрицы. Компания Nanocyl предлагает модифицированную эпоксидную смолу Eposyl, содержащую УНТ, а также препреги Pregcyl на основе стекло-, угле- и арамидных волокон. Добавление нанотрубок обеспечивает повышение трещиностойкости на 100%, увеличение межслоевой прочности при сдвиге на 15%, снижение коэффициента термического расширения.

Керамические композиционные материалы производятся на основе различных тугоплавких соединений. Исследования показывают, что введение даже малых количеств УНТ приводит к значительному улучшению их функциональных характеристик. В частности, наблюдается повышение электропроводности и теплопроводности, появление экранирующих свойств против электромагнитного излучения, существенный рост трещиностойкости композита. Данные изменения свойств связаны с уникальным сочетанием высокой прочности и анизотропии электрофизических характеристик УНТ [11–14]. Например, в работе [11] исследовались механические и термические свойства композиционного материала C_f/SiC . Установлено, что в результате армирования

углеродными нанотрубками упругость и трещиностойкость материала увеличились на 15% и 8,7%, а параллельная и перпендикулярная теплопроводность увеличились на 24% и 57% соответственно. В работе [12] исследовались механические, термические и электрические свойства композитов МНТ/ Si_3N_4 с содержанием МНТ 1% и 3% масс. В результате армирования Si_3N_4 многослойными УНТ показатель твердости уменьшился с 16,2 до 10,1 ГПа, трещиностойкость уменьшилась с 6,3 до 5,9 МПа·м², термостойкость улучшена, электропроводность значительно улучшена и составила 2 См/м. Британскими учеными создан фильтр на основе керамического композита УНТ/(Al_2O_3 , SiO_2), показавший высокую эффективность в удалении из воды дрожжевых клеток (98%) и ионов тяжелых металлов (~100%) [13].

Среди современных керамических материалов особый интерес исследователей вызывает оксид алюминия (Al_2O_3), что обусловлено уникальным сочетанием его свойств: исключительной твердостью (9 по шкале Мооса), высокой химической стабильностью, значительной прочностью на сжатие (до 3 ГПа), выраженными теплоизоляционными характеристиками. Однако широкое применение Al_2O_3 в качестве конструкционного материала ограничивается характерными для керамик недостатками: низкой ударной вязкостью (1,5-2 МПа·м^{1/2}), ограниченной прочностью при изгибе (300-400 МПа) [15, 16]. Для преодоления этих ограничений разрабатываются два основных направления модификации: микроструктурная оптимизация (уменьшение размера зерен до наноуровня, контроль морфологии кристаллов) и введение упрочняющих добавок (дисперсные частицы (SiC , ZrO_2), волокнистые структуры, углеродные наноматериалы (УНТ, графен)). Особый интерес представляет комбинированный подход, позволяющий одновременно активизировать несколько механизмов упрочнения.

В качестве упрочняющей добавки активно исследуется оксид циркония. Среди оксидных керамических материалов оксид циркония демонстрирует уникальное сочетание механических характеристик: рекордные значения прочности при изгибе (до 1500 МПа) и исключительную ударную вязкость (5-

15 МПа·м^{1/2}). Механизм трансформационного упрочнения основан на фазовом переходе: тетрагональная модификация (t-ZrO₂) → моноклинная фаза (m-ZrO₂). Эффект упрочнения проявляется через запираание трещин за счет сжимающих напряжений, поглощение энергии при фазовом превращении, а также через перераспределение напряжений в области фронта трещины. С открытием трансформационного упрочнения оптимизация состава Al₂O₃-ZrO₂ композитов стала перспективным направлением исследований.

В работе [17] синтезированы композиты на основе оксидов алюминия и циркония с содержанием оксида циркония 10-50% мольн. золь-гель методом. Сушку проводили при температуре 70°C, время гелеобразования составило 25-35 дней для композитов с различным содержанием диоксида циркония, за исключением состава ZrO₂ 30% – 12 дней. Дальнейшую кальцинацию гелей проводили в муфельной печи при 500°C. Внешний вид синтезированных композитов представлен на рисунке 1.4, микроструктура – на рисунке 1.5.

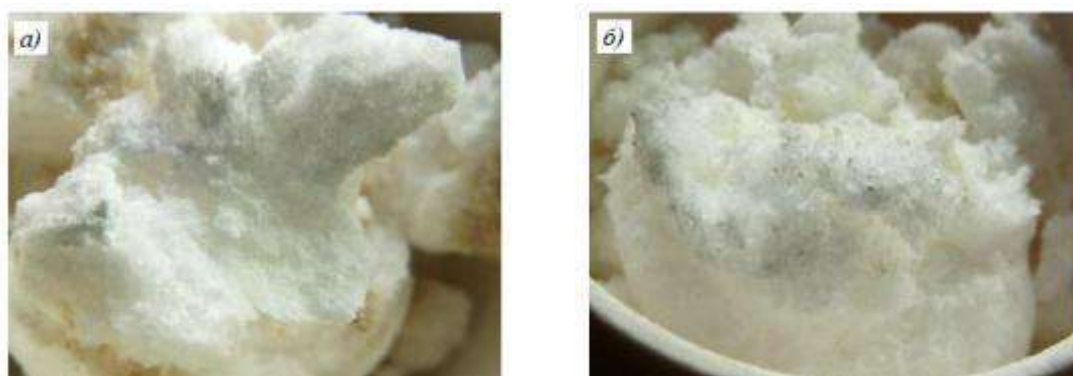


Рисунок 1.4 – Внешний вид керамических композитов состава:

а) 30% ZrO₂ б) 50% ZrO₂

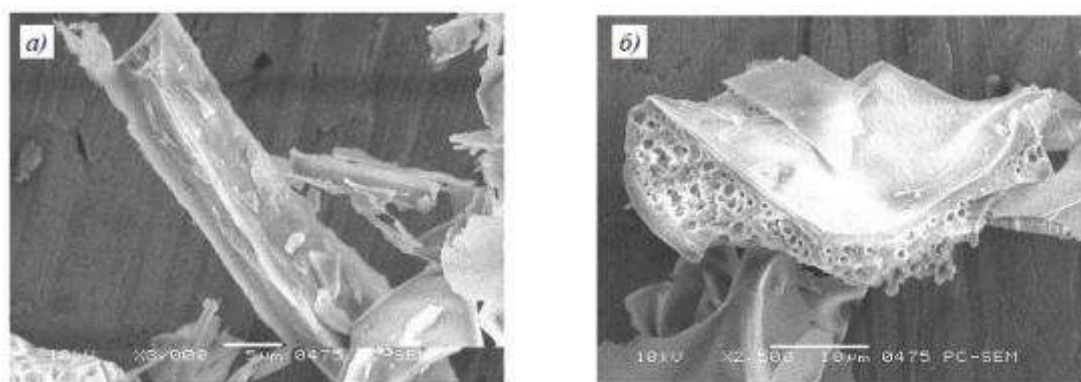


Рисунок 1.5 – Растровая электронная микроскопия керамических композитов состава: а) 30% ZrO₂ б) 50% ZrO₂

По рисунку 1.5 хорошо видно, что частицы сильно агрегированы, имеют большое количество пор. В таблице 1.2 приведены значения плотности, открытой пористости и прочности при трехточечном изгибе композитов после обработки при температуре 1550°C в сравнении с композитом, стабилизированным нитратом иттрия.

Таблица 1.2 – Свойства керамического композиционного материала состава Zr-30, стабилизированного иттрием, введенным в виде нитрата.

Свойство	Zr-30	Zr-30–Y ₂ O ₃
Плотность, г/см ³	3,38	3,05
Открытая пористость, %	31,1	43,4
Прочность при трехточечном изгибе, МПа	47,6	65,2

В работе [18] синтезированы и изучены композиты на основе оксида алюминия и оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Исследованы свойства оксида алюминия, композитов на основе оксида алюминия и наноразмерного оксида циркония, а также композитов на основе оксидов алюминия и циркония с эвтектической добавкой CZAS-3 для снижения температуры спекания. Состав эвтектической добавки: CaO–15,8 %, ZnO–27,9 %, Al₂O₃–18,0 %, SiO₂–38,3 %. Свойства полученных композитов сведены в таблицу 1.3.

Таблица 1.3 – Свойства керамических композиционных материалов на основе оксидов алюминия и циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

Температура обжига, °C	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³	Показатели прочности, МПа
Al₂O₃			
1500	49	2,44	75 ±5
1550	37	2,83	100 ±5
1600	30	3,01	150 ±10
Al₂O₃– 80мас. % ZrO₂– 20мас. %			
1500	37,1	3,12	220 ±10

1550	31	3,27	270 ±15
1600	21,6	3,61	310 ±15
Al₂O₃– 70мас. % ZrO₂– 30мас. %			
1500	37,2	4,31	280 ±15
1550	33,1	3,41	300 ±15
1600	25,7	3,61	350 ±20
Al₂O₃– 95мас. % CZAS-3 – 5мас. %			
1500	21,3	2,91	140 ±10
1550	4,2	3,72	320 ±20
1600	1	3,75	380 ±15
Al₂O₃– 75 мас. % ZrO₂– 20 мас. % CZAS-3 – 5мас.%			
1500	27,1	2,87	210 ±10
1550	5,2	4,01	520 ±30
1600	2,1	4,11	600 ±30
Al₂O₃– 65мас. % ZrO₂–30мас. % CZAS-3 –5мас. %			
1500	27,6	3,67	230±20
1550	5,6	3,85	580 ±30
1600	1,6	4,12	650 ±30

Как видно из таблицы 1.3, наименьшую пористость (1,6%) и наибольшую прочность при изгибе (650 ±30 МПа) имеет композит состава Al₂O₃– 65мас. % ZrO₂–30мас. % CZAS-3 –5мас. %. В целом, введение в матрицу наноразмерного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, повышает прочность, трещиностойкость, а также устойчивость к сдвиговым деформациям керамических композитов.

Разработан способ получения многофазных керамических композитов на основе диоксида циркония [19]. Готовят керамическую суспензию методом диспергирования в водной среде порошка диоксида циркония, стабилизированного оксидом церия или оксидом иттрия. Затем готовят водный раствор, содержащий одно или несколько соединений из списка: соль церия, иттрия, алюминия, марганца, магния, стронция; добавляют данный раствор к

керамической суспензии, что позволяет модифицировать поверхность порошка диоксида циркония. Порошок, полученный после распылительной сушки суспензии, термообработывают при температуре 200-800°C в течение 1-20 часов со скоростью 1-20°C/мин, затем обрабатывают при температуре 500-1300°C. Полученный порошок формуют и спекают. Механические характеристики полученных композитов сведены в таблицу 1.4.

Таблица 1.4 – Механические свойства композитов на основе диоксида циркония [19]. Во всех образцах концентрация нитрата алюминия 1,5 г/мл, нитрата стронция 0,06 г/мл.

Концентрация нитрата церия и аммония в растворе для изготовления второй фазы на гранулах диоксида циркония, г/мл	Твердость по Виккерсу, Hv	Сопротивление изгибу, МПа	Истинный предел прочности, МПа√м	Способность к преобр., %
0	1036 ± 8	719 ± 22	8,2 ± 0,1	70
0,08	995 ± 8	885 ± 128	10,2 ± 0,2	69
0,165	1058 ± 4	778 ± 47	9,3 ± 0,8	65
0,246	1080 ± 11	672 ± 70	8,6 ± 0,2	62

Похожий способ получения керамического композита на основе диоксида циркония предполагает наличие вторичной фазы в количестве 1-49% об., состоящей из одного или нескольких компонентов из списка: гексаалюминат стронция (SrAl_2O_9), фторапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), иттрийалюминиевый гранат ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), тальк ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), каолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), пирофиллит ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), калиевый полевой шпат (KAlSi_3O_8), лейцит (KAlSi_2O_6) и метасиликат лития (Li_2SiO_3) [20]. Исследованы механические свойства получаемых композитов, в частности проведено сравнение химических стабилизаторов - оксида иттрия (Y_2O_3) и оксида церия (CeO_2). Обнаружено, что твердость всех композитов на основе диоксида циркония, стабилизированного

оксидом церия, имеет гораздо меньшие значения, чем при стабилизации оксидом иттрия (рисунок 1.6). На рисунке 1.7 представлены показатели остаточной прочности композитов, стабилизированных оксидом иттрия с различным содержанием вторичной фазы в виде гексаалюмината стронция. Средний показатель прочности – в пределах 200-250 МПа, исключение составил композит с содержанием вторичной фазы 5% об., показатель прочности для него ~700 МПа.

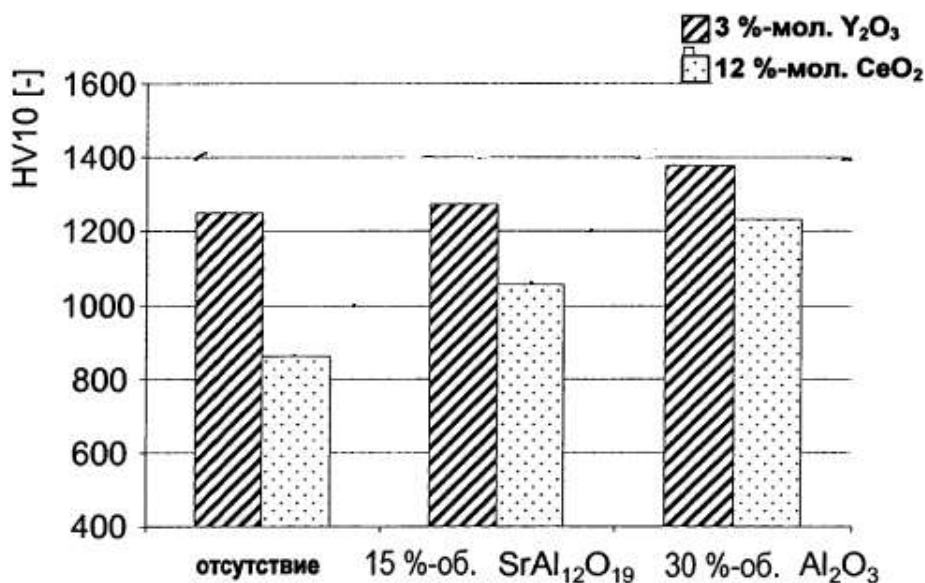


Рисунок 1.6 – Показатели твердости композитов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия в сравнения с оксидом церия.

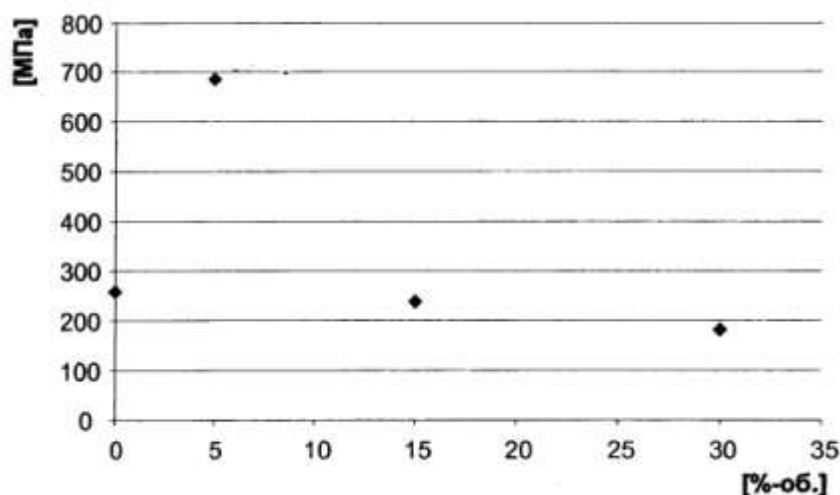


Рисунок 1.7 – Показатели остаточной прочности в МПа в зависимости от содержания вторичной фазы в композите в об.%.

В работе [21] получен композит $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ на основе бадделеита, стабилизированного CaO и армированного УНТ. Для армирования композита использовались МНТ (Sigma Aldrich, USA) со средним диаметром 10 нм, длиной около 3 мкм. Зерна синтезированного композита имели размер 100-150 нм, получены следующие механические характеристики: микротвердость по Виккерсу ~ 12 ГПа, вязкость разрушения до $8,8 \pm 0,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$.

По данным обзорной статьи [22], авторы которой обобщили материалы более 500 публикаций по керамическим композитам, армированным различными формами углеродных наноматериалов, твердость алюминиевой керамики с добавлением МНТ уменьшается с 25 до 12,5 ГПа при увеличении содержания МНТ от 0 до 5% масс. В случае армирования керамики ОНТ твердость уменьшается с 20,2 до 14 ГПа при увеличении содержания ОНТ с 0 до 6% масс. На рисунке 1.8 обобщены данные (по материалам 47 публикаций) по прочности алюминиевой керамики, армированной МНТ. В большинстве исследований прочность составила $3\text{-}7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$. При этом наибольшие значения прочности достигаются при содержании МНТ до 2% масс.

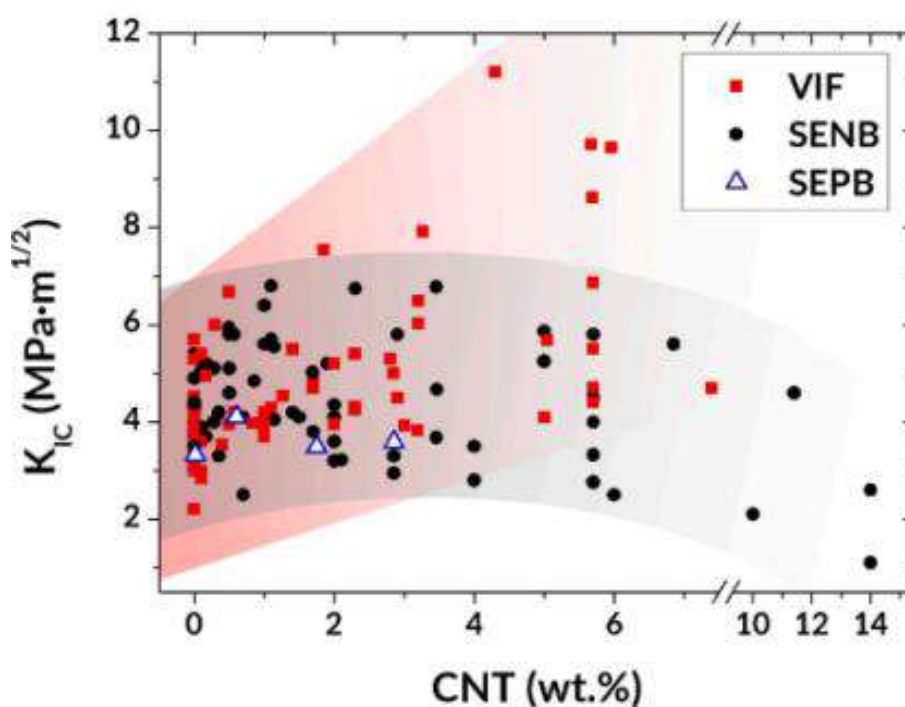


Рисунок 1.8 – Показатели прочности керамики на основе оксида алюминия, армированной МНТ [22].

Современные металлические композиты разрабатываются преимущественно на основе цветных металлов (Cu, Al, Ti, Mg) и их сплавов (латуни, бронзы, алюминиевые и титановые сплавы) [23-28]. Наиболее подробно исследуются медные композиты, т.к. их механические свойства в два-три раза выше, чем у чистой меди [26-28]. Многие составы имеют повышенную прочность и твердость, меньшие коэффициенты термического расширения и трения.

Активно ведутся работы по созданию биокompозитов с добавками УНТ [29]. Разработаны каркасы для костной ткани (PCL/УНТ), проводящие пленки для сердца (коллаген/УНТ), антимикробные раневые покрытия (хитозан/УНТ). Однако наибольшее внимание ученых посвящено созданию биосенсоров на основе УНТ [30, 31]. УНТ способны обеспечивать высокую электрокаталитическую активность при минимальном засорении поверхности. Использование УНТ открывает возможность прямого трансфера электронов между ферментом и активной поверхностью электрода. Биосенсоры на основе УНТ используются для определения избытка анализируемых веществ и отличаются повышенной чувствительностью и селективностью.

1.2.2. Применение УНТ в синтезе катодных катализаторов топливных элементов

Топливный элемент (ТЭ) – это электрохимическое устройство, напрямую преобразующее химическую энергию топлива и окислителя в электричество, минуя процесс горения. Топливные элементы отличаются высоким КПД, экологичностью и модульностью. В низкотемпературных ТЭ традиционно используются: водород со стороны анода и кислород на стороне катода (водородный элемент) или метанол и кислород воздуха. Водородно-кислородный ТЭ с протонообменной мембраной содержит протонопроводящую полимерную мембрану из специального полимерного материала, такого как Nafion®, которая выполняет двойную функцию: проводит протоны (H^+) и одновременно служит барьером для электронов и газов. По обе стороны мембраны расположены электроды на углеродной основе с нанесенным катализатором, обычно платиной

или ее сплавами. На аноде происходит окисление водорода с образованием протонов и электронов, в то время как на катоде протоны, электроны и кислород реагируют с образованием воды [32-37]. Использование сплавов платины с такими металлами как кобальт, железо, никель, является эффективным способом повышения каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода благодаря формированию новой электронной структуры, укорочению Pt-Pt связи, что, в свою очередь, благоприятствует адсорбции молекул кислорода, лучшей коррозионной устойчивости платины и формированию тонкой структуры ядро-оболочка с платиной на поверхности наночастиц. В качестве носителя для катализатора часто используется турбостратный углерод (сажи). Турбостратный углерод, как носитель, обладает двумя недостатками:

1. Плотная структура приводит к транспортным затруднениям, особенно при значительных плотностях тока в ТЭ.

2. Сажи на катоде подвергаются окислению с образованием $-OH$, $-COOH$ и $-C=O$ групп с последующим выделением CO_2 . Коррозия углеродного носителя и платинового катализатора в топливных элементах является критическим фактором деградации системы. Этот процесс интенсифицируется под действием высокой кислотности среды (низкий pH, характерный для протонообменной мембраны) и повышенной влажности, необходимой для протонной проводимости [38].

УНТ являются альтернативным носителем для катодных катализаторов и удовлетворяют следующим требованиям:

1. Обеспечивают стабильные параметры электродов при промышленном производстве;
2. Наноструктурированность, позволяющая эффективно интегрироваться с компонентами мембранно-электродного блока (МЭБ);
3. Металлоподобная электропроводность;
4. Повышенная коррозионная устойчивость, превышающая параметры сажи.

Типичные характеристики УНТ, используемых в качестве носителя для катализаторов: внешний диаметр от 10 до 50 нм, внутренний диаметр 3 – 15 нм. Существуют различные точки зрения на влияние длины УНТ на характеристики катализаторов. Так, в работе [39] исследовалось влияние длины и диаметра МНТ на скорость реакции электровосстановления метанола на катализаторе PtRu/МНТ. В результате исследования установлено, что длина МНТ не оказывает существенного влияния на скорость реакции; увеличение диаметра МНТ, в свою очередь, оказывает положительный эффект благодаря высокой степени сплавления PtRu и высокой электропроводности МНТ. В то же время, в работе [40] показано, что использование коротких УНТ (длина 0,1–2 мкм) вместо традиционных углеродных носителей (сажа ХС-72, графен) позволяет существенно улучшить характеристики катодного катализатора в ТЭ благодаря улучшенному распределению наночастиц платины, повышению степени использования платины, а также улучшенной массопередаче.

В работе [41] синтезированы катодные катализаторы Pt/УНВ (20% масс. Pt) для топливного элемента с протонопроводящей мембраной. УНВ были получены пиролизом метана на катализаторе Ni:Cu:Al₂O₃ при температурах 550-750°С и затем функционализированы обработкой смесью серной и азотной кислот (1:1 об.). При температуре 550°С получены УНВ с высокой удельной поверхностью (185 м²/г), при 750°С – с высокой удельной электропроводностью (3,9 См/см при 9,3 МПа). Показано, что плотность тока в синтезированных катализаторах до 3 раз больше, чем в коммерческом катализаторе Pt/C ЕТЕК (0,70 – 1,65 мА/см² против 0,60 мА/см² соответственно). Функционализация оказала отрицательный эффект на электропроводность и положительный эффект на коррозионную устойчивость УНВ. Необходимо отметить, что УНТ обязательно должны быть функционализированы, т.к. немодифицированные УНТ обладают химически инертной поверхностью с недостаточным количеством активных центров для эффективного закрепления прекурсоров металлов, стабилизации металлических наночастиц (1-3 нм) и предотвращения агрегации наночастиц в синтезе и эксплуатации [42].

Канадскими учеными [43] был синтезирован катодный катализатор Pt/МНТ, при использовании которого ($0,42 \text{ мг/см}^2$) был получен электрод с более высокими характеристиками по сравнению со стандартным электродом Е-ТЕК ($0,5 \text{ мг/см}^2$): максимальная удельная мощность для Pt/МНТ против Pt/С составила $2,5 \text{ Вт/мг}_{\text{Pt}}$ и $1,5 \text{ Вт/мг}_{\text{Pt}}$, плотность тока при 900 мВ - $248,1 \text{ мА/см}^2$ против $84,4 \text{ мА/см}^2$, соответственно. УНТ получены пиролизом этилена при 800°C на медно-никелевом катализаторе, внешний диаметр $40\text{-}60 \text{ нм}$, размер частиц платины составил $2\text{-}4 \text{ нм}$.

Важнейшей характеристикой носителя каталитической системы является его коррозионная устойчивость – одна из основных причин разрушения катода и снижения его характеристик, исследованию коррозионной устойчивости носителей посвящено большое количество научных работ [44-50]. В работах [44-47] сопоставлено электрохимическое поверхностное окисление типичного носителя для катализаторов ТЭ сажи ХС 72 с ОНТ и МНТ в $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$. Показано, что скорость коррозии, определяемая по увеличению количества кислородсодержащих групп на поверхности носителя, уменьшается в ряду: ХС 72 > ОНТ > МНТ. В результате более высокой коррозионной устойчивости носителя потери величины поверхности и активности нанесенной на МНТ платины заметно ниже по сравнению с турбостратным углеродом. В работе [48] показано, что в случае использования ОНТ в качестве носителя не только повышается коррозионная стабильность катализатора, но и минимизируется эффект агрегации при длительном использовании.

1.2.3. Другие области применения

Одной из актуальных областей применения УНТ является также их использование для хранения водорода. Водород – перспективный источник энергии, но высокая стоимость производства водорода и проблемы транспортировки препятствуют активному развитию водородной энергетики. УНТ демонстрируют высокие сорбционные характеристики благодаря высокой

емкости, быстрой кинетике сорбции/десорбции, а также стабильности при циклировании в отличие от металл-гидридов [51].

Водород может адсорбироваться УНТ путем физисорбции и/или хемосорбции [52,53]. Физисорбция основана на слабом ванн-дер-ваальсовом воздействии, которое атомы углерода оказывают на молекулы водорода. При заданной температуре количество адсорбированного водорода является функцией давления [54]. При хемосорбции атомы водорода создают химические связи с атомами углерода в УНТ. В случае физической адсорбции водородная емкость нанотубулярного углерода не превышает 1–2 масс.% при нормальных условиях, а в случае хемосорбции — 7,7 масс.% — известное рассчитанное значение теоретического предела (при этом не обеспечивается обратимость процесса, т.к. реализуется ковалентная связь) [55]. Экспериментальные работы показывают, что при температуре окружающей среды емкость ОНТ и МНТ по водороду составляет менее 1% масс., но при понижении температуры адсорбции или модифицировании УНТ может составлять 4-8% масс [56]. В работе [57] двуслойные углеродные нанотрубки (ДНТ) были модифицированы двумя способами: активация КОН для формирования дефектов на ДНТ и нанесение нанокристаллического палладия на ДНТ. Систематическое исследование полученных образцов показало, что объем адсорбированного водорода увеличивается в ряду ДНТ < ДНТ с 2% масс. палладия < активированные ДНТ с 2% масс палладия < активированные ДНТ и составляет 1,7%, 2,0%, 2,8% и 3,7% масс соответственно. В работе [58] МНТ модифицировали нанесением на их поверхность TiO_2 золь-гель методом. Объем абсорбированного водорода в этом случае составил 2,02% масс.

УНТ и УНВ обладают существенными преимуществами при использовании их в качестве носителей металлов-катализаторов: высокой механической прочностью, химической инертностью. Они могут быть использованы как в кислотных, так и в основных растворах; их структура и пористость могут быть модифицированы изменением условий синтеза, а свойства поверхности - поверхностным окислением. Использование УНВ в качестве носителя

значительно меняет каталитические свойства активных металлов за счет электронного взаимодействия между металлом и π -электронами графита. Данное изменение свойств может быть объяснено геометрическим и электронным факторами. Геометрический фактор подразумевает образование кластеров металла определенного размера, а электронный – изменение электрических свойств металла из-за электронных взаимодействий с носителем.

В работе [59] УНВ синтезированы каталитическим пиролизом этилена с использованием УНВ в качестве носителя и Ni в качестве активной фазы. Первоначально для получения УНВ использовали Ni/Y-цеолит. Выход углерода составил 20-70 г/гNi, средний диаметр УНВ, полученных с использованием УНВ в качестве носителя, больше, чем у УНВ, полученных с использованием Y-цеолита. ПЭМ исследования показали, что при 450°C получены УНВ структуры «рыбья кость», при 550°C – структуры «стопка монет», при 650°C – смесь УНВ структуры «рыбья кость», трубчатой и «стопка монет».

Ученые из г. Никосия, Кипр, синтезировали УНТ и водород каталитическим пиролизом этилена при 400°C на катализаторе Ni(0,5% масс.)/УНТ [60]. В качестве носителя катализатора использовались коммерческие нанотрубки Ros1-B1 фирмы Rosseter Holdings Ltd. (диаметр 8-10 нм, длина не более 225 нм). Наибольший выход водорода составил 296 мольH₂/гNi, наибольший выход углерода – 3552 гC/гNi. Полученные в результате пиролиза УНТ имели внешний диаметр до 55 нм и длину порядка нескольких микрон.

Японскими учеными создан новый вязкоэластичный материал (напоминающий резину) из ОНТ и ДНТ, который может восстанавливать свою форму после деформации в температурном диапазоне -196 – 1000°C [61]. Для него стабильность частоты, уровень обратимой деформации, усталостная прочность остаются неизменными в интервале температур -140 – 600°C. Для сравнения, рабочий температурный диапазон силиконовой резины составляет -55 – 300°C.

1.3. Методы получения углеродных нанотрубок

Методы синтеза УНТ можно классифицировать в соответствии со способами атомизации углерода на физические и химические, основанные на каталитическом разложении углеродсодержащих соединений.

1.3.1. Химическое осаждение из газовой фазы

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition или CCVD – catalytic chemical vapor deposition) или каталитический пиролиз является одним из наиболее распространенных методов получения УНТ, так как обеспечивает наибольший выход продукта при наименьших затратах на его производство, а также дает возможность более гибко управлять характеристиками синтезируемых УНТ.

Каталитический пиролиз — эффективный метод синтеза УНТ путем разложения углеводородов на поверхности металлических катализаторов при 600–1100°C. Ключевым условием является поддержание температуры в оптимальном диапазоне: она должна быть достаточно высокой для активного роста УНТ, но не превышать 1200°C, чтобы избежать неконтролируемого образования аморфного углерода. Метод обеспечивает высокий выход УНТ с регулируемой структурой и пригоден для масштабирования, хотя требует точного контроля параметров процесса и состава газовой среды. Основные сложности связаны с возможной дезактивацией катализатора и необходимостью его дополнительной оптимизации.

В качестве углеводородного сырья используют несколько групп углеродсодержащих соединений:

- 1) оксид углерода и его смеси с водородом [62,63];
- 2) насыщенные углеводороды (метан [64-70], пропан [71], пропан-бутановые смеси, включая попутный нефтяной газ [72,73]), ненасыщенные углеводороды (этилен [59,74-76], ацетилен [77-80], бутадиен [81]) и ароматические углеводороды (бензол [82,83], ксилол [84]);
- 3) кислородсодержащие соединения (этанол [85, 86], полиэтиленгликоль [87], камфора [88]);

- 4) отработанный пластик – полипропилен, полиэтилен [89-91];
- 5) гетероатомные соединения, содержащие атомы N, S, Cl и др. (этилендиамин, ацетонитрил, пиридин, динитробензол, хлоруглеводороды, некоторые природные вещества и технические смеси). Если в качестве источника углерода используются детонирующие вещества, то синтез проводят методом взрыва, при этом выход УНТ может составить до 90% [92].

Чаще других для синтеза УНТ и УНВ используется пиролиз метана, ацетилен, а также термическое разложение (диспропорционирование) СО. Ключевое преимущество метана — высокая температура некаталитического разложения ($\sim 900^\circ\text{C}$), что обеспечивает минимальное образование аморфного углерода. В отличие от ацетилена и СО, при пиролизе метана дополнительно можно получить водород, позволяя интегрировать процесс в действующие производства водородной энергетики. Каталитическое разложение на Ni/Co/Fe-катализаторах при $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ даёт высококачественные наноструктуры с параллельным выходом водорода до 80% от теоретического.

Диспропорционирование СО наиболее полно разработано в процессах NiPco и CoMoCAT, каждый из которых позволяет производить ОУНТ [1,93,94].

Метод NiPco, разработанный группой Р. Смолли, основан на каталитическом разложении монооксида углерода СО на поверхности наночастиц железа, которые образуются *in situ* при термическом разложении пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Процесс проводится при высоких температурах ($800\text{--}1200^\circ\text{C}$) и повышенном давлении (от 10 атм), что способствует увеличению выхода УНТ. Для предотвращения преждевременного разложения карбонила железа его подают в реакционную зону через специальные охлаждаемые патрубки. Использование высокого давления не только стабилизирует процесс, но и повышает равновесный выход целевого продукта. Основное преимущество метода NiPco - возможность получения высококачественных ОНТ с контролируемыми параметрами. Процесс NiPco позволяет получить ОНТ диаметром до 0,7 нм, длиной $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$.

Процесс NiPco обладает рядом недостатков:

1. Высокие энергозатраты – требуется поддержание температуры 800-1200°C и давления от 10 атм.
2. Ограниченная чистота продукта – сложность полного удаления каталитических примесей железа.
3. Технологическая сложность – необходимость точного контроля параметров процесса.
4. Высокая себестоимость – дорогостоящее оборудование и эксплуатационные расходы.

Процесс CoMoCAT основан на диспропорционировании СО при 700-950°C и давлении 0,5 МПа (5 атм) на кобальт-молибденовом порошкообразном катализаторе. Известно, что для обеспечения высокой селективности синтеза по ОНТ нужно, чтобы зарождение ОНТ происходило раньше, чем спекание частиц катализатора. В процессе CoMoCAT для этого частицы Со в неметаллическом состоянии стабилизируются взаимодействием с оксидом молибдена (MoO_3) до восстановления углеродсодержащим соединением (СО). При контакте с монооксидом углерода двойной оксид Со-Мо превращается в карбид молибдена и металлические кластеры Со, которые остаются хорошо диспергированными, что приводит к росту ОНТ очень малого диаметра с высокой селективностью [95]. Процесс CoMoCAT преимущественно проводят в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора. СО рециркулируется после улавливания образовавшегося CO_2 , т.к. степень разложения СО в зоне реакции должна быть минимальной [96]. Процесс может проводиться в непрерывном режиме.

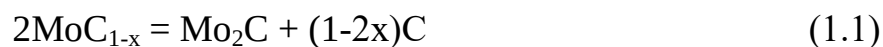
Кроме того, в литературе сообщается о возможности синтеза углеродных нановолокон различной структуры, а также многослойных углеродных нанотрубок методом диспропорционирования СО. В работе [97] УНВ были синтезированы диспропорционированием СО на железном катализаторе при концентрации СО 58,3-75,0%, концентрации H_2 8,3-25% и температуре 833-913 К. Авторами установлена зависимость морфологии УНВ от максимальной скорости их роста. Так, при скорости роста 0,8-0,9 ммоль/с·гКт получены сильно изогнутые УНВ, при скорости роста 1,0 ммоль/с·гКт большую часть продукта составляли

спиралевидные УНВ, при скорости 1,2 ммоль/с·гКт получены прямые УНВ, при скорости 1,8 ммоль/с·гКт продукт представлял собой сажу с небольшим количеством коротких УНВ большого диаметра. Таким образом, имея возможность рассчитать максимальную скорость роста УНВ, можно получать УНВ заданной структуры. В статье [98] описан синтез МНТ диспропорционированием СО на биметаллическом Со-Мо катализаторе (носитель SiO_2 , Со:Мо=1:2), приготовленном с помощью золь-гель метода. Полученные МНТ имели внешний диаметр 10-70 нм, число слоев 10-20, на концах содержали частицы катализатора. Проведенные исследования состава данных частиц катализатора показали, что подвергающаяся взаимодействию с СО часть катализатора состоит преимущественно из молибдена, в то время как тыльная часть – из кобальта.

Металлами, наиболее активно использующимися для синтеза углеродных нанотрубок, являются железо, кобальт, никель, молибден [66,68,74,80,85,99]. При этом добавки кобальта и молибдена к железу оказывают стабилизирующее действие при его восстановлении, предотвращая агрегацию частиц [81,100]. В качестве носителей традиционно используют оксиды кремния [80,101], алюминия [78,85,99], магния [68,102,103], цеолиты [59] и шпинели. В качестве катализатора используются также такие металлы как Pd, Pt, Au, Ag, Cu [104-106]. Механизм роста УНТ на них схож с механизмом карбидного цикла. Существуют работы по получению УНТ на полупроводниках, таких как Si, Ge, SiC [107,108]. В процессе синтеза они остаются в твердой фазе, образуя графеновые островки, дающие начало росту ОНТ. Наночастицы окиси алюминия и алмаза также способны катализировать рост УНТ [109,110].

В работе [102] исследовалась активность катализаторов М/MgO и Мо/М/MgO (М=Ni, Со и Fe) при каталитическом пиролизе метана. Получен интересный результат, связанный с температурой начала роста УНТ: для катализаторов Ni/MgO, Со/MgO, Fe/MgO она составила ~ 670 К, 770 К и 1020 К соответственно, данные значения совпадают с температурой разложения соответствующих карбидов данных металлов. Температура начала роста УНТ на

катализаторах Mo/Ni/MgO, Mo/Co/MgO, Mo/Fe/MgO оказалась одинаковой и составила 923 К. По мнению авторов работы, это температура превращения MoC_{1-x} ($x < 0,5$) в Mo_2C (> 923 К) согласно уравнению реакции:



В работе [76] проведена оценка эффективности использования оксидов алюминия и кремния в качестве носителя катализатора. При использовании в качестве катализатора Co (3 масс.%), нанесенного на Al_2O_3 , пиролиз этилена при 500°C приводит к образованию УНВ внешним диаметром 40-50 нм, внутренним – 8-10 нм. В случае катализатора Co/ SiO_2 при таких же условиях волокна не образуются. При 750°C на Co/ Al_2O_3 образуются более тонкие и однотипные УНВ (внешний диаметр 20-30 нм), в то время как на Co/ SiO_2 обнаружены закапсулированные углеродом металлические частицы диаметром 50-200 нм.

Заслуживает внимания работа индийских ученых [89], посвященная синтезу МНТ на Ni катализаторе с использованием бытового пластика (полипропилена) в качестве источника углерода. Пиролиз проводили при температурах 600, 700 и 800°C в атмосфере аргона и водорода в течение часа. Полученные МНТ имели внешний диаметр 10-30 нм и длину от нескольких десятков до нескольких сотен микрон. Как сообщается в статье, МНТ продемонстрировали высокий коэффициент пропускания света (85%), что дает возможность их использования в оптоэлектронике.

Методы синтеза катализаторов пиролиза

В настоящее время для синтеза катализаторов пиролиза углеводородного сырья используются следующие методы: золь-гель метод, сжигание, пропитка (импрегнация), соосаждение, металлоорганическое осаждение из газовой фазы.

Золь-гель метод синтеза катализаторов роста УНТ представляет собой многостадийный процесс, основанный на последовательном превращении коллоидного раствора в гель с последующей термической обработкой. Метод начинается с приготовления раствора на основе металлосодержащих прекурсоров (обычно нитратов) с добавлением трудновосстанавливаемых оксидов (SiO_2 , Al_2O_3), выполняющих роль текстурообразующих и стабилизирующих

компонентов. На следующем этапе происходит гелеобразование при низких температурах, затем гель сушат при температурах выше 100°C , после этого прокаливают при $400-800^{\circ}\text{C}$ для удаления органических остатков и кристаллизации каталитически активных фаз [111].

Метод сжигания основан на совместном восстановлении прекурсоров металлов. Нитраты металлов смешивают с органическим восстановителем (мочевина, лимонная кислота) и водой, при нагревании получают однородный метало-оксидный катализатор [66,81,112]. В работе [66] катализаторы для синтеза УНТ получены методом сжигания с последующим соосаждением с NaOH с применением разных восстановителей: лимонной кислоты, азотной кислоты, мочевины и с добавлением оксидов трехвалентных металлов. Результаты исследования каталитической активности полученных образцов катализаторов (температура 700°C , расход CH_4 40 см/мин) представлены на рисунке 1.9.

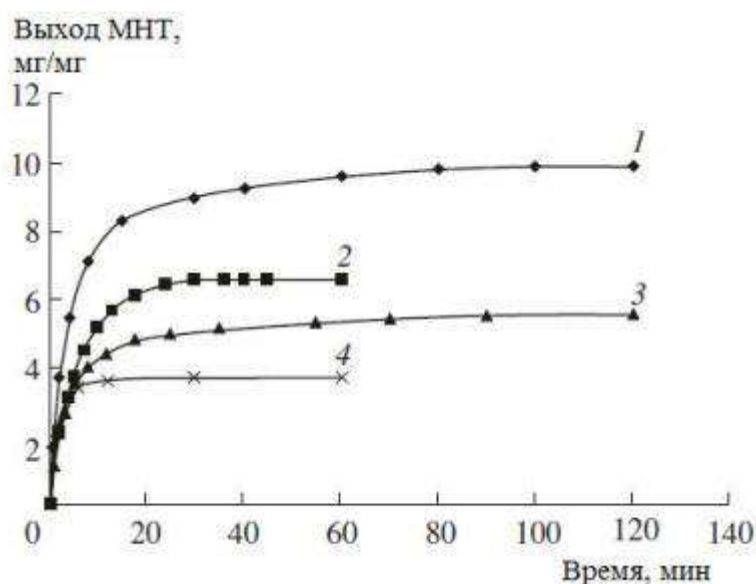


Рисунок 1.9 – Сравнение каталитической активности катализаторов, полученных с добавлением: 1 – оксидов трехвалентных металлов, 2 – азотной кислоты, 3 – лимонной кислоты, 4 – мочевины

Метод пропитки представляет собой простой и экономичный подход к получению катализаторов, основанный на насыщении пористого носителя растворами металлосодержащих соединений с последующей термической

обработкой. Процесс включает три основных этапа: пропитывание носителя водным раствором солей металлов (обычно нитратов или хлоридов), сушку при умеренных температурах и активацию путем прокаливания с последующим восстановлением до металлической формы. Ключевое преимущество метода заключается в его технологической простоте и минимальных требованиях к оборудованию по сравнению с более сложными подходами. Использование пористых носителей позволяет создавать высокодисперсные каталитические системы с контролируемым распределением активных компонентов [59,68,70].

При металлоорганическом осаждении из газовой фазы металлоорганический прекурсор (например, пентакарбонил железа [113]) вводят в реактор вместе с газом-носителем. При нагревании реакционной зоны прекурсор разлагается и осаждается на подложку.

По типу введения в процесс катализатор может быть твердотельным, нанесенным на носитель, или вводимым в аэрозольном или газообразном виде (летучий катализатор). Преимуществом аэрозольного синтеза является возможность непрерывного синтеза относительно чистых ОНТ [114]. Например, в работе [115] ОНТ были получены пиролизом смесей $\text{CH}_4\text{-H}_2$ и $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 900°C с использованием бинарного аэрогеля $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в качестве катализатора (рисунок 1.10). При пиролизе смеси $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ были получены более чистые ОНТ (не содержащие на стенках аморфный углерод). Выход ОНТ составил 0,25 г/гКт при пиролизе $\text{CH}_4\text{-H}_2$ и 0,09 г/гКт при пиролизе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$. Средний диаметр ОНТ составляет 3 нм.

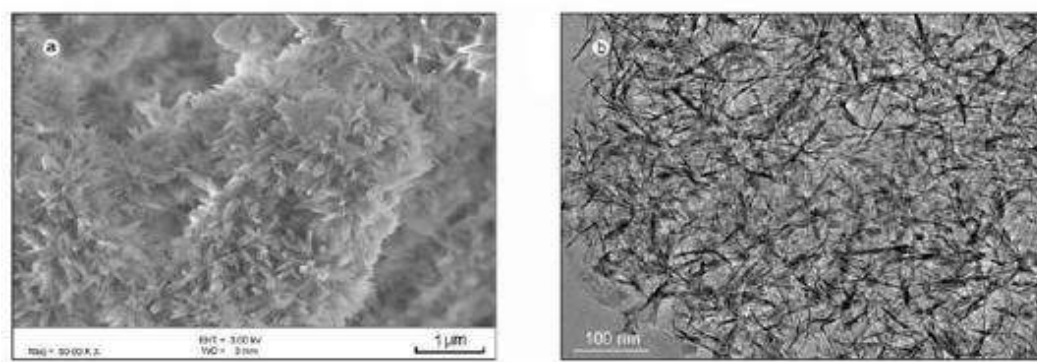


Рисунок 1.10 – Типичные СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения бинарного аэрогеля $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Роль водорода при получении УНТ каталитическим пиролизом

Общепризнанным в литературе является тот факт, что концентрация водорода является важным фактором, влияющим на скорость роста УНТ и УНВ [116-121]. Воздействие водорода может быть как ускоряющим, так и подавляющим. Ускоряющий эффект водорода объясняется тремя способами: разложение неактивных карбидов металлов с образованием каталитически активных металлов [116,117], удаление аморфного углерода, препятствующего адсорбции и протеканию поверхностных реакций на металле [118,122], понижение энергии хемосорбции углеродсодержащего газа [119]. Отрицательное воздействие проявляется в конкуренции между водородом и углеродсодержащим газом при адсорбции на активных центрах катализатора, а также в гидрогазификации углерода с образованием метана [118,120, 123].

В работе [76] УНВ синтезированы пиролизом этилена при температурах 400 – 1000°C с использованием в качестве прокатализаторов гидридов интерметаллических соединений LaNi_2H_x , LaNi_3H_x и LaNi_5H_x . При увеличении содержания водорода в исходной газовой смеси масса образующихся продуктов пиролиза для всех использованных гидридов интерметаллидов также увеличивалась. Максимальный выход получен при соотношении $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2 : \text{Ar} = 1,5:3:1$. Дальнейшее увеличение содержания водорода приводило к общему снижению выхода продуктов пиролиза.

Учеными из г. Сарагоса (Испания) исследовано влияние параметров синтеза на процесс каталитического пиролиза метана с использованием $\text{Ni}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в температурном диапазоне 550-800°C [124]. В ходе работы анализировались степень конверсии метана, выход водорода и скорость дезактивации катализатора. Экспериментально установлено, что введение небольших количеств водорода в реакционную смесь приводит к увеличению скорости образования УНТ и повышению их общего выхода. Выход УНТ через 3 ч проведения процесса составил ~0,42 г/гКт при парциальном давлении водорода 0,025 атм, в то время как в отсутствии водорода получен выход ~0,33 г/гКт (парциальное давление метана постоянно и составляет 0,05 атм). Дальнейшее

увеличение парциального давления водорода приводит к снижению скорости роста и выхода УНТ. Подобное воздействие водорода авторы объясняют следующим образом: в малых концентрациях водород предотвращает образование аморфного углерода, таким образом увеличивая активность катализатора, что приводит к большей скорости роста УНТ. При увеличении концентрации водорода конкуренция между метаном и водородом за активные центры катализатора снижает как скорость роста УНТ (отрицательный эффект), так и скорость образования аморфного углерода (положительный эффект). Водород в высоких концентрациях замедляет образование УНТ, хотя и предотвращает дезактивацию катализатора; в таких условиях скорость роста УНТ мала.

Группа ученых из университета Льежа под руководством Софи Пирард (Sophie Pirard) исследовала влияние водорода на активность и дезактивацию катализатора $\text{Fe-Co/Al}_2\text{O}_3$, полученного методом сухой пропитки, в CCVD процессе [125]. Установлено, что увеличение парциального давления водорода от 0 до 0,3 атм приводит к увеличению удельного выхода МНТ на 30% (парциальное давление этилена 0,4 атм, 700°C). Дальнейшее увеличение парциального давления водорода не влияет на выход МНТ. Следующим этапом работы было исследование типа дезактивации катализатора. Эксперимент показал, что удельный выход МНТ на исходном и восстановленном катализаторе одинаков, т.е. при дезактивации катализатора число его активных центров остается неизменным. Из трех известных механизмов дезактивации катализатора (спекание, отравление и зауглероживание) только при зауглероживании число активных центров не меняется. Водород, по мнению авторов, препятствует образованию аморфного углерода на активных центрах, таким образом замедляя дезактивацию катализатора.

Водород может влиять также на морфологию получаемого углеродного продукта. В работе [126] синтез УНТ проводили в трубчатом реакторе, используя ксилол как источник углерода и ферроцен в качестве катализатора. Увеличение концентрации H_2 приводило к образованию большего количества МНТ, качество

МНТ при этом также повышалось. В отсутствии водорода была получена сажа. Авторы предполагают, что роль водорода в синтезе МНТ заключается в регулировании карбонизации катализатора, таким образом, образование сажи не конкурирует с более медленным ростом УНТ.

1.3.2. Другие методы синтеза УНТ

Среди физических методов синтеза УНТ можно выделить следующие:

- дуговой синтез,
- лазерный синтез (лазерная абляция),
- синтез в пламени (combustion synthesis или flame synthesis),
- электрохимический метод.

Дуговой синтез – первый известный в литературе метод получения УНТ. В этом методе для получения УНТ используется термическое расширение графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере гелия [127]. Процесс синтеза осуществляется в камере (рисунок 1.11), заполненной гелием под давлением около 500 Торр. На торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором формируются УНТ. Содержание УНТ в углеродном осадке может достигать 60%.

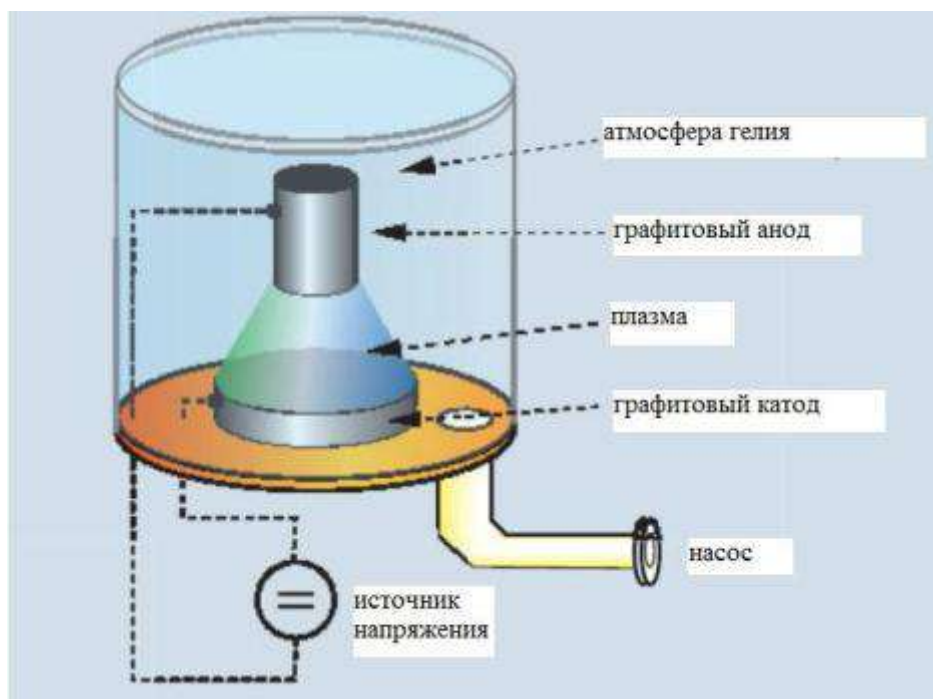


Рисунок 1.11 – Камера дугового синтеза

В настоящее время методом дугового синтеза получают ОНТ для дальнейшего использования в электронике [128,129]. В работе [128] описано получение методом дугового разряда ОНТ заданного диаметра. Синтез проводили в смешанной атмосфере СО и гелия. При давлении СО > 8 кПа аморфный углерод не образуется, а ОНТ имеют диаметр 1,5 – 1,7 нм.

Китайскими учеными разработан непрерывный способ получения качественных МНТ методом дугового разряда [130]. Способ осуществляется в камере с горизонтальным графитовым анодом и вертикальным вращающимся графитовым катодом в атмосфере воздуха. Благодаря постоянному вращению катода МНТ в виде пленки, отложившиеся на поверхности катода, немедленно выносятся из зоны синтеза и удаляются с катода стальным лезвием. Данный способ позволяет получить прямые, без видимых дефектов МНТ, внешний диаметр 15 нм, внутренний диаметр 3 нм.

Лазерный синтез был впервые использован для синтеза УНТ в 1995г [131]. Синтез проводили в трубчатом кварцевом реакторе (длина 50 см, диаметр 2,5см). Графитовый стержень диаметром 1,25 см, расположенный внутри реактора, облучали лазером, а продукты собирали на обратной стороне графитового стержня, стенках реактора и на охлаждаемом медном стержне. Схема установки приведена на рисунке 1.12, условия синтеза: температура до 1200°С, атмосфера аргона.

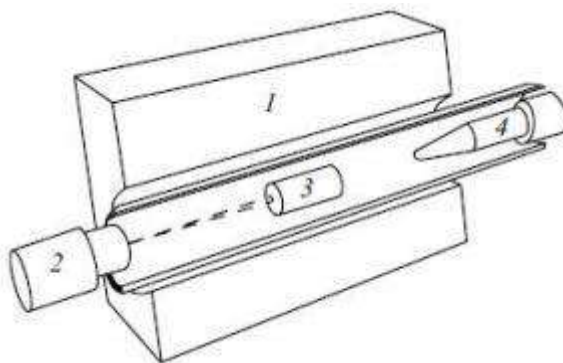


Рисунок 1.12 – Схема лазерной установки: 1 – печь, нагретая до 1200С, 2 – неодимовый лазер, 3 – графитовая мишень, 4 – водоохлаждаемый сборник

В работе [132] МНТ получены облучением лазером графитовой мишени, содержащей бор, при комнатной температуре в атмосфере аргона. Давление аргона составляло 50, 150, 400 и 760 Торр. Диаметр полученных МНТ составил 5-40 нм. Установлено, что количество синтезированных МНТ и степень их графитизации увеличивались вместе с увеличением давления аргона. МНТ продемонстрировали высокую коррозионную устойчивость, что открывает перспективу их использования в полевых эмиттерах. Методом лазерной абляции также можно получить углеродные нанорожки и графен, как сообщается в статье [133].

Синтез в пламени основан на неполном сгорании углеродсодержащего сырья в присутствии катализатора. Для реализации синтеза в пламени, так же как и традиционных методов, требуется источник углерода, катализатор и тепло, причем подвод тепла в данном случае обеспечивается непосредственно реакцией горения. Наиболее доступным с технической точки зрения и наиболее распространенным в литературе является синтез УНМ в противоточном диффузионном пламени. Например, в работе [134] в противоточном диффузионном пламени синтезированы ОНТ, МНТ и графен с использованием шпинелей в качестве катализатора. Камера горения (рисунок 1.13) содержала две сходящиеся насадки с расстоянием между ними 15 мм. Воздух подавался сверху, метан, разбавленный азотом (1:1), - снизу, образуя плоское диффузионное пламя. Медный субстрат с нанесенной шпинелью на 10 минут помещался в область пламени, где ключевыми углеродсодержащими веществами являлись CO , H_2 и CH_4 . Используя шпинели NiAl_2O_4 и CoAl_2O_4 , получены МНТ внешним диаметром 20-50 нм и длиной более 10 μm ; используя шпинель ZnFe_2O_4 , получена смесь МНТ (диаметр менее 15 нм) и ОНТ (диаметр 3-5 нм) длиной $\sim 2 \mu\text{m}$.



Рисунок 1.13 – Камера горения для осуществления синтеза в пламени

Российскими учеными (г. Тамбов) разработана технология и оборудование для синтеза УНМ в диффузионном пламени [135,136]. Проведены эксперименты по синтезу УНМ с различными способами подачи катализатора в диффузионное пламя, а также синтез УНМ в инверсионном диффузионном пламени с подачей окислителя в центре, а горючего по периферии. Максимальный выход УНТ в данных экспериментах составил 8 г/гКт.

С помощью электрохимического метода синтезируют МНТ [137]. Для этого в полый графитовый электрод, заполненный электролитом (LiCl), помещали графитовый стержень (катод) и полученную систему нагревали до 600°C для увеличения электропроводности и пропускали ток 3-5 А в течение нескольких минут. Выход УНТ, получаемых этим методом, составляет 20-30%.

1.4. Механизмы образования и роста УНТ

Понимание механизма роста УНТ является первым шагом на пути к их промышленному синтезу. В настоящее время большинство исследователей и ученых сходятся в том, что рост УНТ проходит согласно механизму карбидного цикла [123,138]. На определенной грани активного центра катализатора, называемой «лобовой», адсорбируются и разлагаются углеводороды через

промежуточную стадию образования неустойчивых карбидоподобных соединений. Выделяющиеся атомы углерода растворяются в металлической частице и диффундируют через ее толщ к другой грани, называемой «тыльной». На тыльной грани углерод выделяется в самостоятельную фазу, структура которой зависит от особенностей тыльной грани (рисунки 1.14, 1.15 [139]). Таким образом, движущей силой роста УНТ является градиент концентраций углерода, и в условиях интенсивного диффузионного потока металлическая частица переходит в псевдооживленное состояние.

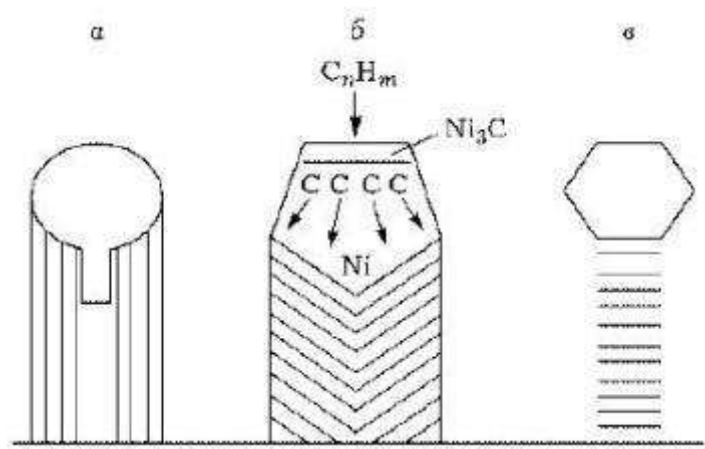


Рисунок 1.14 – Влияние структуры тыльной грани на структуру образующегося углеродного материала



Рисунок 1.15 – Строение УНВ и частицы металлического никеля, 400°С, C_4H_6

В работе [100] охарактеризованы железный и кобальтовый катализаторы синтеза УНТ (метан, 800 – 900°С). В частности обнаружено, что в токе метана падает их температура плавления (таблица 1.5). После завершения процесса частицы представляют собой Fe_3C и Co_3C соответственно. Эти результаты показывают, что эвтектическое соединение металла и углерода формируется в токе метана из-за разделения фаз на графит (УНТ) и карбид металла, в то время как повышается содержание углерода в «жидкофазном» катализаторе. Это подтверждает верность механизма карбидного цикла (в англоязычной литературе «vapor – liquid – solid mechanism», VLS) роста УНТ.

Таблица 1.5 – Характеристики катализаторов на основе Fe и Co

	Наночастицы Fe_2O_3	Наночастицы Fe	Fe в целом	Наночастицы Co_2O_3	Co в целом
Размер (нм)	5 – 10	30	-	30	
Температура плавления в токе Ar ($^{\circ}\text{C}$)	700	900	1535	650	1495
Температура плавления в токе CH_4 ($^{\circ}\text{C}$)	600	650	1148	600	1321

Авторы работы [70] исследовали структуру УНВ, полученных каталитическим пиролизом метана на Ni/SiO_2 катализаторе при 803 К, с помощью ультрамикротомата. Обнаружено, что УНВ представляли собой правильную шестиугольную призму. Авторы показали, что частицы Ni меняют свою начальную форму на правильную шестиугольную сразу после контакта с метаном при 773 К. Это происходит благодаря тому, что при контакте Ni с метаном образуются метастабильные NiC_x соединения, температура плавления которых гораздо ниже, чем температура плавления Ni; катализатор переходит в квази-жидкое состояние, в котором меняется его форма.

Формально механизмы каталитического роста УНТ разделяют на корневой и вершинный. При вершинном механизме наночастицы катализатора располагаются на растущих концах УНТ и перемещаются вместе с ними по мере роста нанотрубки. Подвижность частиц и их взаимодействие с растущей нанотрубкой влияют на конечную структуру материала, включая возможные изменения диаметра и появление дефектов. В случае корневого механизма роста частицы катализатора закреплены на носителе, а рост УНТ происходит в направлении от основания. В этом случае критическое значение приобретает взаимодействие между частицами катализатора и материалом подложки, которое определяет эффективность процесса и морфологию УНТ. Фиксированное

положение частиц способствует формированию более прямых и однородных УНТ по сравнению с вершинным механизмом. Французскими учеными предложен способ изменения механизма роста УНТ с вершинного на корневой [140] при каталитическом пиролизе ацетилено-водородной смеси при 580°C с использованием железа, нанесенного на кремниевую подложку, в качестве катализатора. Для изменения механизма роста УНТ катализатор должен пройти окисляющую обработку плазмой перед пиролизом в течение 30 мин. При вершинном механизме роста УНТ (без обработки плазмой) средняя высота леса УНТ составила $6\text{ }\mu\text{m}$, средний диаметр УНТ – 10 нм , число слоев 5-8; при корневом механизме роста эти параметры составили $25\text{ }\mu\text{m}$, 4 нм , 2-5 слоев соответственно. Авторы показали, что диаметр УНТ при корневом механизме роста всегда будет меньше, чем при вершинном. Типичные микрофотографии полученных УНТ представлены на рисунке 1.16.

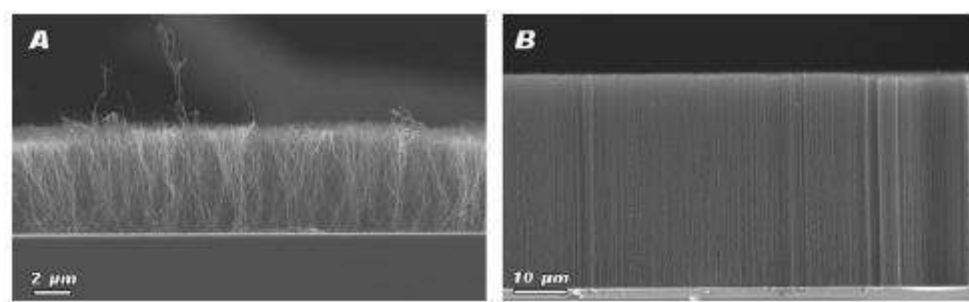


Рисунок 1.16 – Типичные СЭМ-микрофотографии УНТ, полученных: А – без обработки плазмой; В – с обработкой плазмой

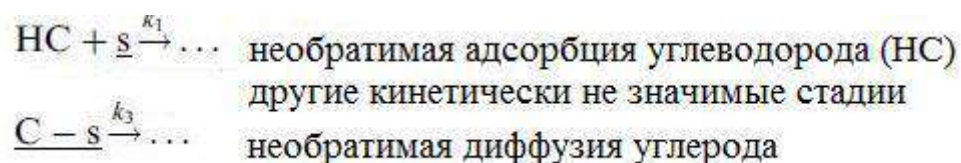
В работе [141] предложена физическая модель, описывающая механизм формирования углеродных наноматериалов. В основе модели лежит процесс, близкий к диффузионному механизму, при котором на одной из поверхностей каталитической частицы происходит сорбция углеродсодержащих радикалов с последующим их дегидрированием, тогда как на энергетически выгодной поверхности осуществляется формирование наноструктуры. Особенностью данной модели является циклический, а не статический характер процесса. Формирование углеродной структуры включает последовательные стадии, образующие замкнутый цикл:

- дегидрирование радикалов,
 - накопление углерода на «лобовой» грани каталитической частицы,
 - диффузия углерода в объем частицы,
 - образование метастабильного карбида,
 - снижение температуры частицы вследствие изменения её теплофизических свойств,
 - распад неустойчивых карбидных фаз,
 - перенасыщение металлической частицы углеродом,
 - кристаллизация углерода на энергетически выгодной («тыловой») грани.
- Прекращение роста УВНМ в рамках данной модели можно интерпретировать как «срыв» осцилляционного процесса.

Скорость диффузии углерода в каталитической частице не является постоянной, а варьируется в зависимости от текущей стадии цикла. В течение каждого цикла карбидная фаза последовательно образуется и разрушается, а металлическая частица переходит через вязкотекучее состояние с последующей рекристаллизацией. Это приводит к тому, что кристаллическая структура частицы непрерывно трансформируется под влиянием диффузионных потоков углерода. Кроме того, возможно изменение ориентации существующих или образование новых энергетически выгодных поверхностей.

1.5. Кинетические модели синтеза УНТ

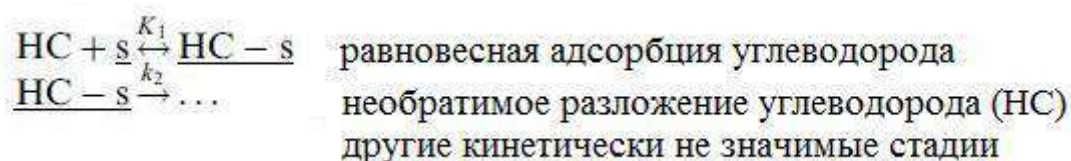
Согласно обзорной статье [142], существуют две принципиально разные точки зрения на механизм роста УНТ. С одной стороны, Lee et al. [143] нашел энергию активации роста УНТ в CVD процессе (ацетилен, железный катализатор) равной 130 ± 15 кДж/моль, которая близка к значению энергии диффузии углерода в толще γ -фазы Fe (136 кДж/моль) [144]. Исходя из этого, предположено, что диффузия углерода в толще катализатора является лимитирующей стадией роста УНТ. Последовательность элементарных стадий выглядит следующим образом:



Выражение для скорости роста УНТ:

$$r'_0 = \frac{k_1 P_{\text{HC}}}{1 + \frac{k_1}{k_3} P_{\text{HC}}} = \frac{A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) P_{\text{HC}}}{1 + \frac{A_1}{A_3} \exp\left(\frac{-(E_1 - E_3)}{RT}\right) P_{\text{HC}}} \quad (1.2)$$

С другой стороны, исследовательская группа под руководством К. Liu предполагает, что лимитирующей стадией роста УНТ является поверхностная реакция, т.к. после эксперимента катализатор представлял собой ромбический Fe_3C [145]. Кроме того, по расчетам Liu et al. энергия активации роста УНТ составляет 160 ± 5 кДж/моль, а энергия диффузии – лишь 94 кДж/моль. Liu et al. предложен следующий механизм роста УНТ:



Выражение для скорости роста УНТ:

$$r'_0 = \frac{k_2 K_1 P_{\text{HC}}}{1 + K_1 P_{\text{HC}}} = \frac{A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) P_{\text{HC}}}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) P_{\text{HC}}} \quad (1.3)$$

Работа [146] посвящена изучению кинетических закономерностей синтеза МНТ каталитическим пиролизом этилена на катализаторе $\text{Fe-Co/Al}_2\text{O}_3$. Чтобы оценить порядок реакции по этилену и водороду, проведена оценка параметров x , y эмпирической модели

$$r'_0 = k' P_{\text{C}_2\text{H}_4}^x P_{\text{H}_2}^y, \quad (1.4)$$

где r'_0 - удельная скорость реакции в начальный момент времени, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ - парциальное давление этилена, P_{H_2} - парциальное давление водорода, k' - кинетическая константа, x и y - парциальные порядки по этилену и водороду соответственно.

Парциальный порядок реакции по этилену лежит между 0 и 1, парциальный порядок по водороду приближенно равен 0. Таким образом, присутствие водорода в исходной газовой атмосфере не оказывает влияния на начальную скорость реакции. Предпринята попытка найти феноменологическую модель, описывающую экспериментальные данные. Только две феноменологические модели не зависят от парциального давления водорода:

$$\text{Модель 1: } r'_0 = \frac{kCP_{C_2H_4}}{1 + CP_{C_2H_4}}, \quad (1.5)$$

$$\text{Модель 2: } r'_0 = \frac{kCP_{C_2H_4}}{(1 + CP_{C_2H_4})^2}. \quad (1.6)$$

Дальнейшая оценка параметров с учетом варьирования температуры процесса показала, что обе кинетические модели адекватно воспроизводят экспериментальные данные.

Учеными из Новосибирска предложена кинетическая модель синтеза МНТ на кобальтовом катализаторе (источник углерода – метан, водород – газ-носитель), учитывающая дезактивацию катализатора и основанная на относительной активности катализатора a , равной отношению скорости реакции в данный момент времени к максимальной скорости реакции [147]. Изменение концентрации углерода во времени имеет следующий вид:

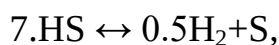
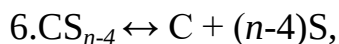
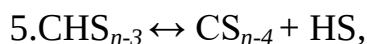
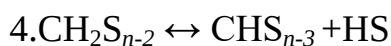
$$\frac{dc}{dt} = r_{c\max} a, \quad (1.7)$$

$$\frac{da}{dt} = -k_a r_{c\max}^2 ca, \quad (1.8)$$

где c – удельная концентрация углерода на катализаторе, г/гКт; k_a – температурный коэффициент; $r_{c\max}$ – максимальная скорость производства углерода, г/гКт·ч.

Авторами предложен следующий механизм реакции:





где S – активный центр катализатора. Стадия 1 является лимитирующей.

В работе [148] для описания экспериментальных данных по синтезу МНТ и водорода пиролизом метана на биметаллическом катализаторе Ni-Co/Mg-Al использована феноменологическая кинетическая модель, содержащая следующие стадии:

(i) Науглероживание – нуклеация

После дегидрирования метана атомы углерода формируют на «лобовой» поверхности активного центра катализатора метастабильный карбид, таким образом попадая в толщу активного центра. Скорость этой стадии задается выражением

$$r_s = \frac{dC_s}{dt} = \psi_s (1 + K_s C_s) (C_{s_m} - C_s) \quad (1.10)$$

где C_s – поверхностная концентрация карбида, гС/гКт; ψ_s – внутренняя кинетическая функция науглероживания; C_{s_m} – максимальная поверхностная концентрация карбида; K_s характеризует вклад автокаталитического эффекта.

(ii) Диффузия – насыщение

Скорость процесса диффузии-насыщения определяет скорость роста УНТ (r_C). В случае разложения метана скорости превращения метана, формирования УНТ и образования водорода стехиометрически связаны соотношением $(-r_{\text{CH}_4})_t = (r_{\text{H}_2})_t/2 = (r_C)_t$. Скорость данной стадии может быть задана выражением

$$(r_C)_0 = \left. \frac{dm_C}{dt} \right|_{t=0} = k_C (C_s - C_F) \cong k_C C_s, \quad (1.11)$$

где k_C – эффективный коэффициент переноса углерода вдоль частицы катализатора, C_F – концентрация углерода в частице катализатора со стороны подложки.

(iii) Дезактивация катализатора

Одновременно с ростом УНТ происходит формирование инкапсулирующей графитовой шапочки, которая дезактивирует катализатор. Уменьшение скорости реакции может быть выражено с помощью понятия активности катализатора следующим образом:

$$(r_C)_t = \left. \frac{dm_C}{dt} \right|_{t>0} = (r_C)_0 a = k_C C_S a \Leftrightarrow a = (r_C)_t / (r_C)_0 \quad (1.12)$$

где a и $(r_C)_0$ изменяются во времени и представляют собой текущую активность катализатора и начальную скорость роста УНТ соответственно.

Если образование аморфного углерода является обратимым, т.е. он частично газифицируется водородом, присутствующим в газовой фазе, скорость дезактивации катализатора задается выражением:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = \psi_d a^d - \psi_r (a^{d_m} - a) \quad (1.13)$$

где ψ_d и ψ_r являются кинетическими функциями дезактивации и регенерации соответственно, и обе зависят от условий проведения синтеза.

Авторы работы [149] предполагают, что существует 33 возможных пути перехода углерода из метана (газовая фаза) в адсорбированный углерод. Метан может адсорбироваться молекулярно или диссоциативно и далее подвергаться ступенчатому или солевому дегидрированию. Каждый шаг может являться лимитирующей стадией. Первичный продукт реакции, адсорбированный углерод, не десорбируется в газовую фазу, а растворяется в никеле, диффундирует через него и выпадает в осадок в тыльной части кристаллитов никеля с образованием углеродной нити. Концентрация углерода, растворенного в никеле на стороне носителя частицы, $C_{C [Ni, r]}$, равна концентрации насыщения углерода в никеле, если предположить, что сверхнасыщение очень мало при стационарном росте углеродной нити. В установившемся состоянии скорости всех последовательных стадий (поверхностная реакция, растворение, диффузия) равны. Затем скорость диффузии связывают с уравнением, описывающим скорость поверхностной реакции, решая его для концентрации углерода.

Молекулярная и диссоциативная адсорбция метана, соответственно, была показана в таблице 1.6. Уравнение (1.14) представляет адсорбцию метана на поверхности катализатора, уравнение (1.15) представляет поверхностную реакцию с образованием адсорбированных метильных радикалов и адсорбированных атомов водорода на поверхности катализатора. Для механизмов, предложенных в таблице 1.6, каждое уравнение может быть лимитирующей стадией.

Таблица 1.6 – Молекулярная и диссоциативная адсорбция для разложения метана

	Molecular Adsorption (M)	Dissociative Adsorption
1.	$CH_4 + S \leftrightarrow CH_4.S$	$CH_4 + 2S \leftrightarrow CH_3.S + H.S$
2.	$CH_4.S + S \leftrightarrow CH_3.S + H.S$	$CH_3.S + S \leftrightarrow CH_2.S + H.S$
3.	$CH_3.S + S \leftrightarrow CH_2.S + H.S$	$CH_2.S + S \leftrightarrow CH.S + H.S$
4.	$CH_2.S + S \leftrightarrow CH.S + H.S$	$CH.S + S \leftrightarrow C.S + H.S$
5.	$CH.S + S \leftrightarrow C.S + H.S$	
6.	$C.S \leftrightarrow C + S$	$C.S \leftrightarrow C + S$
7.	$2H.S \leftrightarrow H_2 + 2S$	$2H.S \leftrightarrow H_2 + 2S$

$$K_r' = \frac{K_r'}{K_C C_{C[Ni.f]}} = \frac{K_r'}{K_C C_{C[Ni.sat]}} \quad (1.14)$$

Для механизмов, показанных в таблице 1.6, лимитирующая стадия определяется следующим образом: предполагается, что одно из уравнений является лимитирующей стадией, и затем выражение для скорости записывают через парциальные давления метана и водорода. Из полученного уравнения проверяется изменение начальной скорости реакции с начальным парциальным давлением метана. Если теоретическая скорость изменяется в зависимости от давления таким же образом, как наблюдалось экспериментально, то предполагается, что механизм и шаг ограничения скорости верны. Например, если диссоциативная адсорбция метана является лимитирующей стадией, уравнение для скорости имеет вид:

$$-r'_{CH_4} = k_D^{+1} P_{CH_4} C_S^2 - k_D^{-1} C_{CH_3.S} C_{H.S} \quad (1.15)$$

где K_D^{+1} и K_D^{-1} - константы скорости прямой и обратной реакции лимитирующей стадии, $C_{CH_3.S}$ и $C_{H.S}$ - концентрация участков, занятых CH_3 и H , соответственно. C_S - это концентрация незанятых активных центров, полученная с помощью соотношения:

$$C_S = 1 - C_{H.S} - C_{C.S} - C_{CH.S} - C_{CH_2.S} - C_{CH_3.S} \quad (1.16)$$

где $C_{H.S}$, $C_{C.S}$, $C_{CH.S}$, $C_{CH_2.S}$ и $C_{CH_3.S}$ - концентрация активных центров, занятых H , C , CH , CH_2 и CH_3 соответственно. Когда поверхностная концентрация $H.S$, $CH_2.S$, $CH.S$ и $C.S$ пренебрежимо мала, выводится следующее уравнение скорости:

$$-r'_{CH_4} = \frac{k_D^{+1} P_{CH_4} - \frac{k_D^{-1}}{K_r} P_{H_2}^2}{\left(1 + \frac{k_D^{-1}}{K_r} P_{H_2}\right)} \quad (1.17)$$

Если удаление первого атома водорода из молекулярно адсорбированного метана (стадия 2 в таблице 1.6) является ограничивающим скорость этапом, то

$$-r'_{CH_{4.S}} = \frac{k_M^{+2} K_{CH_4} P_{CH_4} - \frac{k_M^{-1}}{K_r} P_{H_2}^2}{\left(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{1}{K_r} P_{H_2}^{3/2}\right)^2} \quad (1.18)$$

В работе [150] рассматривается кинетическая модель роста УНТ, содержащая следующие стадии (рисунок 1.17):

- 1) адсорбция метана на поверхности активных центров катализатора;
- 2) образования метастабильного карбида, который разлагается на атомы углерода на границе раздела карбид–металл (наночастица);
- 3) диффузия атомов углерода через толщу активного центра катализатора и последующее осаждение углерода на границе раздела металл–носитель катализатора;
- 4) встраивание атомов углерода в структуру растущего нанопродукта, вид которого (УНТ, УНВ, графит) зависит от условий проведения пиролиза и состава катализатора;
- 5) прекращение роста УНТ либо из-за дезактивации катализатора, либо из-за стерических помех растущему наноматериалу.

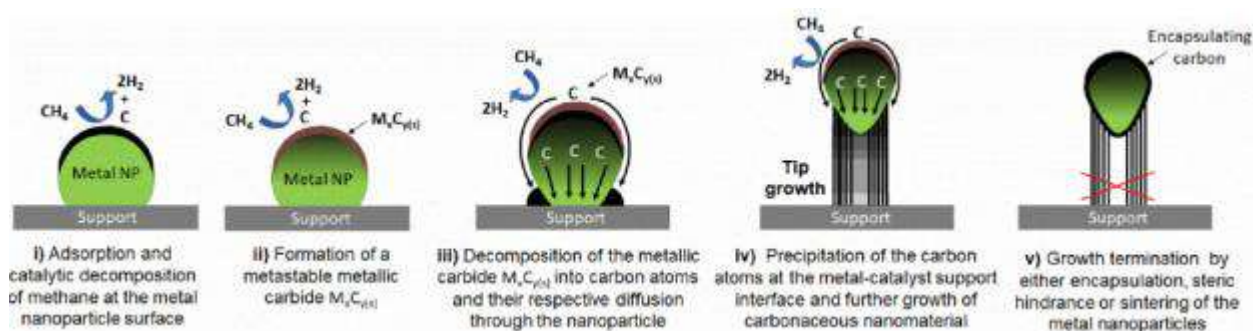


Рисунок 1.17 – Образование УНТ поверх металлических наночастиц путем каталитического разложения метана

Эта модель основана на наиболее распространенном механизме роста УНТ на нанесенных металлических наночастицах, который включает непрерывное образование и разложение метастабильного поверхностного карбида. После разложения атомы углерода попадают внутрь металлических наночастиц, перемещаясь путем диффузии к противоположной (тыльной) поверхности. Затем происходит осаждение и формирование углеродных нанотрубок. Этот процесс был продемонстрирован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с временным разрешением *in situ*.

Основные кинетические параметры, участвующие в процессе роста УНТ, были определены путем нелинейной регрессии кривых эволюции массы углерода в каждом эксперименте с использованием кинетической модели, выраженной в уравнении (1.10)

$$m_c = j_{c0} \cdot \left(a_s \cdot t^n + \frac{(1-a_s)}{p_G} \cdot (1 - \exp(-p_G \cdot t^n)) \right) \quad (1.19)$$

В этом уравнении J_{C0} обозначает внутреннюю скорость роста углерода катализатора (гХ/гкат·мин) при заданных рабочих условиях, p_G представляет собой сумму кинетических параметров дезактивации и регенерации, $p_G = p_d + p_r$, соответственно, в единицах min^{-1} . Термин a_s соответствует остаточной активности катализатора, определяемой как: $a_s = p_r / (p_d + p_r)$; и n является параметром мощности, который позволяет моделировать влияние диффузии углерода в оцениваемом диапазоне температур.

Эти кинетические параметры изменяются как в зависимости от температуры реакции, так и от состава исходного газа, используемого в каждом

эксперименте, и их зависимость от концентраций CH_4 и H_2 выражается в виде степенной функции

$$j_{\text{C0}} = k_c \cdot P_{\text{CH}_4}^{c_1} \cdot P_{\text{H}_2}^{c_2}, p_d = k_d \cdot P_{\text{CH}_4}^{d_1} \cdot P_{\text{H}_2}^{d_2}, p_r = k_r \cdot P_{\text{CH}_4}^{r_1} \cdot P_{\text{H}_2}^{r_2} \quad (1.20)$$

где k_c , k_d и k_r - собственные кинетические константы, определяемые по уравнению Аррениуса в зависимости от температуры реакции, c , d и r - соответствующие кинетические порядки по отношению к CH_4 и H_2 . Эти параметры были оценены с помощью нелинейной регрессии с несколькими переменными методом наименьших квадратов.

В работе [151] рассмотрен механизм роста УНТ - VLS (vapor-liquid-solid). В данной модели жидкая частица катализатора играет следующие роли: как катализатор для разложения или восстановления углеродного сырья (например, CO , CO_2 , CH_4 или спиртов), как растворитель для атомов углерода, которые высвобождаются из исходного сырья, и в качестве матрицы для зарождения и роста УНТ. Процесс схематично представлен на рисунке 1.18.

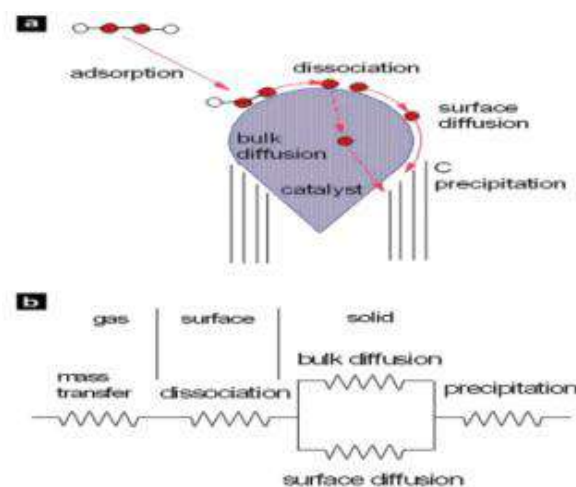


Рисунок 1.18 – (а) Схема процесса роста УНТ,
(б) схема возможных процессов ограничения скорости

Согласно модели роста VLS, углеродное сырье сначала находится в паровой фазе, а затем растворяется в металлическом катализаторе с образованием жидких частиц карбида металла. Когда эта частица насыщается углеродом, начинают расти твердофазные УНТ. Обычно предполагается, что лимитирующей стадией пиролиза является адсорбция метана на активных центрах катализатора. Однако

скорость роста УНТ в CVD может быть ограничена диффузией и массопереносом в газовой фазе, поверхностными реакциями на катализаторе и т. д.

1.6. Математическое моделирование реакторов синтеза УНТ

В настоящее время для синтеза УНТ используются три вида реакторов: с неподвижным, движущимся или псевдоожиженным слоем катализатора (рисунок 1.19).

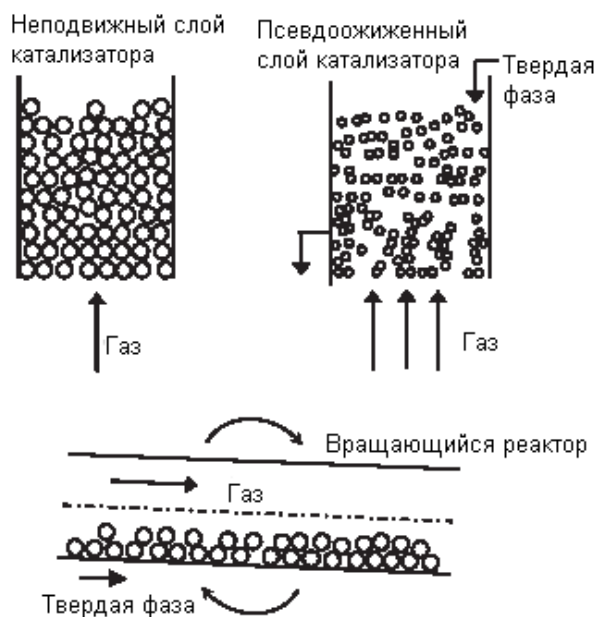


Рисунок 1.19- Основные виды организации взаимодействия сплошной и твердой фазы при синтезе УНТ

В промышленном масштабе УНТ синтезируют в основном в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора. В данном реакторе субстрат с катализатором поддерживается в псевдоожиженном состоянии газом-носителем (азот, аргон и т.д.) и смесью газа-носителя и углеводорода (метан, ацетилен, пропилен и т.д.). В качестве субстрата используют оксиды алюминия, кремния, магния, сажу, активную фазу составляют чаще всего железо, никель, кобальт или их смеси. Синтез УНТ в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора включает следующие стадии [152]:

- 1) Углеводород перемещается из фазы пузырьков в фазу эмульсии.

- 2) Из фазы эмульсии углеводород перемещается на внешнюю поверхность субстрата.
- 3) Диффузия углеводорода через поры субстрата к поверхности катализатора (его активной фазы).
- 4) Адсорбция углеводорода на поверхности активной фазы катализатора.
- 5) Реакция на поверхности активной фазы катализатора с образованием молекул углерода.
- 6) Диффузия молекул углерода в толще катализатора.
- 7) Зарождение УНТ.
- 8) Рост УНТ.
- 9) Десорбция водорода и других газообразных продуктов.
- 10) Диффузия газообразных продуктов с поверхности катализатора к внешней поверхности субстрата.
- 11) Перемещение газообразных продуктов с поверхности субстрата в фазу эмульсии.

В малом количестве литературных источников сообщается о получении УНТ с большим выходом, используя реактор с псевдоожиженным слоем катализатора. В работе [153] выход УНТ составил 21 г/гКт. Синтез проводили при температуре 823°С в течение 1 ч, на катализаторе Co-Fe-Mo/Al₂O₃ (доля активной фазы 70%, Co:Fe=1:1), источником углерода служил сжиженный нефтяной газ. Средний диаметр УНТ составил 10 нм. В большинстве работ по данной тематике выход УНТ не превышает 5 г/гКт. В работе [154] получены МНТ максимальным выходом 4,8 г/гКт (диаметр 10-15 нм, присутствуют также цепочкообразные УНВ). Условия синтеза: катализатор Fe/Al₂O₃, приготовлен методом сжигания; температура пиролиза 800°С, расход газа 8 л/гКт·ч. В работе [155] максимальный выход УНТ составил 0,8 г/гКт. Пиролиз проводили при температуре 600°С в течение 30 мин на катализаторе FeCo/Al₂O₃, приготовленном методом импрегнации, в качестве углеродного прекурсора использовали этанол.

Реактор с псевдоожиженным слоем (РПС) катализатора характеризуется отличными тепло- и массообменными свойствами, хорошим перемешиванием

реагентов. Главным его недостатком является разное время пребывания частиц катализатора в реакционной зоне, что ведет к синтезу неомогенных УНТ. Кроме того, в РПС присутствует ограничение минимального и максимального расхода газа для поддержания заданной высоты псевдоожиженного слоя и избежания уноса частиц катализатора.

В работе [156] предложена конструкция периодического вращающегося трубчатого реактора каталитического пиролиза метана (ВТР) и проведено сравнение ВТР и реактора с псевдоожиженным слоем катализатора (РПС). В качестве катализатора использовали $\text{NiCu/Al}_2\text{O}_3$ (5 г). ВТР представляет собой трубчатый реактор, вращающийся вокруг своей горизонтальной оси, диаметр и длина равны 0,065 и 0,80 м соответственно. Скорость вращения может варьироваться от 1 до 20 об/мин. РПС – трубчатый реактор аналогичного диаметра и длины, внутри имеет перфорированную перегородку с размером отверстий 3 мм. Оба реактора работали при температуре 700°C. В случае обоих реакторов катализатор помещали в реактор и восстанавливали его в токе водорода в течение 3 ч при 550°C. Пиролиз проводили в токе чистого метана при температурах 650-725°C в течение 7 ч. В случае ВТР катализатор проявил большую активность: концентрация водорода в отходящих газа составила 79% по сравнению с 67% в РПС, отношение скорости реакции через 5 ч пиролиза к начальной скорости реакции для ВТР составила 0,91, для РПС – 0,62, т.е. в ВТР катализатор практически не дезактивируется. Выход УНТ в ВТР – 29 г/гКт, в РПС – 17,6 г/гКт. В дальнейшем авторы работы исследовали активность четырех катализаторов в разработанном ими ВТР [157]. Составы катализаторов и выходы УНТ и водорода приведены в таблице 1.7. В случае никелевых катализаторов получены УНВ структуры «рыбья кость» (средний диаметр 20 нм), в случае железных катализаторов – МНТ и УНВ цепочкообразной структуры (средний диаметр 40 нм).

Таблица 1.7 – Составы катализаторов и выходы продуктов пиролиза

Катализатор	Мольный состав	Температура пиролиза, °C	Выход водорода, м ³ /гКт·ч	Содержание водорода в газовой смеси на выходе, %	Выход углеродного продукта, г/гКт
Ni:Al ₂ O ₃	67:33	700	12,2	69	9,8
Ni:Cu:MgO	78:6:16	700	14,4	76	11,5
Fe:Al ₂ O ₃	50:50	800	2,3	80	1,8
Fe:Mo:MgO	50:5:45	800	1,5	58	1,2

Бельгийскими учеными из Университета Льежа разработана установка для непрерывного синтеза УНТ каталитическим пиролизом метана (рисунок 1.20) [158]. Установка содержит наклонный вращающийся трубчатый реактор диаметром 0,05 м и полезной длиной 0,5 м, системы непрерывной подачи катализатора и газов и непрерывного сбора газообразный и твердых продуктов.

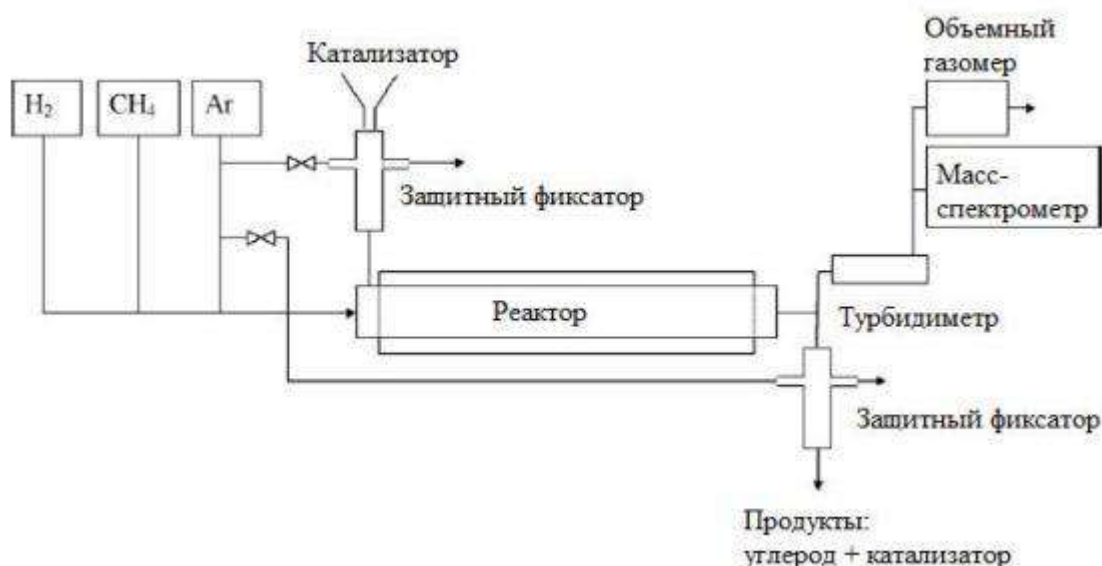


Рисунок 1.20 – Схема установки для непрерывного синтеза УНТ

Угол наклона и скорость вращения реактора определяют время пребывания катализатора в зоне реакции. Время пребывания катализатора должно быть

подобрано в зависимости от скорости дезактивации катализатора так, чтобы оптимально использовать весь объем реактора (если время пребывания слишком велико, катализатор полностью дезактивируется, метан более не реагирует и на выходе реактора выход УНТ будет очень мал). Кроме того, время пребывания прямо пропорционально выходу УНТ P и обратно пропорционально производительности реактора по УНТ M_C согласно соотношениям:

$$P = rM_C t_{sm}, \quad (1.20)$$

где r – удельная скорость реакции, кмоль/кг·с; M_C – молярная масса углерода (12 кг/кмоль); t_{sm} – среднее время пребывания в активной зоне реактора, с.

$$\dot{M}_C = \frac{V_r \Phi \rho_p}{t_{sm}}, \quad (1.21)$$

где Φ – степень заполнения реактора (равна 0,17); ρ_p – удельная масса полученных УНТ на выходе реактора (равна 35 кг/м³); V_r – объем активной зоны реактора.

При температуре выше 1000°C происходит некаталитическое разложение метана с образованием сажи, поэтому авторами работы был разработан аппарат на основе турбодиметрии для контроля присутствия сажи в газообразных продуктах пиролиза. Пиролиз проводили при температурах 925, 975 и 1000°C на катализаторе NiMo/MgO, приготовленном методом импрегнации. Полученные УНТ имеют диаметр 5 – 20 нм, удельная площадь поверхности 300 м²/г.

Математическая модель синтеза УНТ в непрерывном наклонном вращающемся реакторе включает массовые балансы по метану, суммарному газовому потоку и углероду (УНТ):

$$\frac{P_n}{RT_n} \frac{dF'_{CH_4}}{dz} = -r \frac{\dot{m}_S}{u_S} \quad (1.22)$$

$$\frac{P_n}{RT_n} \frac{dF'}{dz} = -r \frac{\dot{m}_S}{u_S} \quad (1.23)$$

$$\frac{d\dot{m}_C}{dz} = M_C r \frac{\dot{m}_S}{u_S} \quad (1.24)$$

где z – осевая переменная; F' и F'_{CH_4} – объемный расход в нормальных условиях суммарного газового потока и метана соответственно, м³/с; $\dot{m}_C$ – производительность реактора по углероду, кг/с; u_S – скорость катализатора, м/с; $\dot{m}_S$ – расход катализатора, кг/с; r – удельная скорость реакции, кмоль/кг·с.

Удельная скорость реакции определяется по соотношению

$$r = (1 + fP_{H_2}) \frac{k_1 P_{CH_4}}{(1 + (k_1/k_2)P_{CH_4})^2}, \quad (1.25)$$

где f – эмпирический коэффициент, учитывающий влияние водорода; k_1 k_2 – константы скоростей элементарных стадий реакции; P_{CH_4} , P_{H_2} – парциальное давление метана и водорода, атм.

Модель основана на следующих допущениях: поршневой режим движения для газообразных и твердых веществ, отсутствие внешних и внутренних диффузионных ограничений.

В работе [159] разработана математическая модель наклонного вращающегося трубчатого реактора, учитывающая теплообмен. Реактор аналогичен аппарату, описанному в работе [158]. УНТ получали пиролизом этилена, разбавленного азотом и/или водородом, при температуре 700°C на катализаторе Fe-Co/Al₂O₃.

Математическая модель содержит уравнение теплового баланса и три уравнения массовых балансов: по потоку этилена, по суммарному газовому потоку и по УНТ.

$$\frac{d\bar{T}}{dz} = \frac{\frac{-12hPL}{\dot{m}_s}(\bar{T} - \frac{T_w}{T_{ref}}) + \frac{\Delta H}{T_{ref}} \frac{d\bar{F}_{C_2H_4}}{dz} - (c_{p,C_2H_4} \frac{d\bar{F}_{C_2H_4}}{dz} + c_{p,H_2} \frac{d\bar{F}_{H_2}}{dz} + c_{p,C} \frac{d\bar{\dot{m}}_C}{dz})(\bar{T} - 1)}{(c_{p,C_2H_4} \bar{F}_{C_2H_4} + c_{p,H_2} \bar{F}_{H_2} + c_{p,C} \bar{\dot{m}}_C + c_{p,N_2} \bar{F}_{N_2})} \quad (1.26)$$

$$\frac{d\bar{F}_{C_2H_4}}{dz} = -\tau \bar{r} \quad (1.27)$$

$$\frac{d\bar{F}}{dz} = \tau \bar{r}, \quad (1.28)$$

$$\frac{d\bar{\dot{m}}_C}{dz} = 2\tau \bar{r}, \quad (1.29)$$

где $\bar{T}$ – безразмерная температура, $\bar{T} = T/T_{ref}$; h – общий коэффициент теплообмена, кДж/м²·с·К; P – периметр реактора, м; L – длина реактора, м; $\dot{m}_s$ – массовый расход катализатора, кг/с; T_w – температура реакционной зоны, К; T_{ref} – эталонная температура, выбранная равной 900 К; ΔH – энтальпия реакции,

кДж/моль; $\overline{dF_{C_2H_4}}$, $\overline{dF_{H_2}}$, $\overline{dF}$, $\overline{dF_{N_2}}$ - безразмерный расход этилена, водорода и суммарного газового потока соответственно; c_{p,C_2H_4} , c_{p,H_2} , c_{p,N_2} , $c_{p,C}$ - удельная теплоемкость этилена, водорода, азота, углерода, кДж/кмоль·К; $\overline{d\dot{m}_C}$ - безразмерный выход УНТ, г/гКт; $\bar{z}$ - безразмерная координата по длине реактора; τ - безразмерное время пребывания твердой фазы; $\bar{r}$ - безразмерная удельная скорость реакции, определяемая по соотношению:

$$\bar{r} = \bar{m} \frac{1}{r_m} \frac{A \exp\left(-\frac{(E_a + \Delta H_a^0)}{RT}\right) \frac{\overline{F}_{C_2H_4}}{\overline{F}}}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \frac{\overline{F}_{C_2H_4}}{\overline{F}}}, \quad (1.30)$$

где $\bar{m}$ - безразмерная активная масса катализатора; r_m - эталонная скорость реакции, соответствующая парциальному давлению углеводорода 1 атм при эталонной температуре 900 К; A - предэкспоненциальный множитель; ΔH_a^0 - стандартная энтальпия адсорбции этилена, кДж/кмоль; ΔS_a^0 - стандартная энтропия адсорбции этилена, кДж/кмоль·К.

Авторы работы провели моделирование режимов работы реактора: 1) изотермический при 650°C, 2) изотермический при 700°C, 3) адиабатический, 4) реактор, обменивающийся энергией с окружающей средой. При температуре выше 700°C происходит некаталитическое разложение этилена с отложением сажи на стенках реактора, что значительно ухудшает теплообмен через стенки реактора, и реактор фактически начинает работать в адиабатическом режиме. Моделирование показало, что наиболее оптимальным является четвертый режим при условии, что реактор разделен на 4 части, в каждой из которых поддерживается своя температура с учетом экзотермичности реакции пиролиза. При правильном подборе температур реакционных зон реактор будет работать как изотермический при 700°C, обеспечивая наибольший выход УНТ хорошего качества без образования сажи. Выход УНТ, экспериментально полученный авторами работы, составляет 9 – 9,5 г/гКт.

Авторы работы [90] разработали двухстадийный процесс синтеза УНТ и водорода каталитическим пиролизом полипропилена (ПП). 1 стадия включает гранулирование смеси ПП с цеолитом HZSM-5 (катализатор пиролиза ПП) в шнековом экструдере при 190°C и пиролиз гранулированной смеси в шнековом реакторе при 750°C с получением газовой смеси, состоящей из водорода, метана и углеводородов C₂-C₅. На второй стадии данная газовая смесь подвергается каталитическому пиролизу (в качестве катализатора использовали NiO, приготовленный золь-гель методом) в реакторе с движущимся слоем катализатора с получением МНТ. Пиролиз газовой смеси проводили при 500, 600, 700 и 800°C. Наибольший выход МНТ (34 г/100гПП) и водорода (80 л/100гПП) получен при 700°C. Синтезированные МНТ имеют внешний диаметр 15-25 нм, внутренний диаметр ~8 нм.

1.7. Постановка задачи исследования

Проанализировав доступные литературные источники в области свойств, возможных областей применения УНТ, УНВ, в области способов синтеза УНТ, кинетических закономерностей и механизмов синтеза, а также различных вариантов оформления процесса получения УНТ, можно сделать следующие выводы:

1) УНТ, обладающие поистине уникальной совокупностью физических свойств, могут быть использованы в различных областях промышленности. МНТ с большим числом слоев, не отличающиеся сверхвысоким качеством, на сегодняшний день реально могут быть использованы в производстве композиционных материалов, а также в качестве носителей катализаторов, в том числе катализаторов в топливных элементах. Производство композитов на основе УНТ изучено достаточно хорошо, и успешно перенесено на промышленный масштаб, в то время как использование МНТ в качестве носителя для платинового катализатора топливного элемента сейчас лишь активно изучается. По сравнению с турбостратным углеродом (сажей), используемым в промышленности сейчас,

УНТ обладают более высокой электропроводностью, а также химической и электрохимической стабильностью.

2) Наиболее популярным и востребованным является метод синтеза УНТ, УНВ каталитическим пиролизом углеводородного сырья. Он отличается низкой себестоимостью, т.к. проводится при атмосферном давлении и более низких температурах, чем дуговой или лазерный синтез, а также более простым аппаратным оформлением и легкостью осуществления. При каталитическом пиролизе отсутствуют выбросы углекислого газа, более того, данный метод позволяет получать второй целевой продукт – водород.

3) Очень важным является этап выбор катализатора для синтеза УНТ, УНВ и способ его приготовления, т.к. именно катализатор влияет на морфологию, кристалличность и распределение по диаметрам получаемого углеродного нанопродукта. Наиболее предпочтительными методами получения катализатора являются пропитка и сжигание. Активную фазу катализатора обычно составляют два или более металлов из списка: железо, кобальт, никель, молибден, марганец. В качестве носителя катализатора используют оксиды кремния, магния, алюминия и цеолиты.

4) Интересна роль водорода в ходе пиролиза при разбавлении им исходного углеродсодержащего газа. Чаще всего исследователи используют его в качестве газа-носителя с целью уменьшения концентрации углеродсодержащего газа в реакторе при том же времени пребывания. Выход УНТ при этом ожидаемо оказывается ниже, чем в случае пиролиза чистого углеродсодержащего газа. Тем не менее, автору удалось обнаружить ряд работ, в которых констатируется увеличение выхода УНТ и начальной скорости их роста при разбавлении углеродсодержащего газа водородом. Среди причин положительного воздействия водорода отмечают следующие: разложение неактивных карбидов металлов с образованием каталитически активных металлов, удаление аморфного углерода, препятствующего адсорбции и протеканию поверхностных реакций на металле, понижение энергии хемосорбции углеродсодержащего газа.

5) Для описания кинетических закономерностей синтеза УНТ большинством ученых используются эмпирические, феноменологические модели. Лишь некоторые исследователи, преимущественно российские, записывают кинетическую схему пиролиза, где расшифровывают его элементарные стадии. Отсутствуют кинетические схемы, описывающие положительное воздействие водорода на выход УНТ.

6) Синтез УНТ каталитическим пиролизом углеродсодержащих газов проводят в реакторах трех видов: с неподвижным, движущимся или псевдоожиженным слоем катализатора. Наиболее перспективными представляются реактора с движущимся слоем катализатора, т.к. они позволяют получить больший выход продукта и организовать пиролиз в непрерывном режиме. В литературе отсутствуют сведения об использовании трубчатого реактора шнекового типа (относящегося к реакторам с движущимся слоем катализатора) для синтеза УНТ. Отсутствуют математические модели и программные модули их расчета для шнековых реакторов.

7) Процесс каталитического пиролиза углеводородов позволяет получить одновременно два целевых продукта: УНТ и водород, поэтому является актуальной задачей разработки технологической схемы пиролиза с последующим выделением водорода из реакционной смеси газов.

Таким образом, целью диссертационной работы является математическое моделирование синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом метановодородных газовых смесей переменного состава, основанное на лабораторных экспериментальных исследованиях.

Для достижения цели работы поставлены следующие задачи:

1. Синтез катализаторов пиролиза состава $(\text{Fe}_x\text{Co}_{0.60-x}\text{Al}_{0.40})_2\text{O}_3$, выбор катализатора для дальнейших исследований.

2. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метана при варьировании температуры процесса.

3. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей переменного состава.
4. Микроскопический и статистический анализ полученных УНТ, УНВ.
5. Разработка математического описания синтеза УНТ на кинетической установке.
6. Построение кинетической схемы процесса пиролиза.
7. Разработка математического описания синтеза УНТ в шнековом реакторе непрерывного действия.
8. Оптимизация режима работы шнекового реактора непрерывного действия.
9. Разработка программного комплекса для математического моделирования и анализа кинетических закономерностей синтеза УНТ, УВ.
10. Разработка программного комплекса для математического моделирования и оптимизации режима работы шнекового реактора синтеза УНТ, УНВ непрерывного действия.
11. Разработка технологической схемы получения двух целевых продуктов: УНТ и водорода, включающей блок пиролиза и блок выделения продукционного водорода.
12. Изучение характеристик водородо-воздушного топливного элемента с использованием полученных УНТ в качестве носителя платинового катализатора.
13. Изучение свойств керамических композитов на основе оксидов алюминия и циркония, армированных УНТ, полученными в диссертационной работе.

Глава 2. Экспериментальные исследования

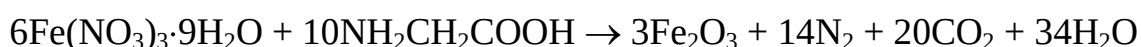
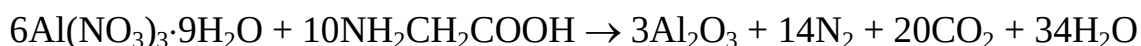
Экспериментальные исследования кинетических закономерностей синтеза УНТ проводились на кафедре химической технологии углеродных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева под руководством доцента, к.х.н. Ю.В. Гаврилова. Как показал обзор научной литературы, наибольшую эффективность в процессах пиролитического синтеза УНТ демонстрируют катализаторы на основе оксидов железа и кобальта. В данной главе описаны исследования по подбору соотношения железа и кобальта, составляющих активную фазу катализатора, а также исследования кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании температуры пиролиза и концентрации водорода в исходной газовой смеси.

2.1. Методика синтеза катализатора

В качестве катализатора взята оксидная система $(\text{Fe}_x\text{Co}_{0,60-x}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$, где $0 \leq x \leq 0,60$. Активную фазу катализатора составляют железо и кобальт, изначально находящиеся в виде оксидов. При контакте катализатора с газом – источником углерода (метан или метановодородная смесь) оксиды восстанавливаются, и металлы активной фазы переходят в наноразмерные металлические кластеры, на которых происходит рост УНТ.

Для приготовления катализатора использовался метод сжигания, основанный на сжигании смеси нитратов металлов в присутствии восстановителя – глицина. При получении катализатора в фарфоровой чаше смешивали расчетные количества $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, взвешенные с точностью до третьего знака, добавляли дистиллированную воду и нагревали до полного растворения компонентов. Раствор вносили в предварительно разогретую до $550 \pm 10^\circ\text{C}$ муфельную печь, выдерживали в течение 10 мин, измельчали стеклянной палочкой, затем выдерживали еще 10 мин. После этого катализатор охлаждали на воздухе и переносили в герметичную емкость.

При получении железо-кобальт-алюминиевых катализаторов протекают следующие химические реакции:



Каждый катализатор был получен в количестве 5 г.

2.2. Методика проведения эксперимента в горизонтальном кварцевом реакторе

При исследовании влияния состава активной фазы катализатора на выход УНТ синтез проводили в лабораторном горизонтальном кварцевом реакторе, схема реактора представлена на рисунке 2.1. Навеску катализатора (7) массой 0,1 г помещали в медную лодочку (6) и закрепляли в середине реактора. Реактор продували метаном при комнатной температуре в течение 20 мин, затем нагревали до 700°C со скоростью нагрева 5°C/мин. Синтез проводили в течение 3 ч в токе метана расходом 30 мл/мин, после чего реактор охлаждали в токе метана.

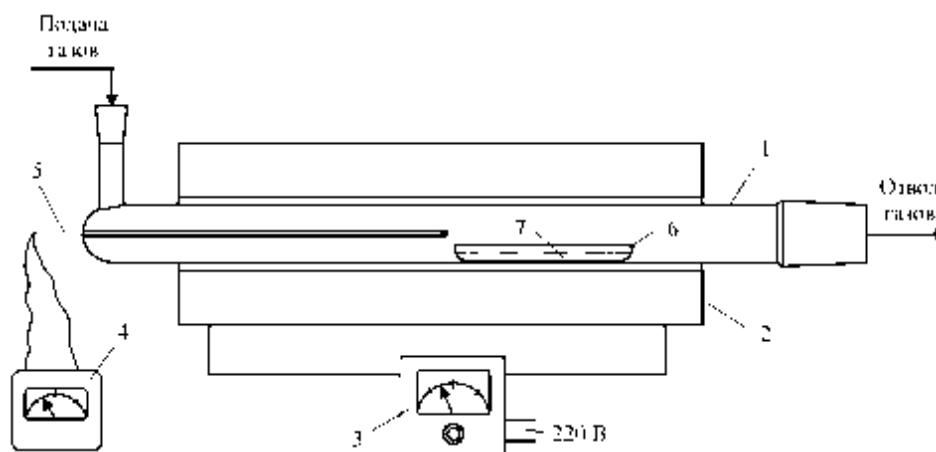
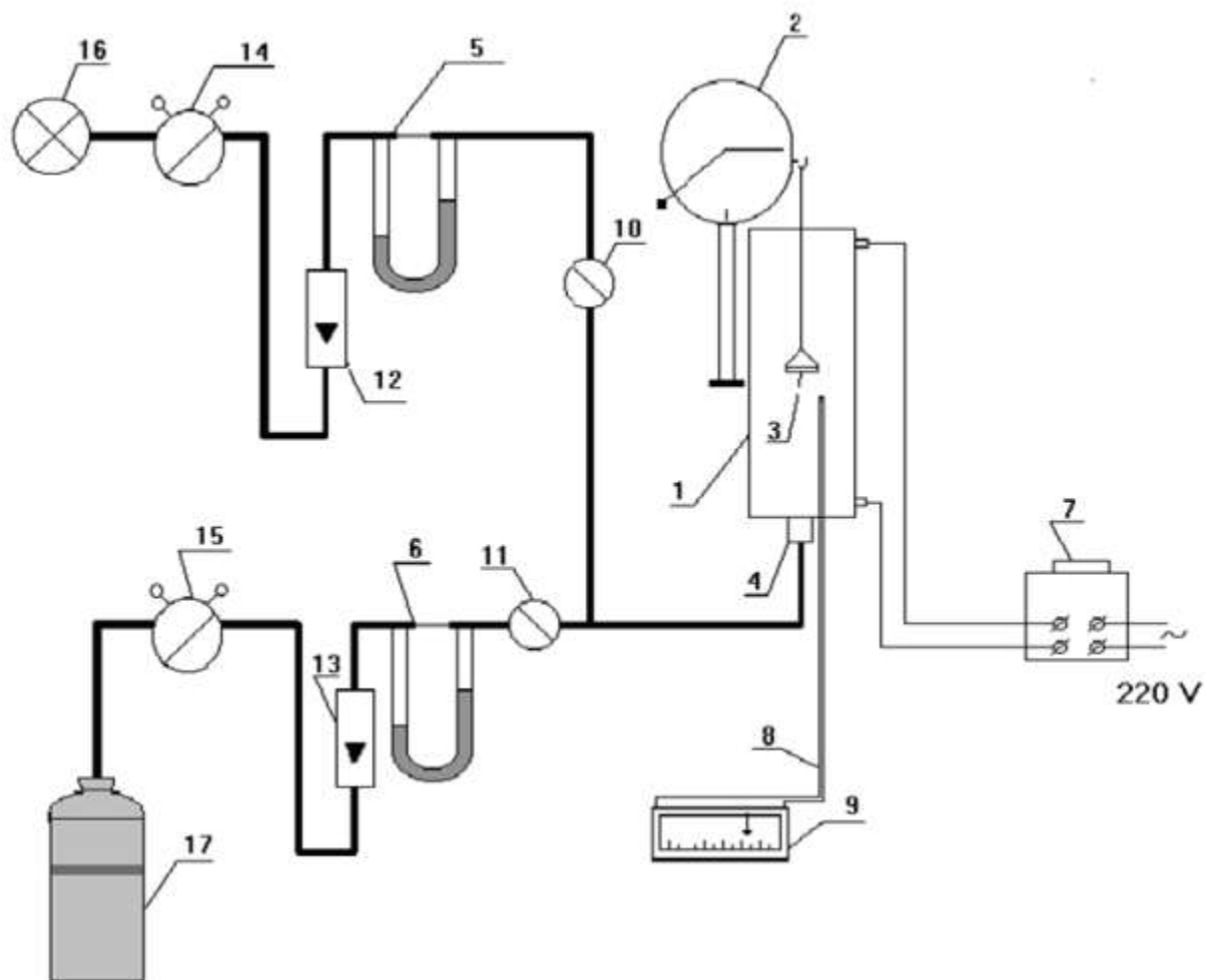


Рисунок 2.1 - Схема установки пиролиза метана с горизонтальным кварцевым реактором [160]:

1 – кварцевый реактор (внутренний диаметр 23 мм); 2 – печь с резистивным нагревом; 3 – ЛАТР (ТУ16-671.025.84); 4 – милливольтметр Ш 4500 (ГОСТ 9736-80); 5 – хромель-алюмелевая термопара; 6 – кварцевая лодочка; 7 – навеска катализатора

2.3. Методика проведения эксперимента на кинетической установке

Эксперименты по исследованию кинетических закономерностей синтеза УНТ проводили на лабораторной кинетической установке с вертикальным кварцевым реактором, схема которой представлена на рисунке 2.2.



- 1 – реактор; 2 – торсионные весы ВТ-500; 3 – контейнер из медной фольги (медь электротехническая, ГОСТ 859-78); 4 – штуцер для подвода газовой фазы; 5,6 – дифманометр; 7 – лабораторный автотрансформатор; 8 – хромель-алюмелевая термопара; 9 – милливольтметр; 10,11 – кран одноходовой; 12,13 – ротаметр РМ-0,25Г; 14,15 – редуктор с манометрами; 16,17 – источник газа

Рисунок 2.2 - Схема кинетической установки

Отмеряли навеску катализатора $5 \pm 0,2$ мг, помещали в медную лодочку (рис.2.2, позиция 3). Лодочку прикрепляли к нихромовой нити и размещали в верхней зоне кварцевого реактора (рис. 2.2, позиция 1). Диаметр реактора 3,4 см. В реакторе устанавливали суммарный расход газа требуемого состава, равный 450 мл/мин. Расход газа выбран, опираясь на предыдущие исследования [160], показавшие, что при расходе газа свыше 400 мл/мин процесс протекает в отсутствие внешнедиффузионных ограничений. Реактор продували в течение 15 мин, затем нагревали до требуемой температуры. При достижении требуемой температуры лодочку с катализатором опускали в центральную (горячую) зону реактора, конец нихромовой нити прикрепляли к рычагу торсионных весов (рис. 2.2, позиция 2). Показания торсионных весов фиксировали через равные промежутки времени в течение часа. Затем лодочку с катализатором и углеродным материалом снова поднимали в верхнюю зону реактора, реактор охлаждали в токе метана до температуры 300 °С. После этого лодочку с катализатором и углеродным материалом вынимали из реактора [160].

Расходы метана и водорода контролировали при помощи дифманометров (рис. 2.2, позиции 5,6). Зависимость объемного расхода газа (мл/мин) от перепада давления в капиллярах (мм водного столба), полученная в результате калибровки, описывается уравнением $Q = 0,0004 \cdot (\Delta P)^3 - 0,0905 \cdot (\Delta P)^2 + 10,822 \cdot \Delta P + 0,127$. Температуру регулировали с помощью милливольтметра, зависимость температуры (°С) от напряжения (мВ) имеет вид $T = 24,25 \cdot U$. Колебания температуры в ходе экспериментов не превышали 5 °С.

2.4. Синтез и исследование катализаторов пиролиза

Первая серия экспериментов была посвящена изучению влияния состава активной фазы катализатора на выход и качество УНТ [161,162]. Для этого по методике, описанной в разделе 2.1, было получено 5 катализаторов состава:

- 1) $(\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$;
- 2) $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$;
- 3) $(\text{Fe}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$;
- 4) $(\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,45}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$

5) $(\text{Co}_{0,60}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$.

На Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов катализатора. Рентгенограммы приведены в Приложении 1.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученные катализаторы имеют сложный состав. В них присутствуют оксиды металлов и шпинели с общей формулой $\text{Me}^1\text{Me}_2^2\text{O}_4$. Фазовый состав катализаторов приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Фазовый состав катализаторов

Катализатор	Фазовый состав
$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,4}$	$\text{Fe}_{21,33}\text{O}_{32}$, $\text{Fe}_{0,902}\text{O}$, $\text{Fe}_{0,888}\text{O}$
$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,45}(\text{Co}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,4}$	CoAl_2O_4 , $\text{Fe}_{1,966}\text{O}_{2,963}$
$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,3}(\text{Co}_2\text{O}_3)_{0,3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,4}$	CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 , CoCo_2O_4 , $(\text{Fe}_{0,868}\text{Al}_{0,132})(\text{Al}_{1,868}\text{Fe}_{0,132})\text{O}_4$
$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{Co}_2\text{O}_3)_{0,45}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,4}$	CoAl_2O_4 , $(\text{Fe}_{0,807}\text{Al}_{0,193})(\text{Al}_{1,807}\text{Fe}_{0,193})\text{O}_4$
$(\text{Co}_2\text{O}_3)_{0,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,4}$	Co_2AlO_4

Пиролиз метана на синтезированных катализаторах проводили по методике, описанной в разделе 2.2. Результаты представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Удельные выходы УНТ на катализаторах с различным составом активной фазы

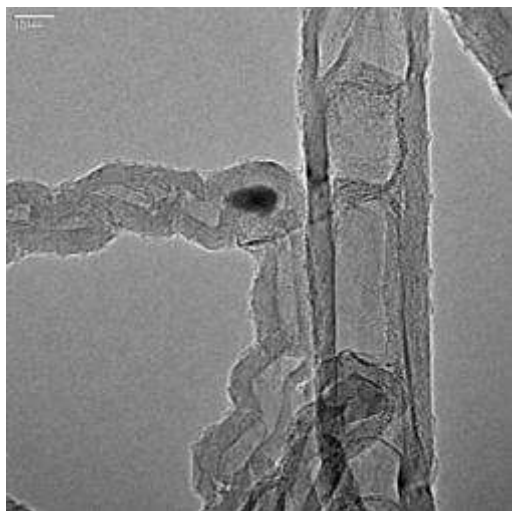
№ п/п	Состав катализатора	Выход УНТ, г/Г _{Кт}	Внешний диаметр УНТ, нм	Внутрен- ний диаметр УНТ, нм	Число слоев	Насып- ная плот- ность УНТ, г/см ³
1	$[\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$	22,4	10-20	2-10	15-20	0,040
2	$[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$	31	5-15	2-10	10-17	0,038
3	$[\text{Fe}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$	30,3	10-20	2-15	6-10	0,031
4	$[\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,45}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$	30	10-30	5-20	8-25	0,029
5	$[\text{Co}_{0,60}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$	28,13	10-35	5-15	15-30	0,027

Выборочные ПЭМ микрофотографии углеродного продукта приведены на рисунке 2.3, полные результаты ПЭМ микроскопии образцов УНТ – в Приложении 2. ПЭМ микрофотографии УНТ получены на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB Omega (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ в МГУ им. М.В. Ломоносова (образцы готовили нанесением 1-2 мкл водной дисперсии на покрытую формваром медную сетку ($d=3,05$ мм), которую затем сушили на воздухе) и на просвечивающем электронном микроскопе Leo Supra VP50 в университете Анри Пуанкаре (г. Нанси, Франция).

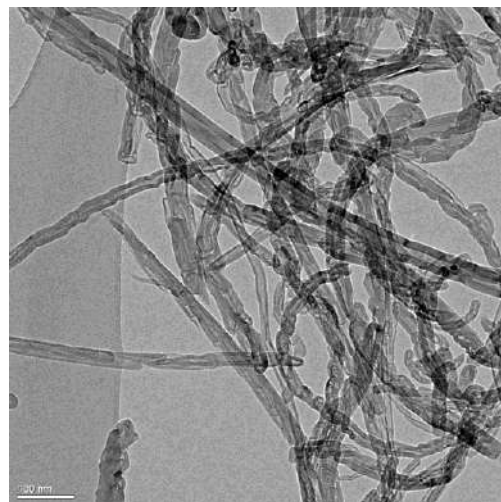
Из таблицы 2.2 видно, что выходы УНТ находились в пределах 22,4 – 31 г/гКт. Наибольший выход был получен на катализаторе $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$ и составил 31 г/гКт. Полученные УНТ имеют 10-17 слоев с внутренними перегородками. Внешний диаметр составляет 5-15 нм, внутренний диаметр 2-10 нм.

Близкий к максимальному выход УНТ был получен на катализаторе $(\text{Fe}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$ и составил 30,3 г/гКт. Продукт представляет собой УНВ бамбукообразной структуры, переходящее местами в МНТ с числом слоев от 6 до 10, с большим количеством дефектов. Во внутренних каналах присутствуют частицы катализатора, на стенках прослеживаются отложения аморфного углерода. Внешний диаметр УНВ составляет 10-20 нм.

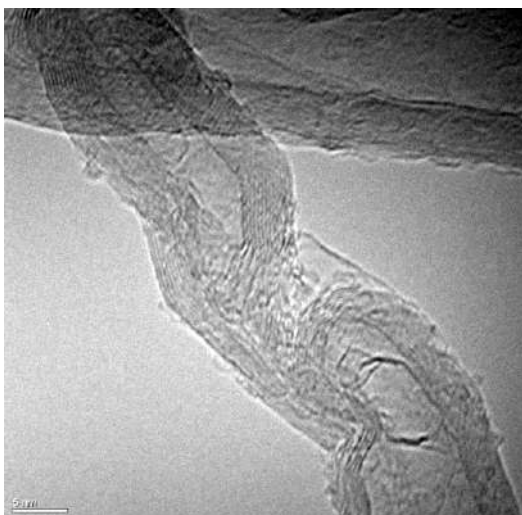
1



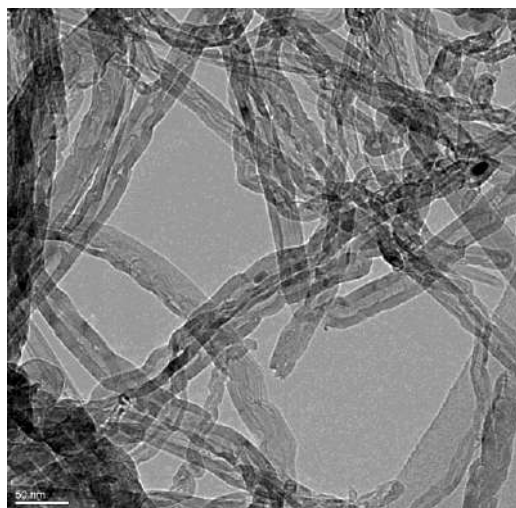
2



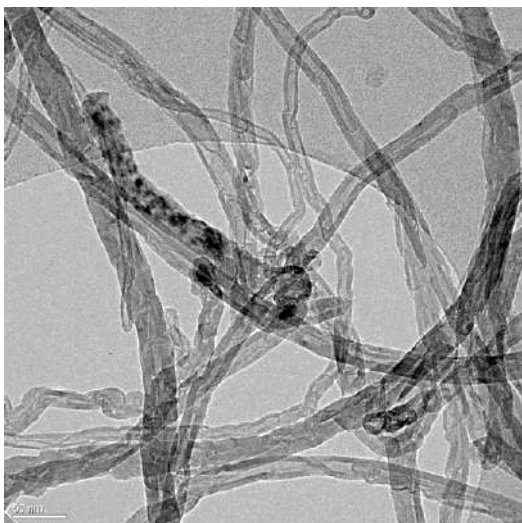
3



4



5



1- $(\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$ 2- $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$ 3- $(\text{Fe}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$
 4- $(\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,45}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$ 5- $(\text{Co}_{0,60}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$

Рисунок 2.3 – ПЭМ микрофотографии углеродного продукта

Наименьший выход продукта, полученный на катализаторе $(\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$, составил 22,4 г/гКт. Продукт представляет собой углеродные УНВ бамбукообразной структуры с небольшим количеством дефектов. Внутренние слои смыкаются на расстоянии примерно 20-25 нм, дальнейший рост УНВ происходит в виде отростков. Число слоев в УНВ колеблется от 15 до 20, внешний диаметр составляет 10-20 нм, внутренний диаметр 2-10 нм.

Таким образом, наилучшим из пяти синтезированных катализаторов является $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$, поскольку он обеспечивает наибольший выход продукта и УНТ, полученные на нем, имеют наименьший внешний диаметр.

Поэтому для дальнейших исследований в качестве катализатора с 60% активной фазы был взят именно этот катализатор.

2.5. Исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании температуры процесса

Вторая серия экспериментов посвящена изучению кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании температуры пиролиза на катализаторе с 60% активной фазы. Данная серия экспериментов и последующие были проведены по методике, описанной в разделе 2.3. Исследование влияния температуры проводили в диапазоне температур 700 – 800°C (шаг по температуре 25°C), навеска катализатора составляла 5 мг. Кинетические кривые, усредненные по трем экспериментам, приведены на рисунке 2.4. Данные по массе УНТ, снятые непосредственно в экспериментах, приведены в Приложении 3.

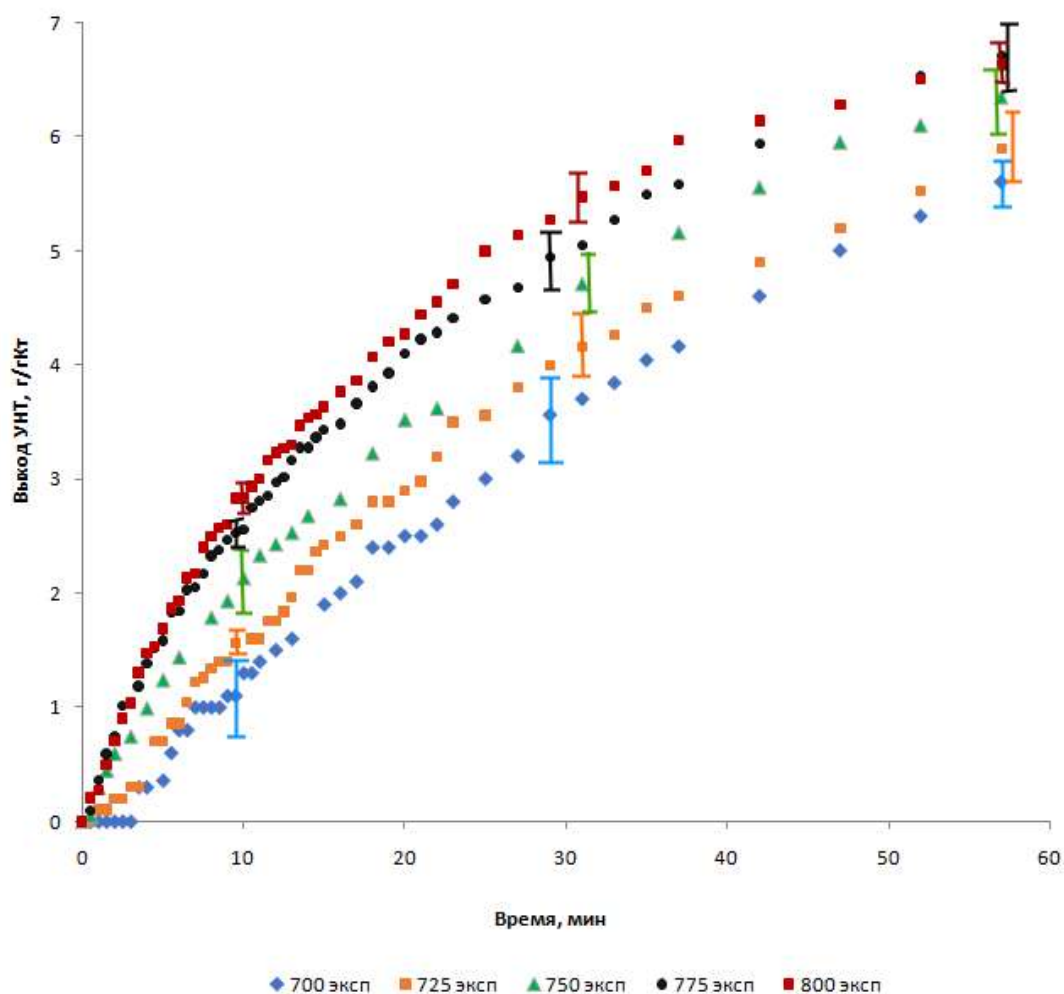


Рисунок 2.4- Кинетические кривые синтеза УНТ на катализаторе $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$ при различных температурах пиролиза

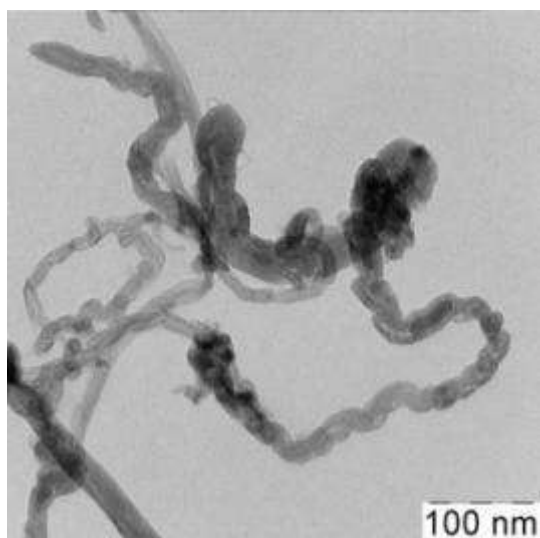
Из рисунка 2.4 видно, что выход УНТ и начальная скорость их роста увеличиваются по мере увеличения температуры синтеза. У каждой кривой можно заметить тенденцию к затуханию процесса, но отследить время окончания синтеза (порядка 5 ч) не удалось из-за конструкционных особенностей кинетической установки. У каждой кривой есть индукционный период – время образования активных центров катализатора. С увеличением температуры индукционный период сокращается, т.е. активные центры катализатора образуются быстрее.

В таблице 2.3 приведены средние длины УНТ, полученные по результатам статистического анализа микрофотографий. На рисунке 2.5 приведены микрофотографии УНТ, полученных в ходе второй серии экспериментов, и гистограммы распределения УНТ по внешним диаметрам для каждой температуры. Наименьший разброс по диаметрам (10-20 нм) получен при 775°C; в целом, при повышении температуры разброс по диаметрам уменьшается.

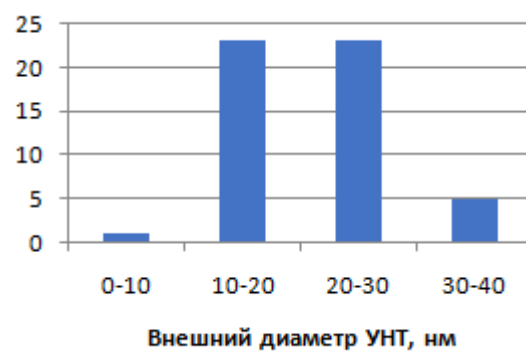
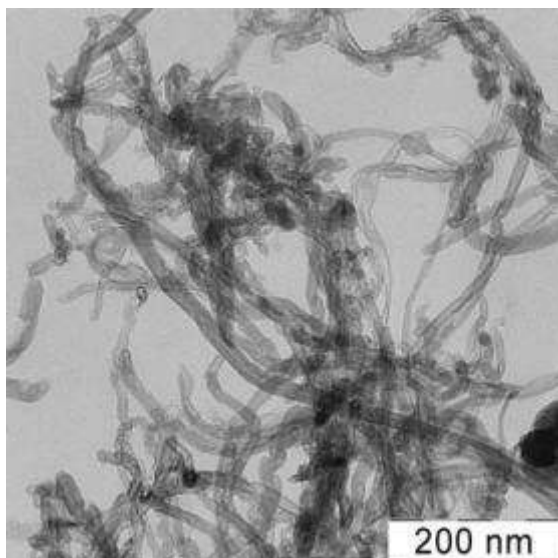
Таблица 2.3 – Средняя длина УНТ (обработка микрофотографий, 60 измерений)

Температура пиролиза, °C	Средняя длина УНТ, мкм
700	1,29
725	1,30
750	1,59
775	0,71

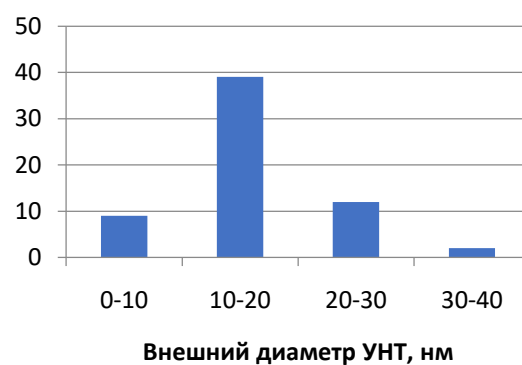
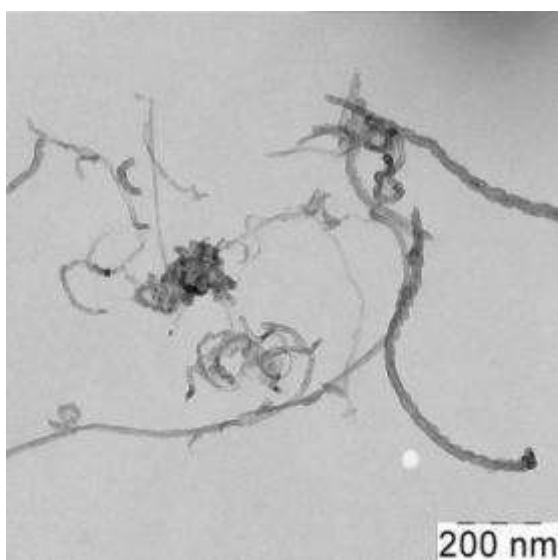
1.



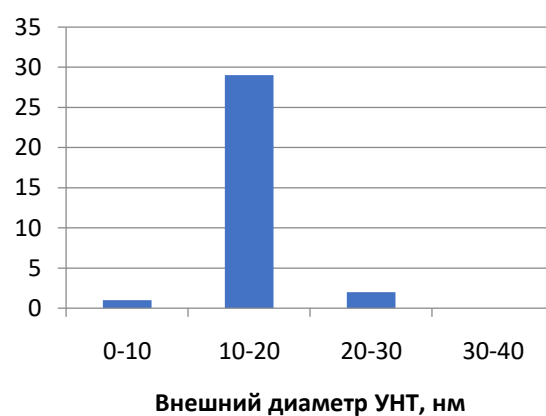
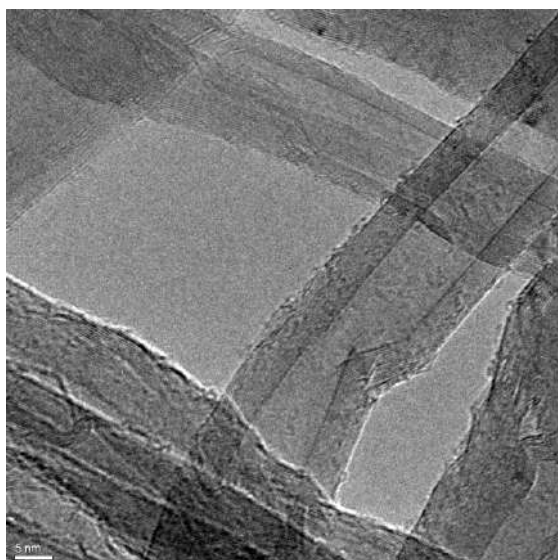
2.



3.



4.



1 – 700°C 2 – 725°C 3 – 750°C 4 – 775°C

Рисунок 2.5 – Микрофотографии углеродного продукта, полученного в ходе второй серии экспериментов (изучение влияния температуры)

2.6. Исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании количества активной фазы катализатора

Третья серия экспериментов посвящена изучению влияния количества активной фазы (оксидов железа и кобальта) катализатора на синтез УНТ. Для этого было дополнительно изготовлено 2 катализатора по методике, описанной в разделе 2.1:

- 1) с содержанием активной фазы 45% $[\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,09}\text{Al}_{0,55}]_2\text{O}_3$;
- 2) с содержанием активной фазы 30% $[\text{Fe}_{0,24}\text{Co}_{0,06}\text{Al}_{0,70}]_2\text{O}_3$.

Температура начала синтеза на катализаторе $[\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,09}\text{Al}_{0,55}]_2\text{O}_3$ составила 775°C . На рисунке 2.6 приведены кинетические кривые роста УНТ, полученные на катализаторах $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$ (60% активной фазы) и $[\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,09}\text{Al}_{0,55}]_2\text{O}_3$ (45% активной фазы) при температуре 775°C . На катализаторе с 45% активной фазы образование активных центров происходит медленнее, о чем свидетельствует более длинный индукционный период, и скорость роста УНТ меньше по сравнению с катализатором с 60 % активной фазы.

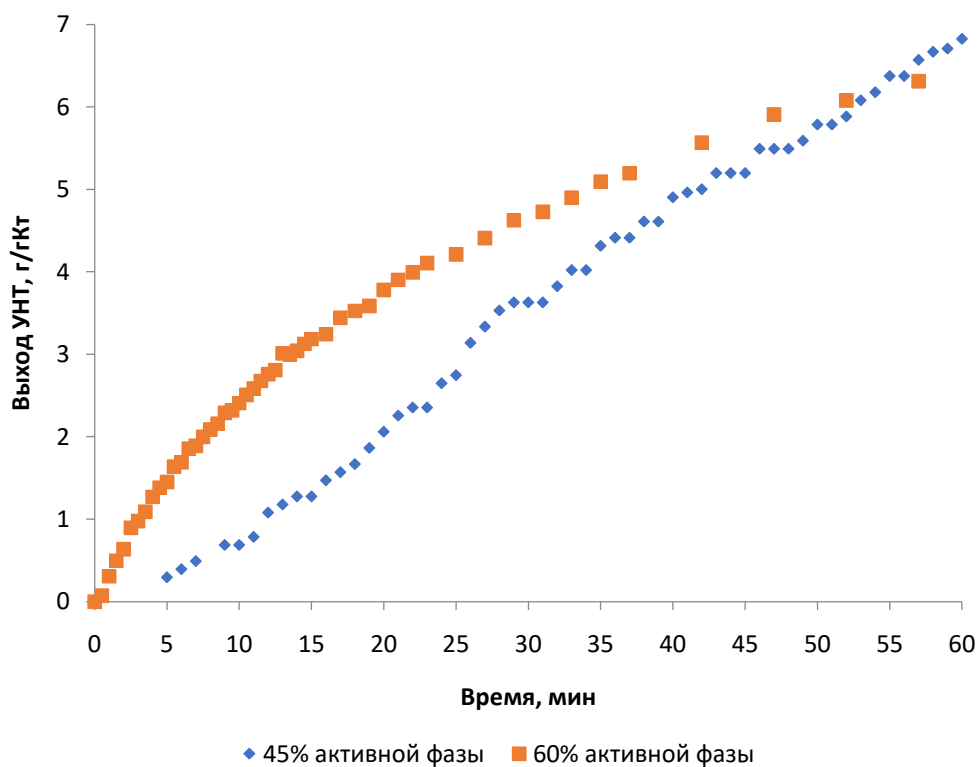


Рисунок 2.6 – Кинетические кривые синтеза УНТ на катализаторах с 45 и 60% активной фазы при температуре 775°C

На рисунках 2.7 и 2.8 приведены микрофотография продукта, полученного на катализаторе с 45% активной фазы, и гистограмма распределения УНТ по радиусам, соответственно. Продукт представляет собой смесь УНТ и УНВ бамбукообразной формы. Внешний диаметр колеблется в пределах от 10 до 40 нм, преобладающий диаметр – 20-30 нм (~50% случаев).

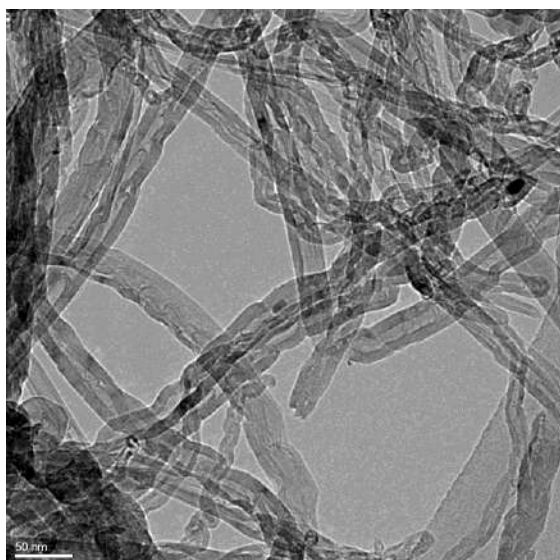


Рисунок 2.7 – Микрофотография УНТ, полученных на катализаторе с 45% активной фазы

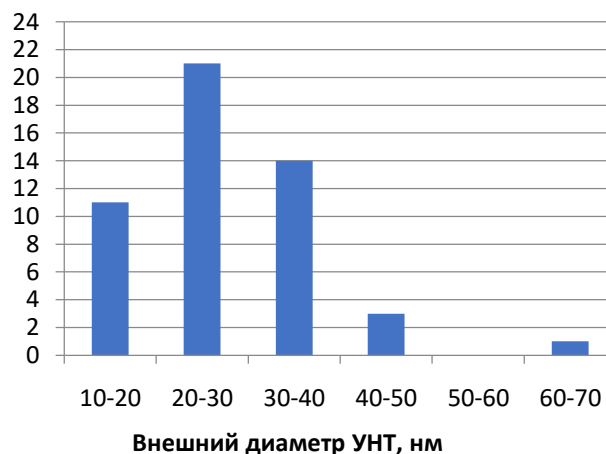


Рисунок 2.8 – Гистограмма распределения УНТ по диаметрам (50 измерений)

На катализаторе с 30% активной фазы ($[\text{Fe}_{0,24}\text{Co}_{0,06}\text{Al}_{0,70}]_2\text{O}_3$) пиролиз начинается лишь при температуре 850°C . Для увеличения чувствительности измерений взяли навеску катализатора равную 20 мг. Кинетическая кривая роста УНТ на катализаторе с 30% активной фазы представлена на рисунке 2.9. Из рисунка 2.9 видно, что выход углерода через 60 минут синтеза составил лишь 1,55 г/гКт, дезактивация катализатора начала сказываться уже через 10 минут проведения процесса. Таким образом, синтез УНТ на катализаторе с 30% активной фазы характеризуется низкой начальной скоростью процесса, низким выходом продукта.

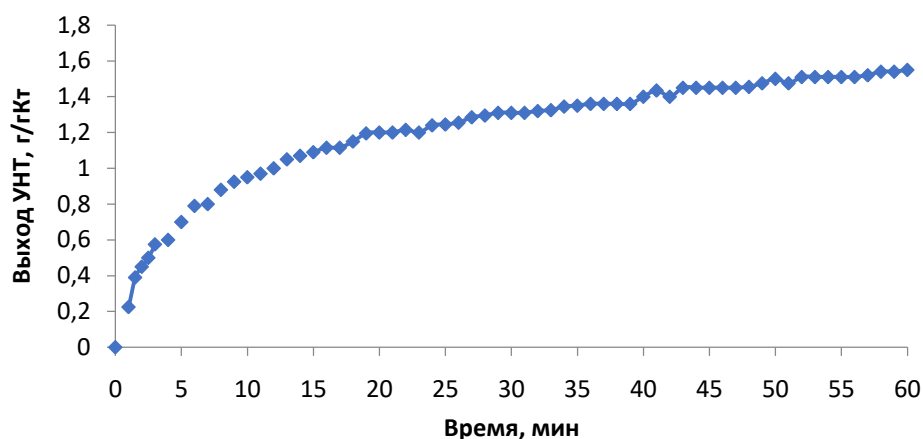


Рисунок 2.9 – Кинетическая кривая синтеза УНТ на катализаторе $[\text{Fe}_{0,24}\text{Co}_{0,06}\text{Al}_{0,70}]_2\text{O}_3$ при 850°C

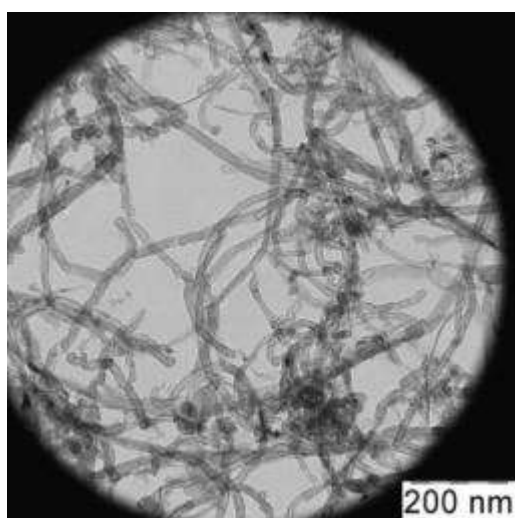


Рисунок 2.10 – Микрофотография УНТ, полученных на катализаторе с 30% активной фазы

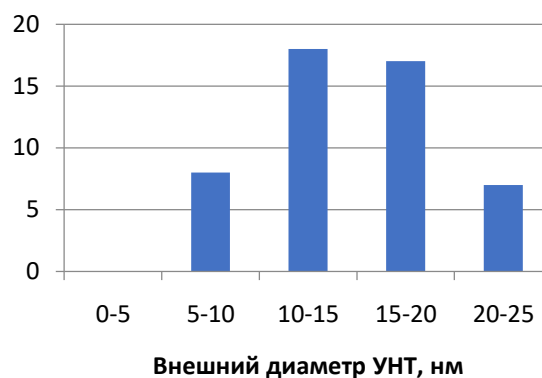


Рисунок 2.11 – Гистограмма распределения УНТ по диаметрам (50 измерений)

2.7. Исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании состава исходной газовой смеси

В четвертой серии экспериментов исходный газ – метан – был разбавлен водородом. Содержание водорода в смеси составляло 5, 20, 40 и 60% об., катализатор $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$, температура 700°C . На рисунке 2.12 представлена зависимость выхода УНТ через 60 минут проведения эксперимента от содержания водорода в смеси. Зависимость является экстремальной, с наибольшим выходом продукта при 40%-ном содержании водорода в смеси

(18,5 г/гКт, что почти в 3 раза больше, чем при пиролизе чистого метана). В данной серии эксперименты являлись, по сути, двухфакторными, поскольку одновременно менялось как содержание водорода, так и содержание метана в газовой смеси. Как известно из литературы [118,122], водород препятствует зауглероживанию катализатора, унося аморфный углерод с поверхности активных центров катализатора. При увеличении содержания водорода до определенного уровня (в данном случае 40%) эффект воздействия водорода преобладает над эффектом снижения количества непосредственного источника углерода – метана. При дальнейшем увеличении содержания водорода ситуация меняется, и выход УНТ резко уменьшается.

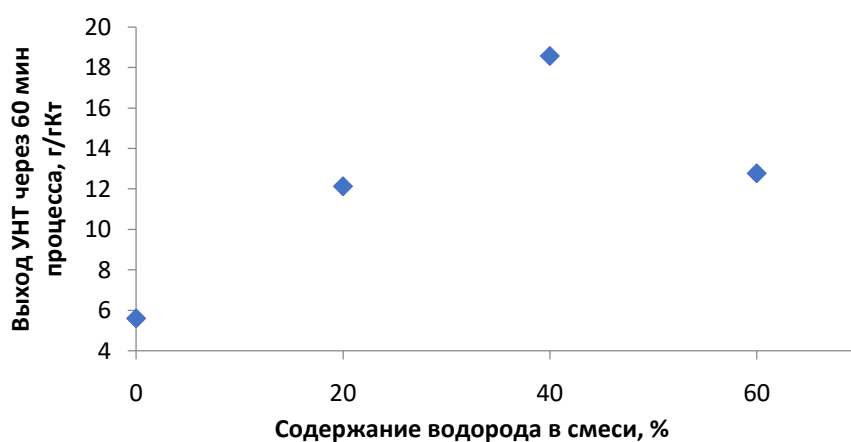


Рисунок 2.12 - Зависимость выхода продукта через 60 минут проведения процесса от содержания водорода в исходной газовой смеси

В таблице 2.4 приведены средние длины УНТ, полученные по результатам статистического анализа микрофотографий. Кинетические кривые роста УНТ при разбавлении метана водородом приведены на рисунке 2.13, микрофотографии продукта и гистограммы распределения УНТ по диаметру – на рисунке 2.14. При разбавлении метана водородом резко сокращается индукционный период и увеличивается начальная скорость пиролиза. Кроме того, можно определенно сказать, что амортизация катализатора происходит гораздо медленнее, чем при пиролизе чистого метана. Внешний диаметр УНТ составляет 10-25 нм, получаемый углеродный продукт представляет собой преимущественно МНТ с небольшой примесью УНВ бамбукообразного типа.

Таблица 2.4 – Средняя длина УНТ при варьировании состава исходной газовой атмосферы, 700°С (обработка микрофотографий, 60 измерений)

Доля водорода в исходной газовой атмосфере, %	Средняя длина УНТ, мкм
0	1,29
20	0,97
40	1,32
60	0,83

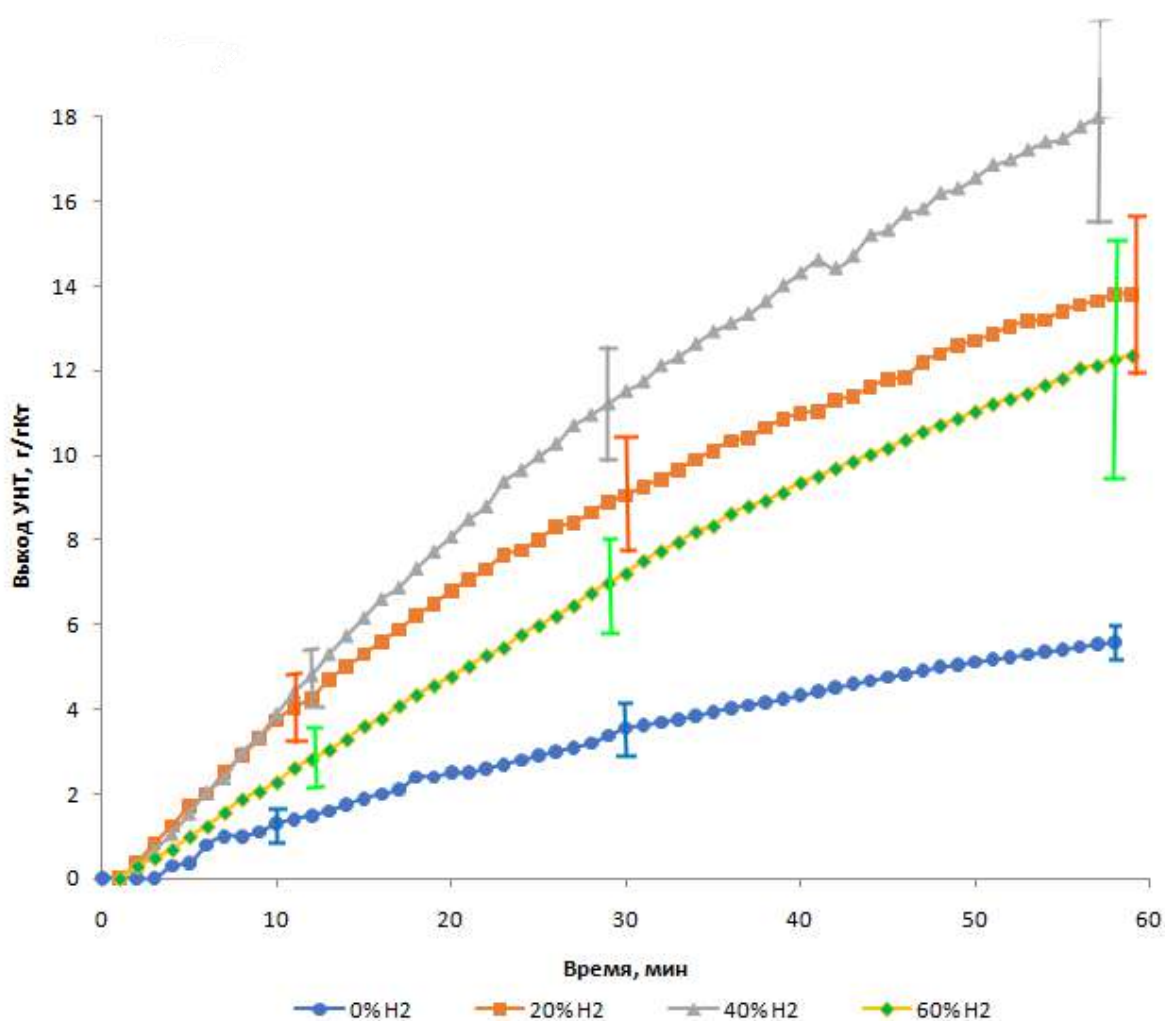
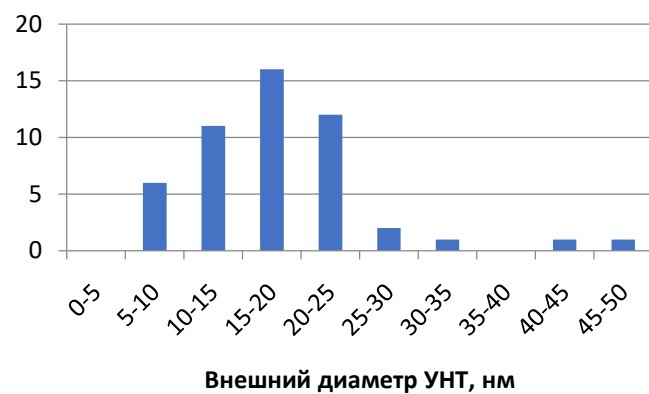
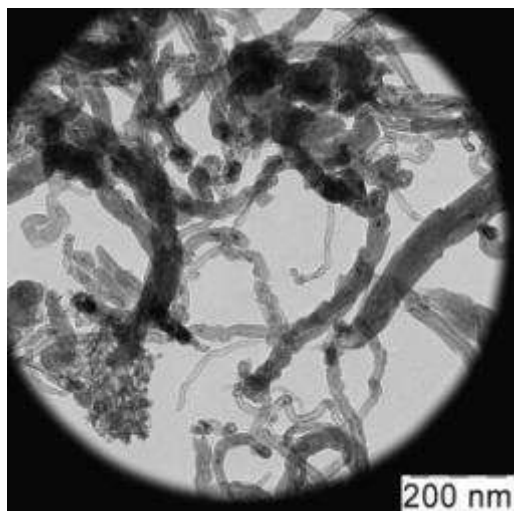
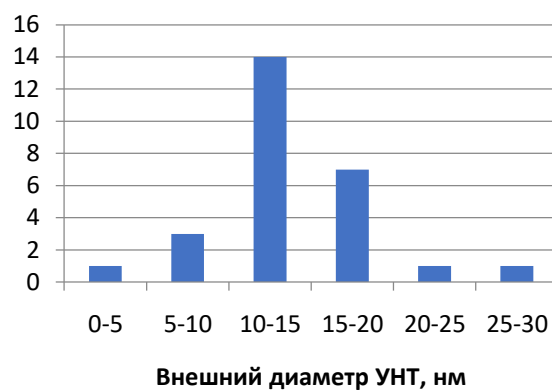
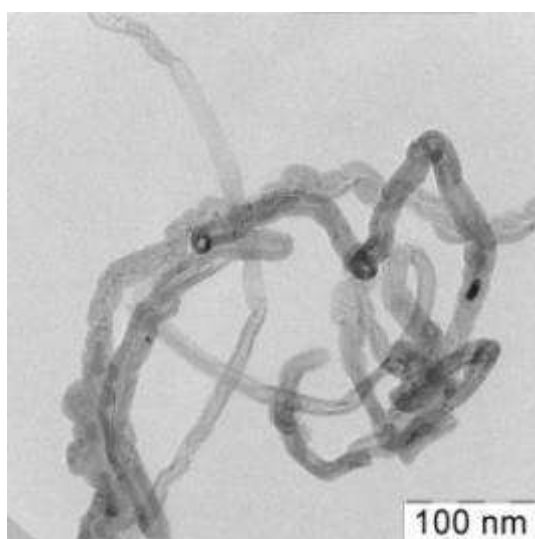


Рисунок 2.13 – Кинетические кривые синтеза УНТ на катализаторе $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$ при 700°С с варьированием объемного содержания водорода в смеси

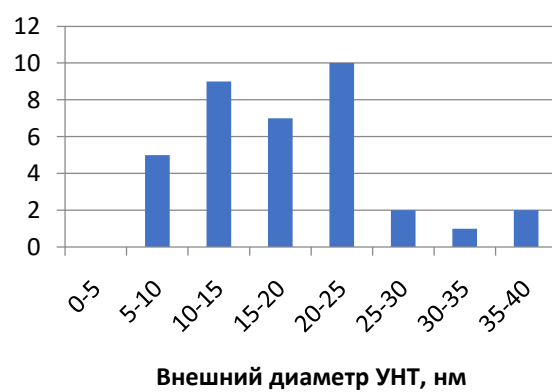
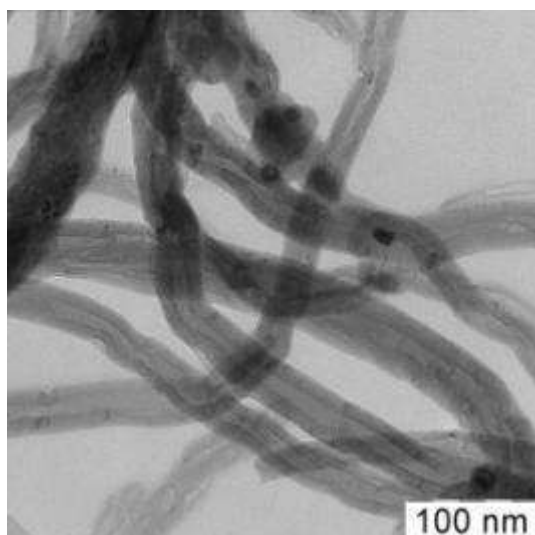
1.



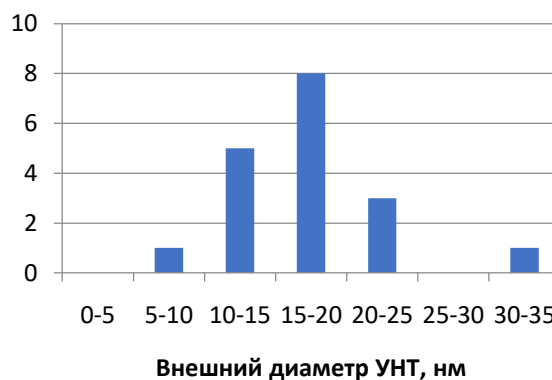
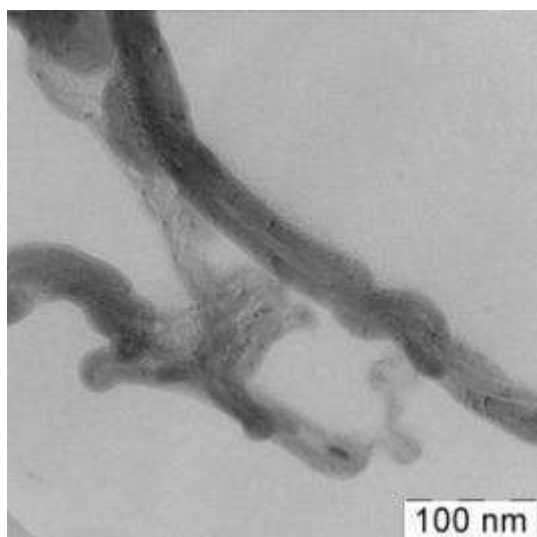
2.



3.



4.



1 – 5% H₂ 2 – 20% H₂ 3 – 40% H₂ 4 – 60% H₂

Рисунок 2.14 – Микрофотографии углеродного продукта, полученного в ходе четвертой серии экспериментов (изучение влияния добавления водорода в газовую смесь)

Выводы по главе 2

1. В ходе работы были проведены четыре серии экспериментов, в ходе которых исследовалось влияние состава и количества активной фазы железо-кобальт-алюминиевого катализатора, температуры и состава исходной газовой смеси на выход и качество УНТ.
2. С помощью ПЭМ-микроскопии установлено, что полученный углеродный продукт представляет собой преимущественно МНТ, внешний диаметр 5-30 нм, внутренний диаметр 2-33 нм.
3. Наилучшим катализатором по соотношению выход – качество УНТ является катализатор с соотношением железа к кобальту в составе активной фазы 3:1 ($[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$).
4. По мере увеличения температуры синтеза увеличиваются начальная скорость и выход УНТ, разброс по диаметрам уменьшается. При уменьшении количества активной фазы катализатора увеличивается температура начала синтеза, и уменьшается выход УНТ.

5. При разбавлении метана водородом можно достичь увеличения выхода углеродных нанотрубок в 3-4 раза (при содержании водорода 40% об.). Таким образом, наиболее перспективными условиями синтеза УНТ являются: катализатор $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$, температура пиролиза 775°C , содержание водорода в исходной газовой смеси 40% об., позволяющие получить УНТ с внешним диаметром 10-20 нм, выход 18,5 г/гКт.

Глава 3. Математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей переменного состава

Данная глава посвящена разработке математической модели пиролиза метана и метановодородных смесей в лабораторном трубчатом реакторе на основании экспериментальных результатов, описанных в главе 2. Для этого должна быть составлена кинетическая схема пиролиза; в неё необходимо включить стадии, обеспечивающие экстремальный характер зависимости выхода УНТ от концентрации водорода в исходной газовой смеси. Кинетическая схема и найденные для неё кинетические константы будут использованы далее при моделировании полупромышленного шнекового реактора синтеза УНТ.

3.1. Разработка математического описания процесса

Экспериментальные исследования синтеза УНТ каталитическим пиролизом проводились в вертикальном трубчатом реакторе, в центральной зоне которого находится контейнер с катализатором. В изучаемой системе было выделено 2 фазы: сплошная (газовая) фаза и дисперсная фаза (активные центры катализатора и промежуточные соединения на них).

Сплошную фазу составляют метан и водород, подаваемые на вход в реактор. Помимо этого кинетическая схема процесса может учитывать наличие в газовой фазе атомарного водорода, выделяющегося в ходе определённых процессов на катализаторе. Химические реакции между компонентами сплошной фазы не рассматриваются. Дисперсная фаза содержит 8 соединений: катализатор Kt , УНТ, аморфный углерод $[CA-Kt]$ и промежуточные комплексы на катализаторе $[CH_3-Kt]$, $[CH_2-Kt]$, $[CH-Kt]$, $[C-Kt]$, $[H-Kt]$.

При описании изменения концентраций компонентов сплошной фазы необходимо учитывать перемещение среды в реакторе, а также продольную и поперечную диффузию. Таким образом, уравнение изменения концентрации i -го компонента сплошной фазы будет иметь вид [163]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_1 \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (3.1)$$

где t – время, с; C_i – концентрация i -го компонента сплошной фазы, моль/м³; v_1 – линейная скорость газовой смеси, м/с; D_i – коэффициент диффузии i -го компонента сплошной фазы, м²/с; x – продольная координата реактора, м (начало отсчета – точка входа сплошной фазы в реактор), r – поперечная координата реактора, м (начало отсчета по оси r – ось реактора).

В начальный момент времени компоненты сплошной фазы в реакторе отсутствуют, поэтому начальное условие для уравнения (3.1) следует представить в виде:

$$C_i(t=0, x, r) = 0 \quad (3.2)$$

Граничные условия для уравнения (3.1) должны учитывать подачу исходной газовой смеси в реактор, а также изменение концентраций компонентов в результате реакций, протекающих на катализаторе:

$$\begin{cases} C_i(x=0, r) = C_i^{ex}(r) \\ \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=l} = 0 \end{cases}, \quad (3.3)$$

$$\begin{cases} D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=0} = \begin{cases} \sum_{j=1}^{m_2} v_j^i v_j, & x = l_{ann} / 2 \\ 0, & x \neq l_{ann} / 2, \end{cases} \\ D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=D_{ann}/2} = 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

где C_i^{ex} – исходная концентрация i -го газового компонента на входе в реактор, моль/м³; l_{ann} и D_{ann} – длина и диаметр аппарата, соответственно, м; $\sum_{j=1}^{m_2} v_j^i \widehat{W}_j$ – сумма скоростей образования и расходования i -го компонента сплошной фазы по реакциям, протекающим на поверхности катализатора, моль/(м³·с); v_j – скорость j -й поверхностной реакции, моль/(м³·с); v_j^i – стехиометрический коэффициент i -го компонента сплошной фазы в j -й поверхностной реакции.

Левое граничное условие по координате x (3.3) указывает на равенство состава сплошной фазы составу питательного потока в точке ввода его в аппарат; правое – на то, что концентрации компонентов газовой фазы в точке выхода из реактора не изменяются. Поскольку катализатор находится исключительно в центре аппарата, что соответствует точке $r = 0$ и $x = l/2$, именно в этой точке компоненты сплошной фазы могут участвовать в реакциях на поверхности катализатора, что и учтено в первом уравнении системы граничных условий (3.4). В остальных точках реактора реакции не протекают [164].

Поскольку процесс пиролиза протекает при постоянной температуре, тепловые балансы в настоящей математической модели не рассматриваются.

Решая численно уравнение (3.1) с начальными условиями (3.2) и граничными условиями (3.3) и (3.4), мы можем получить информацию об изменении концентраций компонентов сплошной фазы на любом шаге по времени или координате.

Уравнения изменения концентраций компонентов дисперсной фазы имеют следующий вид:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = J_i, \quad (3.5)$$

где C_i – концентрация компонента дисперсной фазы, приведенная к единице массы катализатора, моль/кг; J_i – скорость образования или расходования i -го компонента дисперсной фазы по реакциям, протекающим на поверхности катализатора, моль/(кг·с).

Начальное условие для уравнения (3.5) имеет вид:

$$C_i(t = 0) = C_i^0, \quad (3.6)$$

где C_i^0 – концентрация i -го компонента дисперсной фазы в начальный момент времени, моль/кг.

В начальный момент времени концентрации всех компонентов дисперсной фазы равны нулю, активность катализатора при этом максимальна. Активность катализатора определяется концентрацией свободных активных центров катализатора. Концентрация свободных активных центров катализатора

максимальна в начальный момент времени, далее по мере накопления аморфного углерода и других промежуточных соединений величина концентрации свободных активных центров снижается. Начальная концентрация свободных активных центров катализатора по сути является константой настоящей математической модели. Поскольку при пиролизе метановодородных смесей меняется не только выход УНТ, но и время дезактивации катализатора, можно предположить, что присутствие водорода влияет на концентрацию зауглероженных активных центров.

Скорость образования и расходования компонентов дисперсной фазы в поверхностных реакциях определяется соотношением:

$$J_i = \sum_{j=1}^{m_2} \nu_j^i \nu_j, \quad (3.7)$$

где ν_j^i – стехиометрический коэффициент i -го компонента дисперсной фазы в j -й поверхностной реакции; ν_j – скорость j -й поверхностной реакции, моль/(кг·с).

Скорость поверхностной реакции определяется согласно основному постулату химической кинетики:

$$\nu_j = k_j \prod_{i=1}^{n_2} C_i^{\nu_j^i}, \quad (3.8)$$

где k_j – константа скорости j -й поверхностной реакции, определяющаяся по уравнению Аррениуса:

$$k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (3.9)$$

где k_j^0 – предэкспоненциальный множитель; E_j – энергия активации j -й реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль·К)).

Уравнения (3.1)-(3.9) составляют математическую модель описания кинетических закономерностей синтеза УНТ. Для решения данной математической модели написан программный модуль на языке Java и включен в состав единого программного комплекса. Уравнение (3.1) решалось методом расщепления с последующей прогонкой. Для численного решения уравнения (3.5) использовалась неявная разностная схема.

3.2. Разработка кинетической схемы пиролиза метана и метановодородных смесей

В первом приближении была предпринята попытка описать полученные экспериментальные кинетические кривые с помощью кинетической схемы, описанной в работе [165]. В работе [165] были смоделированы кинетические кривые пиролиза метана на двух разных катализаторах (Ni/La₂O₃, Ni/MgO), кроме того, экспериментальные данные получены на аналогичной кинетической установке, что и в настоящей работе.

Кинетическая схема математической модели в работе [165] содержит 8 стадий (Таблица 3.1): стадию адсорбции метана на активном центре катализатора с образованием поверхностного соединения [CH₃-Kt] (стадия 1), стадии дегидрогенизации поверхностного соединения [CH₃-Kt] (стадии 2-4), стадии образования УНТ (стадия 5) и аморфного углерода (стадия 6), а также стадии адсорбции-десорбции водорода на активных центрах катализатора (стадии 7,8).

Таблица 3.1 – Кинетическая схема пиролиза метана [165]

№ стадии	Реакции, протекающие на катализаторе	Скорость стадии v_i
1	$Kt + CH_4 \rightarrow [CH_3-Kt] + H$	$v_1 = k_1 C_{Kt} \bar{C}_{CH_4}$
2	$[CH_3-Kt] + H \rightarrow [CH_2-Kt] + H_2$	$v_2 = k_2 C_{[CH_3-Kt]} \bar{C}_H$
3	$[CH_2-Kt] + H \rightarrow [CH-Kt] + H_2$	$v_3 = k_3 C_{[CH_2-Kt]} \bar{C}_H$
4	$[CH-Kt] + H \rightarrow [C-Kt] + H_2$	$v_4 = k_4 C_{[CH-Kt]} \bar{C}_H$
5	$[C-Kt] \rightarrow C_{HT} + Kt$	$v_5 = k_5 C_{[C-Kt]}$
6	$[C-Kt] \rightarrow [C_A-Kt]$	$v_6 = k_6 C_{[C-Kt]}$
7	$Kt + H_2 \rightarrow [H-Kt] + H$	$v_7 = k_7 C_{Kt} \bar{C}_{H_2}$
8	$[H-Kt] + H \rightarrow Kt + H_2$	$v_8 = k_8 C_{[H-Kt]} \bar{C}_H$

где Kt – один активный центр катализатора, C_{НТ} – углерод в форме УНТ, [C_А-Kt] – аморфный углерод, блокирующий активные центры катализатора, [H-Kt] – адсорбированный на активном центре катализатора атом водорода, Н – атомарный водород, присутствующий лишь в окрестности катализатора, [CH₃-Kt] – адсорбированный на активном центре метил-радикал и т.д.

В выражениях для скоростей реакций концентрации с чертой – концентрации газообразных компонентов в приповерхностном слое катализатора, моль/кг. Пересчет концентраций газообразных компонентов из моль/м³ в моль/кг катализатора осуществляется по формуле:

$$\bar{C}_i = C_i \frac{V_\sigma}{m_{Kt}}, \quad (3.15)$$

где $\bar{C}_i$ и C_i – концентрации i -го компонента газовой фазы, выраженные, соответственно, в моль/кг и моль/м³; V_σ – объем газовой фазы при активных центрах катализатора, м³; m_{Kt} – масса катализатора, кг.

Кинетическими константами модели являются энергия активации E_j каждой элементарной стадии и предэкспоненциальный множитель k_j^0 в уравнении Аррениуса для расчета скорости реакции. Кинетические константы были подобраны для кривых при 700 и 775°C, после чего для проверки были построены кривые при 725, 750 и 800°C с использованием подобранных кинетических констант. Начальные приближения значений констант подобраны методом сканирования, затем уточнены с применением генетического алгоритма [166-168].

Найденные кинетические константы модели приведены в таблице 3.2, сравнение экспериментальных и расчетных кинетических кривых при варьировании температуры пиролиза – на рисунке 3.1.

Таблица 3.2 – Кинетические константы математической модели

№ стадии		k_j^0	E_j , кДж/моль
1	$Kt + CH_4 \rightarrow [CH_3-Kt] + H$	$2,69 \cdot 10^{-5}$	86,82

2	$[\text{CH}_3\text{-Kt}] + \text{H} \rightarrow [\text{CH}_2\text{-Kt}] + \text{H}_2$	425,43	10,004
3	$[\text{CH}_2\text{-Kt}] + \text{H} \rightarrow [\text{CH-Kt}] + \text{H}_2$	425,43	10,004
4	$[\text{CH-Kt}] + \text{H} \rightarrow [\text{C-Kt}] + \text{H}_2$	425,43	10,004
5	$[\text{C-Kt}] \rightarrow \text{C}_{\text{HT}} + \text{Kt}$	$6,46 \cdot 10^5$	5,068
6	$[\text{C-Kt}] \rightarrow [\text{C}_\text{A}\text{-Kt}]$	$2,3 \cdot 10^7$	25,78
7	$\text{Kt} + \text{H}_2 \rightarrow [\text{H-Kt}] + \text{H}$	6,15	63,9
8	$[\text{H-Kt}] + \text{H} \rightarrow \text{Kt} + \text{H}_2$	9,23	60,28

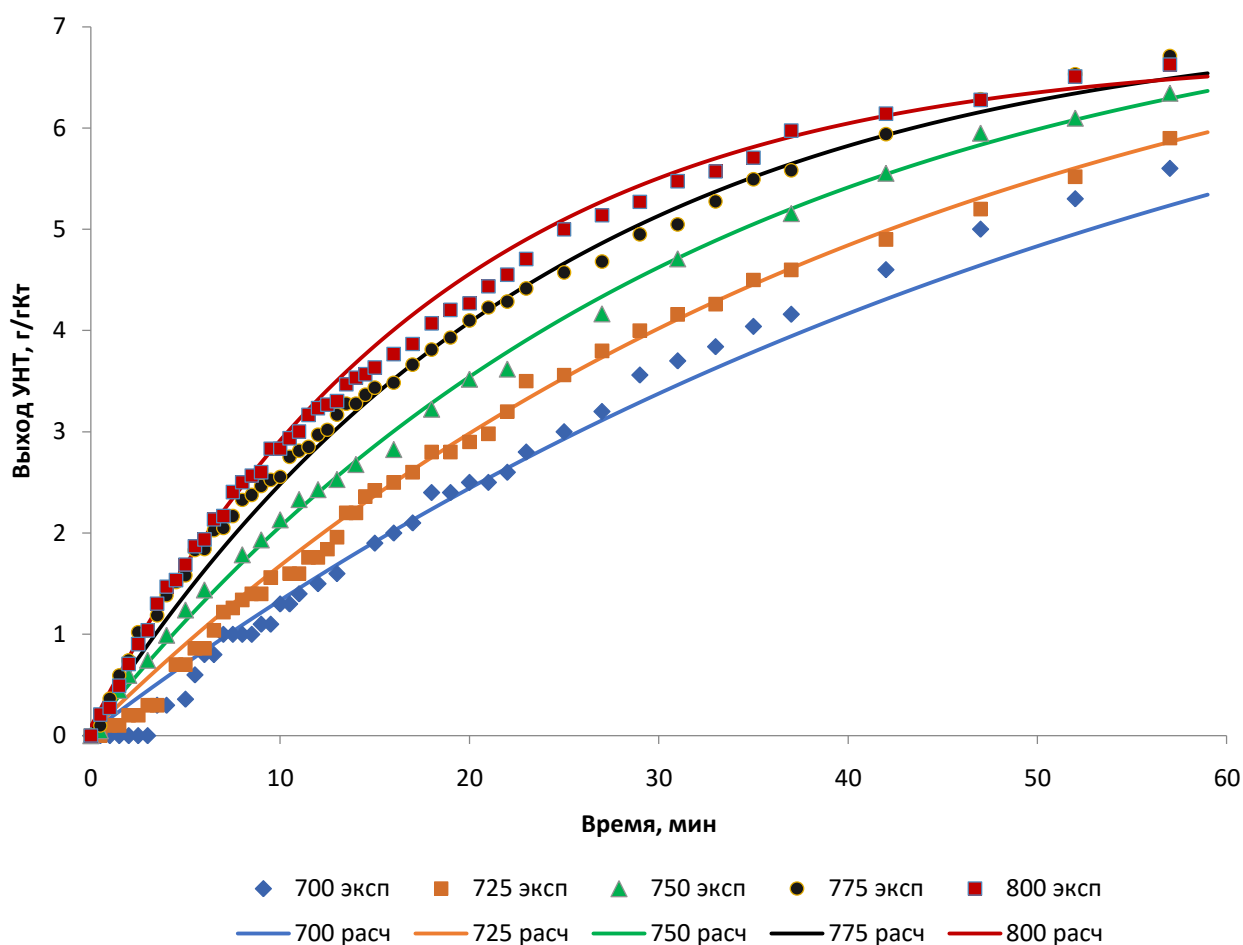


Рисунок 3.1 – Сравнение расчетных и экспериментальных кинетических кривых пиролиза метана при варьировании температуры процесса

Далее была предпринята попытка описать кинетические кривые, полученные при пиролизе метановодородных смесей, с помощью найденных кинетических констант. Эксперимент показал, что разбавление метана водородом

приводит к увеличению начальной скорости процесса и увеличивает выход УНТ до 3 раз (Глава 2). Варьирование кинетических констант существующей схемы не позволило описать данный эффект, после чего было принято решение изменить кинетическую схему. Многие литературные источники подтверждают положительное влияние водорода на выход и качество УНТ, которое объясняется гидрогазификацией аморфного углерода, закрывающего активные центры катализатора, с образованием метана. Опираясь на данный вывод, сделанный по итогам обзора литературы, в кинетическую схему добавлена стадия удаления аморфного углерода с активных центров катализатора:



Стадия (3.16) не является элементарной и включает в себя последовательное присоединение атомов водорода к атому углерода с образованием молекулы метана. Подробная запись этого процесса потребовала бы добавления в кинетическую схему восьми новых стадий взаимодействия углеводородных комплексов на катализаторе ($[CH_3-Kt]$, $[CH_2-Kt]$, $[CH-Kt]$, $[C-Kt]$) с атомарным и молекулярным водородом, что значительно усложнило бы расчет. Тем не менее, наличие укрупнённой стадии (3.16) позволяет учесть гидрогазификацию аморфного углерода.

Для того чтобы смоделировать экстремальный характер зависимости выхода УНТ от концентрации водорода в исходной газовой смеси, нужно учесть конкуренцию между метаном и водородом при адсорбции на активных центрах катализатора. Для этого в кинетическую схему наравне со стадией адсорбции молекулярного водорода (стадия № 7 в таблице 3.2) добавлена стадия адсорбции атомарного водорода с образованием промежуточного комплекса $[H-Kt]$:



Новая 10-стадийная кинетическая схема позволила смоделировать кинетические кривые, полученные при пиролизе метановодородных смесей (рисунок 3.2), а также кривые, полученные при пиролизе чистого метана при различной температуре (рисунок 3.3). Средняя относительная ошибка расчета по пяти кинетическим кривым пиролиза метана составила 4,26%, по трем

кинетическим кривым пиролиза метановодородных смесей – 13,73%. Стадии новой кинетической схемы, их скорости и найденные кинетические константы приведены в таблице 3.3. Более подробно влияние значений констант отдельных стадий на общий вид кинетических кривых обсуждается в разделе 3.3. В таблицу 3.3 также включены рассчитанные константы скорости при 700°С. Лимитирующей стадией пиролиза является адсорбция молекулы метана на активном центре катализатора, дальнейшие стадии дегидрогенизации проходят гораздо быстрее.

Таблица 3.3 – Кинетическая схема пиролиза метана и метановодородных смесей

№	Реакции, протекающие на катализаторе	Скорость стадии ν_i	k_j^0	E_j , кДж/ моль	k_j 700°С
1	$Kt + CH_4 \rightarrow [CH_3-Kt] + H$	$\nu_1 = k_1 C_{Kt} \bar{C}_{CH_4}$	$3,82 \cdot 10^{-2}$	65,95	$1,1 \cdot 10^{-5}$
2	$[CH_3-Kt] + H \rightarrow [CH_2-Kt] + H_2$	$\nu_2 = k_2 C_{[CH_3-Kt]} \bar{C}_H$	$1,07 \cdot 10^3$	9,07	350
3	$[CH_2-Kt] + H \rightarrow [CH-Kt] + H_2$	$\nu_3 = k_3 C_{[CH_2-Kt]} \bar{C}_H$	$1,07 \cdot 10^3$	9,07	350
4	$[CH-Kt] + H \rightarrow [C-Kt] + H_2$	$\nu_4 = k_4 C_{[CH-Kt]} \bar{C}_H$	$1,07 \cdot 10^3$	9,07	350
5	$[C-Kt] \rightarrow C_{HT} + Kt$	$\nu_5 = k_5 C_{[C-Kt]}$	19,45	5,38	10
6	$[C-Kt] \rightarrow [C_A-Kt]$	$\nu_6 = k_6 C_{[C-Kt]}$	$4,44 \cdot 10^2$	17,1	53,7
7	$[C_A-Kt] + 4H \rightarrow Kt + CH_4$	$\nu_7 = k_7 C_{[C_A-Kt]} \bar{C}_H$	0,38	11,62	0,09
8	$Kt + H \rightarrow [H-Kt]$	$\nu_8 = k_8 C_{Kt} \bar{C}_H$	$1,3 \cdot 10^8$	254	$3 \cdot 10^{-6}$
9	$Kt + H_2 \rightarrow [H-Kt] + H$	$\nu_9 = k_9 C_{Kt} \bar{C}_{H_2}$	$3,58 \cdot 10^{-5}$	9,2	$1,2 \cdot 10^{-5}$
10	$[H-Kt] + H \rightarrow Kt + H_2$	$\nu_{10} = k_{10} C_{[H-Kt]} \bar{C}_H$	82,45	61,73	0,04

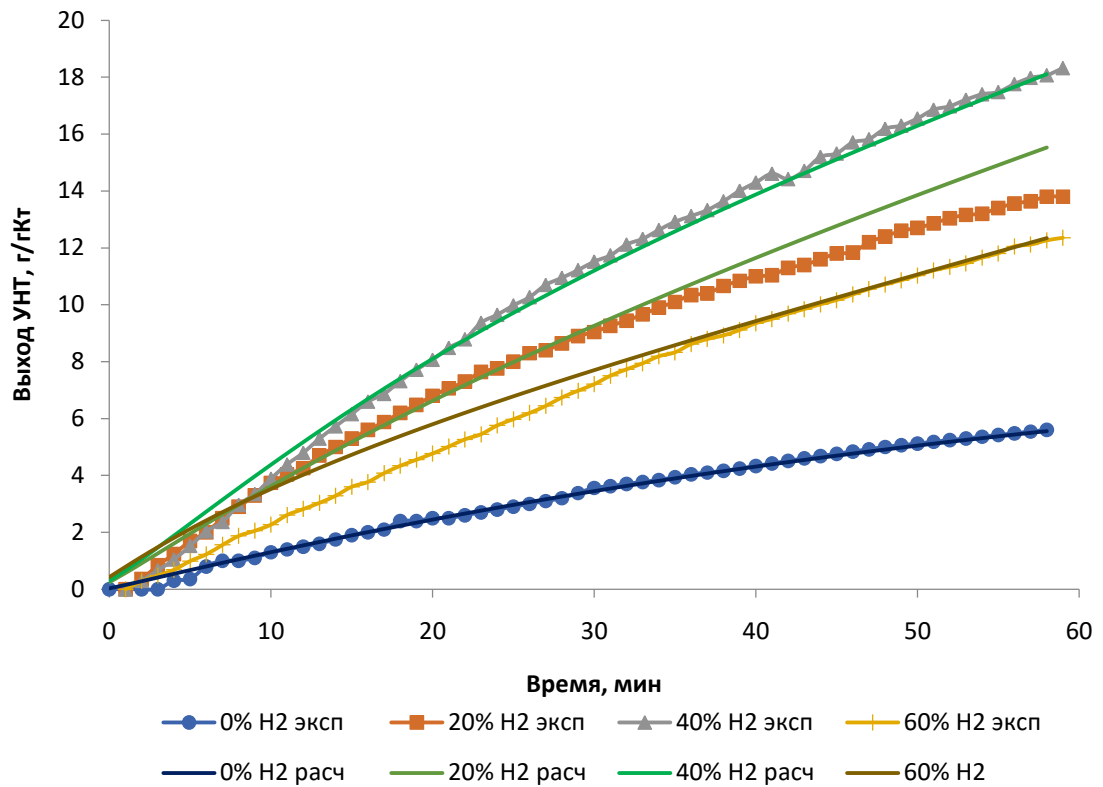


Рисунок 3.2 – Экспериментальные и расчетные кинетические кривые роста УНТ при пиролизе метановодородных смесей, 700°C

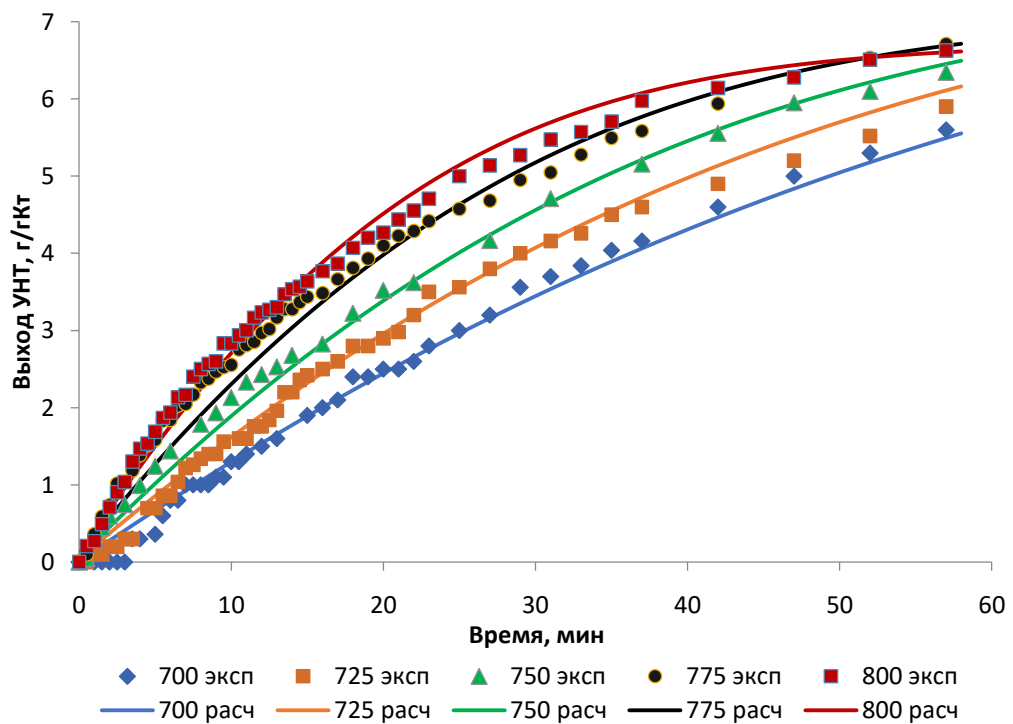


Рисунок 3.3 – Экспериментальные и расчетные кинетические кривые роста УНТ при пиролизе метана с варьированием температуры процесса

Анализ кинетических кривых других компонентов твердой фазы (рисунок 3.4) доказывает справедливость предположения о конкуренции между атомами углерода и водорода при адсорбции на активных центрах катализатора. Так, при использовании чистого метана комплекс $[H-Kt]$ практически не образуется, при 20% водорода в смеси накопление $[H-Kt]$ и $[C_A-Kt]$ происходит параллельно, но уже при 40% водорода аморфный углерод на катализаторе практически отсутствует.

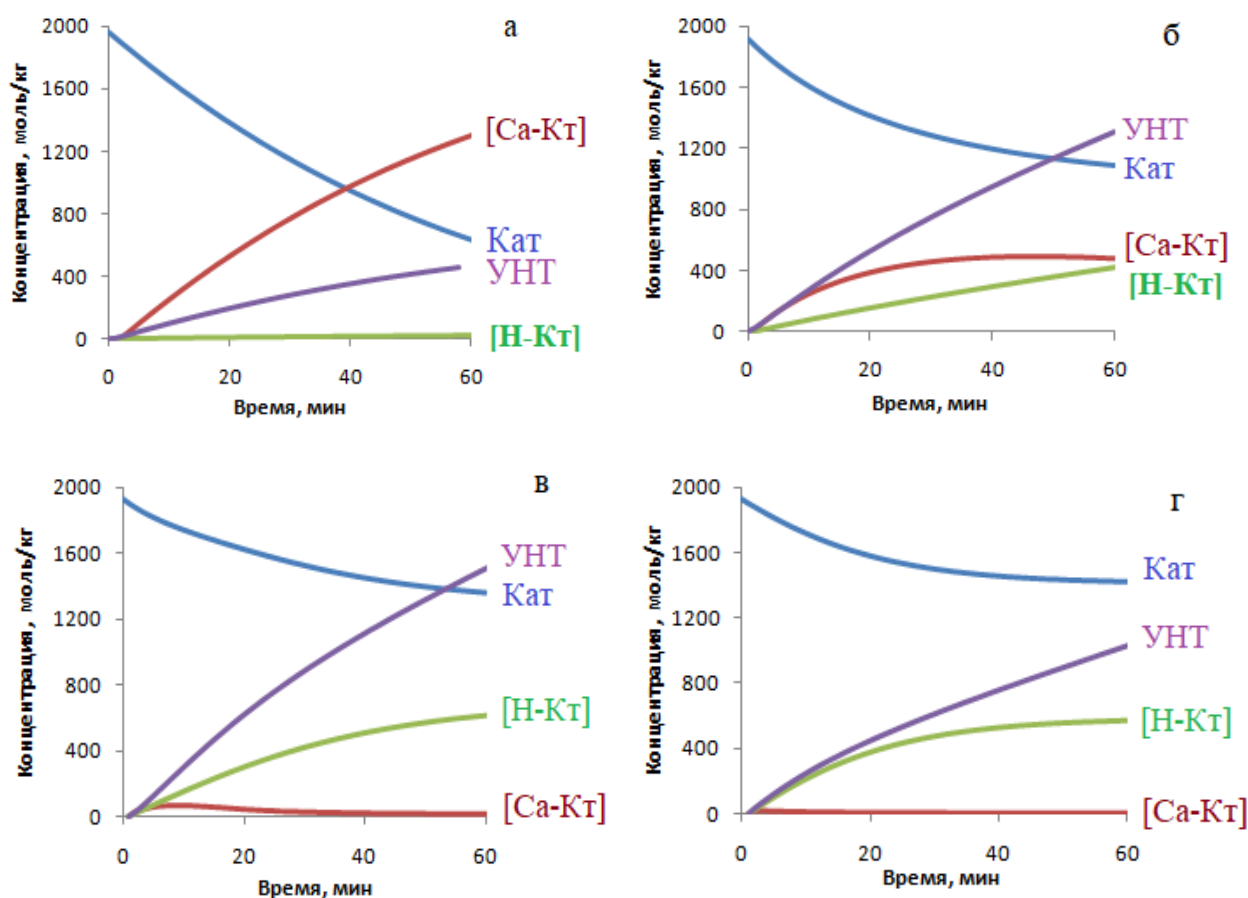


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые компонентов дисперсной фазы при варьировании концентрации водорода:

а – 0% H₂; б – 20% H₂; в – 40% H₂; г – 60% H₂

(Кат – активные центры катализатора, $[Ca-Kt]$ – аморфный углерод, $[H-Kt]$ – водород, адсорбированный на активных центрах катализатора)

При помощи разработанной математической модели была уточнена зависимость выхода УНТ через 60 мин пиролиза от концентрации водорода в

исходной газовой атмосфере. Уточненная зависимость представлена на рисунке 3.5. Согласно прогнозу по результатам математического моделирования, наибольший выход УНТ, равный 19,4 г/гКт, может быть достигнут при концентрации водорода 30%.

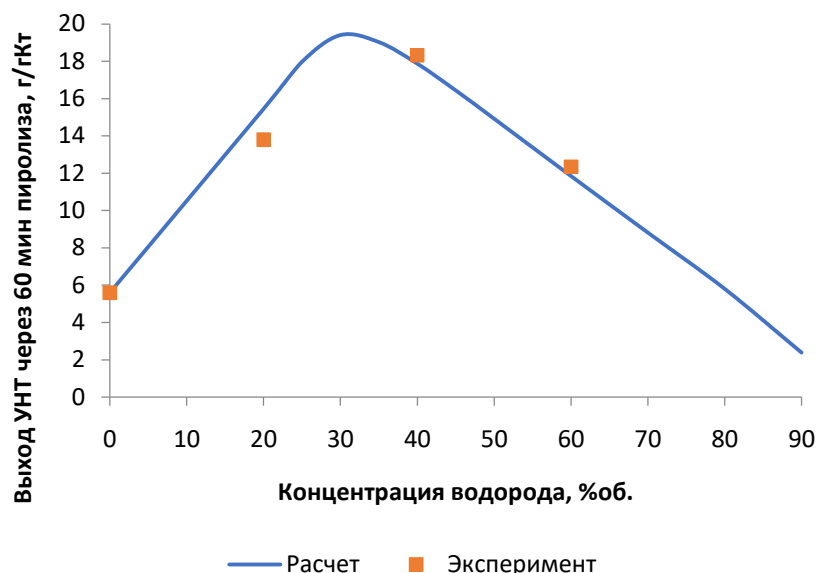


Рисунок 3.5 – Экспериментальная и расчетная зависимости выхода УНТ через 60 мин проведения пиролиза от концентрации H_2 в исходной газовой смеси

3.3. Исследование влияния кинетических констант отдельных стадий на вид кинетических кривых пиролиза метановодородных смесей

Восстановление механизма процесса по экспериментальным кинетическим кривым и поиск кинетических констант представляют собой важнейшие задачи химической кинетики. Понимание влияния величины константы скорости каждой отдельной стадии на общий вид кинетических кривых помогает ускорить их поиск и оценить адекватность найденных значений. Далее был проведен вычислительный эксперимент, каким образом изменится выход УНТ, скорость роста УНТ, время дезактивации катализатора при изменении константы скорости каждой стадии на некую заданную величину. Понимание данных закономерностей может быть полезно при поиске кинетических констант схожих процессов.

1. Константа адсорбции метана на активных центрах катализатора k_1 (стадия №1 в таблице 3.3).

Величина константы адсорбции метана k_1 прямо пропорциональна начальной скорости роста УНТ и их итоговому выходу. Кроме того, константа k_1 влияет на положение экстремума зависимости выхода УНТ через 60 мин проведения пиролиза от концентрации водорода в исходной газовой атмосфере. Как видно из рисунка 3.6, при меньшем значении k_1 отрицательное воздействие водорода начинает сказываться при меньших его концентрациях, т.к. уменьшается доля активных центров, занятых метильными радикалами и увеличивается доля активных центров, занятых водородом. При увеличении константы k_1 мы увеличиваем скорость адсорбции метана на активных центрах катализатора, соответственно, доля активных центров, занятых водородом, уменьшается и отрицательный эффект водорода будет сказываться меньше. Так, по рисунку 3.6в видно, что даже при 60% водорода в газовой смеси начальная скорость роста УНТ остается максимальной.

2. Константы реакций дегидрогенизации метильных радикалов, адсорбированных на активных центрах катализатора $k_2 - k_4$ (стадии №2-№4 таблице 3.3).

Константы реакций 2-4 кинетической схемы влияют на начальную скорость роста УНТ, что особенно заметно на кривой без разбавления метана водородом (рисунок 3.7а). Чем меньше константы $k_2 - k_4$, тем, соответственно, ниже начальная скорость. При увеличении констант $k_2 - k_4$ заметно увеличивается начальная скорость роста УНТ при содержании водорода 60% (рисунок 3.7в).

3. Константа роста УНТ k_5 (стадия №5 в таблице 3.3).

Константа роста УНТ прямо пропорциональна начальной скорости их роста и, как следствие, их итоговому выходу. В отличие от константы k_1 , константа k_5 не влияет на характер воздействия водорода на рост УНТ (рисунок 3.8).

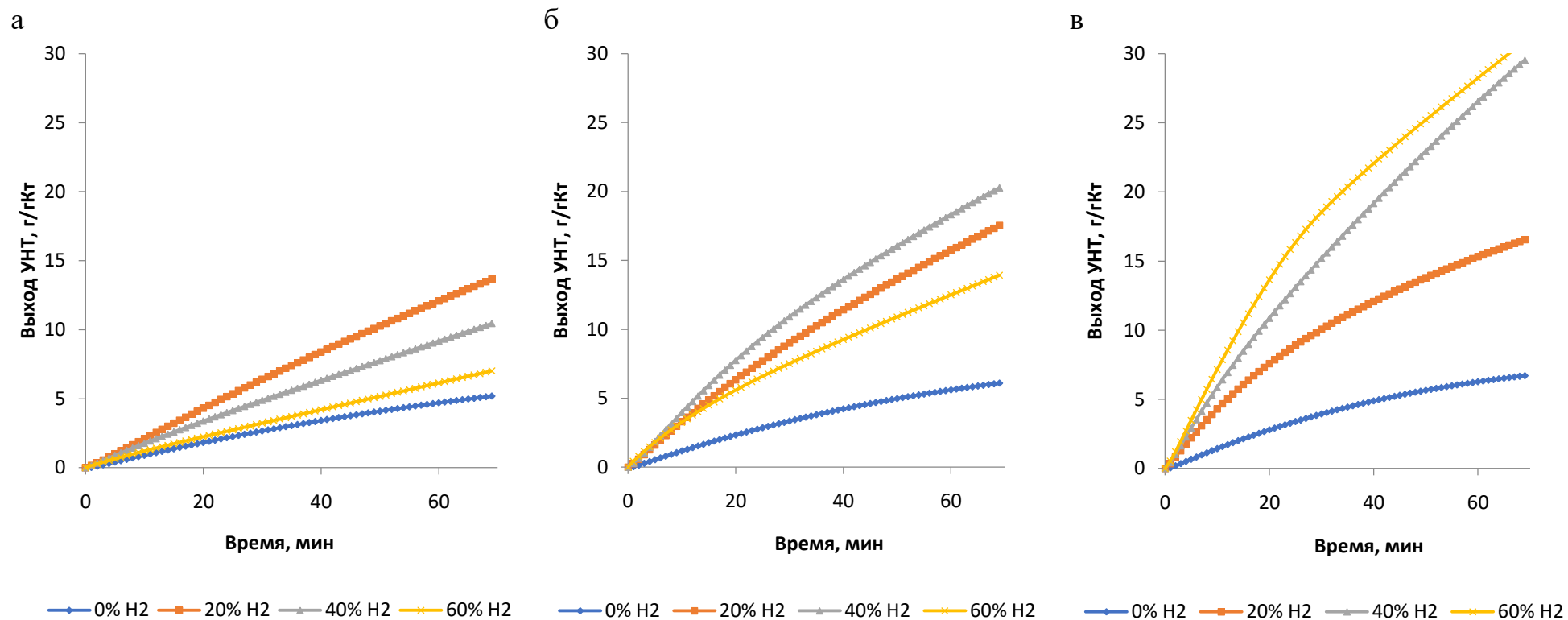


Рисунок 3.6 – Кинетические кривые при различном исходном содержании водорода, полученные при варьировании константы k_1 :
а - $k_1 = 3,6 \cdot 10^{-10}$; б - $k_1 = 5,6 \cdot 10^{-10}$; в - $k_1 = 8 \cdot 10^{-10}$

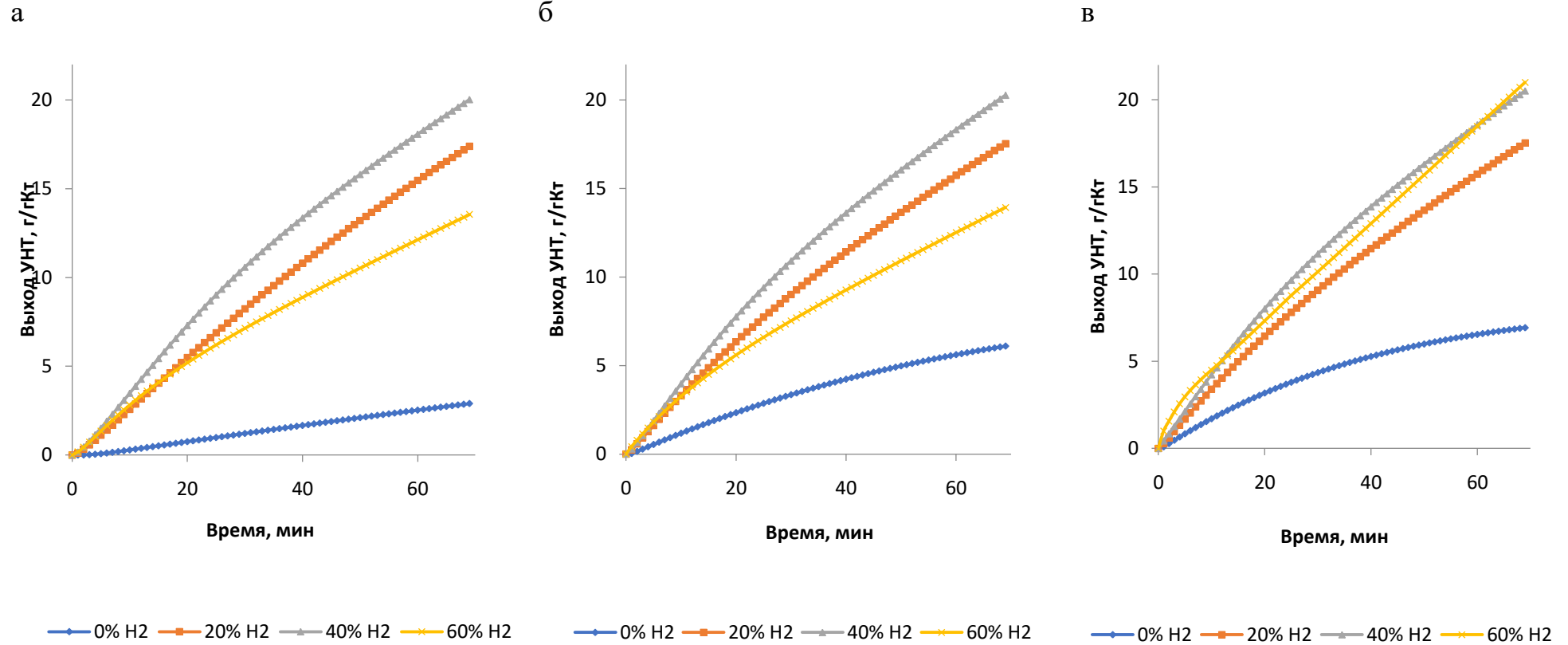


Рисунок 3.7 – Кинетические кривые при различной исходной концентрации водорода, полученные при варьировании констант k_{2-4} :

а – $k_{2-4} = 15$; б – $k_{2-4} = 153$; в – $k_{2-4} = 500$

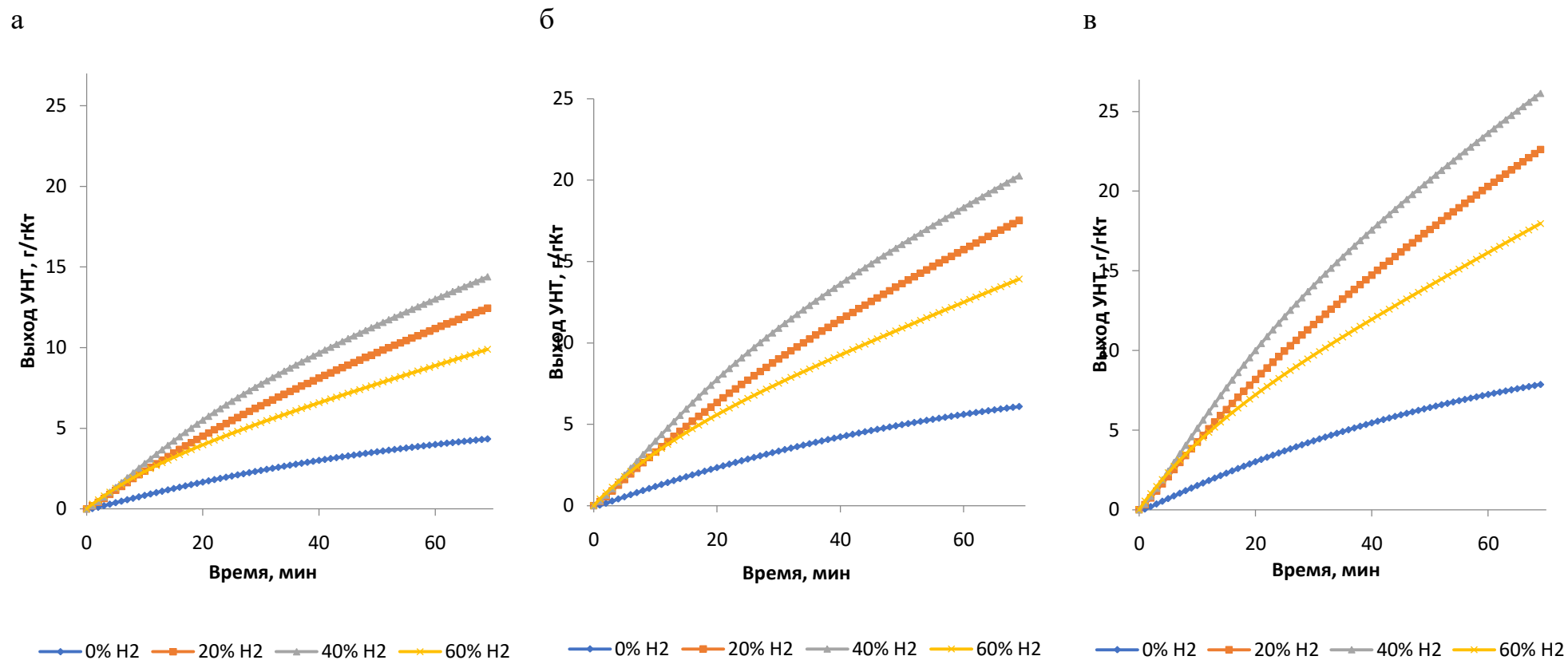


Рисунок 3.8 – Кинетические кривые при различной исходной концентрации водорода,

полученные при варьировании константы k_5 :

$$\text{а} - k_5 = 2,45 \cdot 10^5; \text{б} - k_5 = 3,45 \cdot 10^5; \text{в} - k_5 = 4,45 \cdot 10^5$$

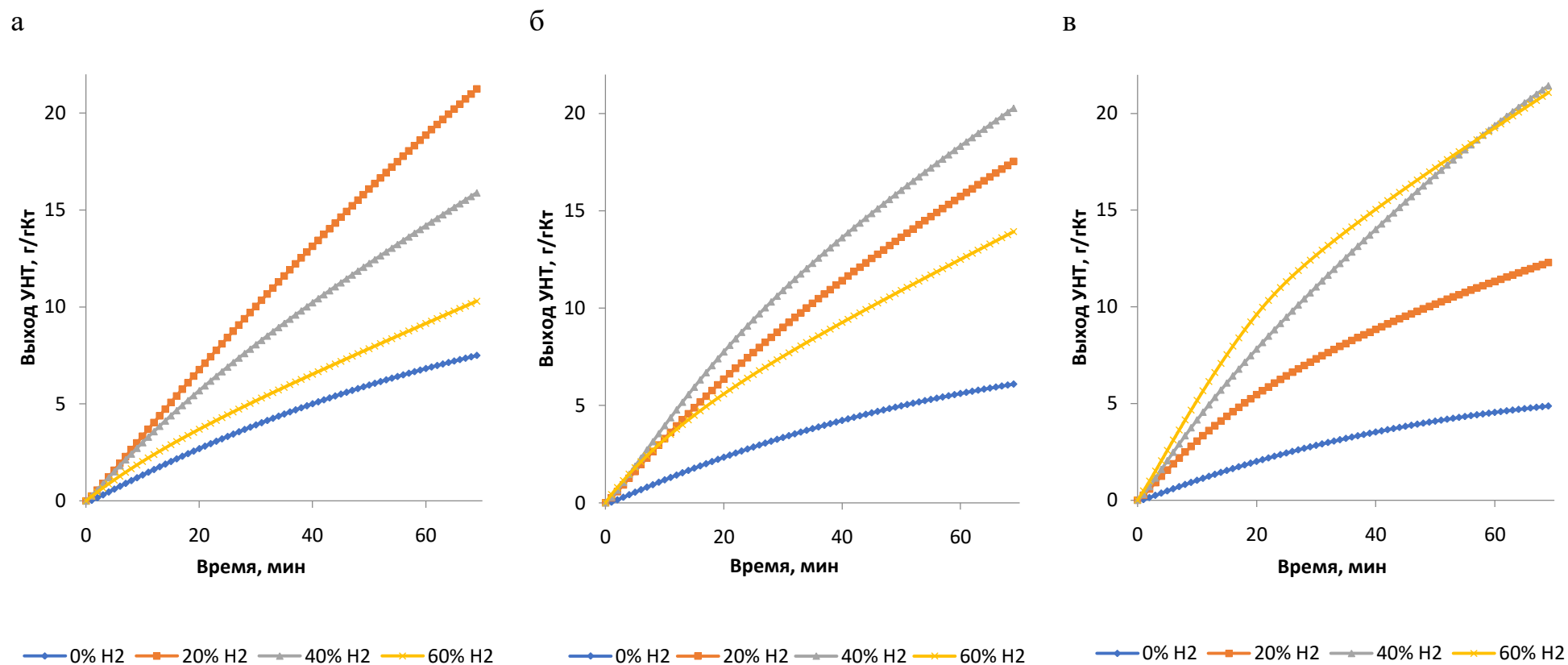


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые при различной исходной концентрации водорода,

полученные при варьировании константы k_6 :

а – $k_6 = 0,79 \cdot 10^6$; б – $k_6 = 1,09 \cdot 10^6$; в – $k_6 = 1,49 \cdot 10^6$

4. Константа образования аморфного углерода k_6 (стадия №6 в таблице 3.3).

Константа дезактивации катализатора оказывает влияние на положение экстремума зависимости выхода УНТ через 60 мин проведения пиролиза от концентрации водорода в исходной газовой атмосфере, аналогичное константе k_1 , однако в отличие от k_1 , не влияет на начальную скорость роста УНТ (см. рисунок 3.9). Если обратить внимание только на кривые роста УНТ при пиролизе чистого метана, можно отметить, что с увеличением константы дезактивации катализатора итоговый выход УНТ падает.

5. Константа гидрогазификации аморфного углерода с образованием метана k_7 (стадия №7 в таблице 3.3).

Наибольшее влияние константа k_7 оказывает на кинетическую кривую роста УНТ при пиролизе чистого метана. С увеличением k_7 начальная скорость роста УНТ и итоговый выход падают. При рассмотрении кинетических кривых, снятых при пиролизе метановодородных смесей, можно отметить, что с увеличением k_7 итоговый выход УНТ растет, при этом начальная скорость их роста остается практически неизменной.

6. Константа адсорбции водорода на активных центрах катализатора k_9 (стадия №9 в таблице 3.3).

При увеличении константы k_9 мы увеличиваем долю активных центров катализатора, занятых водородом, т.е. увеличиваем долю заблокированных активных центров, не участвующих в росте УНТ. Благодаря этому, отрицательное воздействие водорода начинает сказываться уже при малых его концентрациях, и максимальный выход УНТ может быть получен при 20% водорода в исходной газовой атмосфере (рисунок 3.11в). При уменьшении k_9 ситуация становится прямо противоположной (рисунок 3.11в). Таким образом, можно отметить, что влияние констант k_1 и k_9 является противоположным.

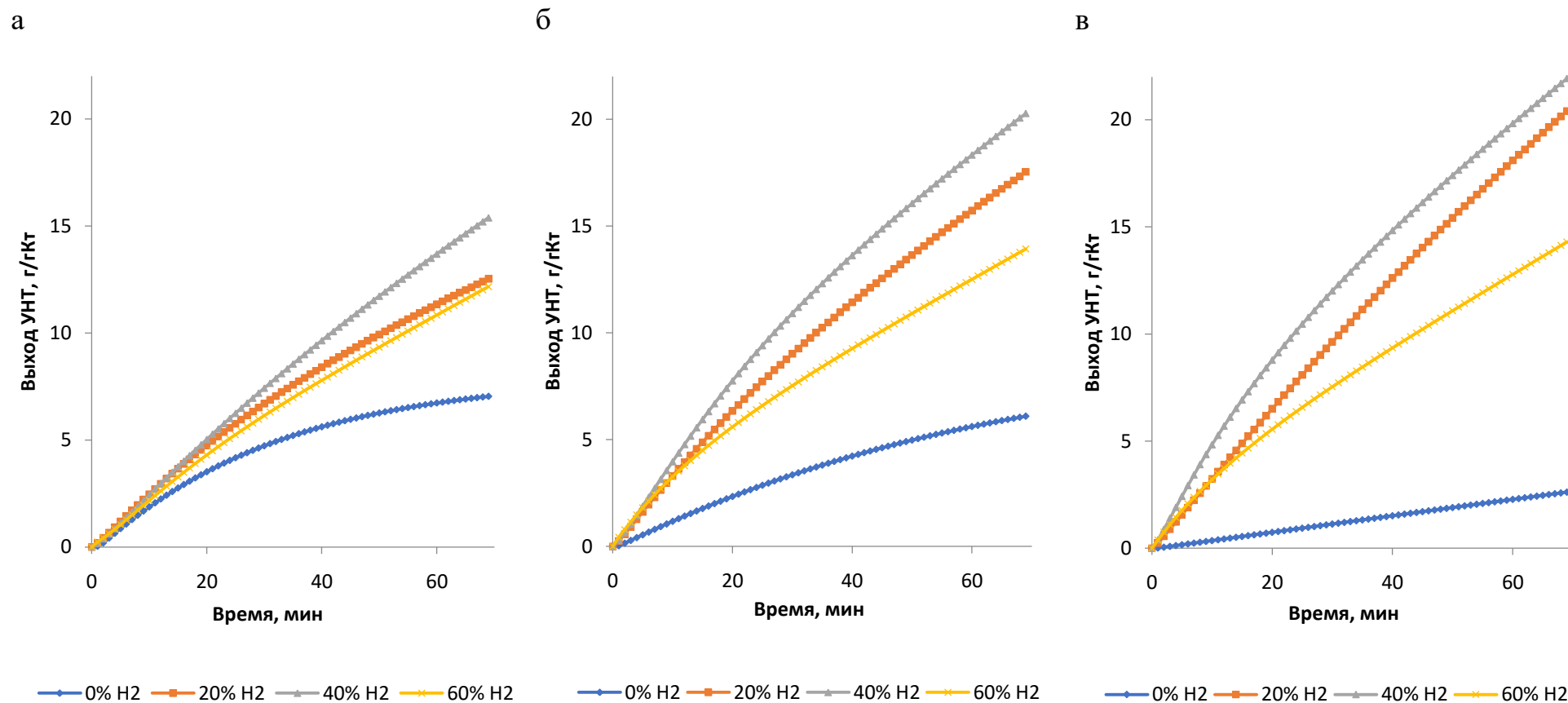


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые при различной исходной концентрации водорода, полученные при варьировании константы k_7 :
а – $k_7 = 0,5$; б – $k_7 = 5,5$; в – $k_7 = 100$

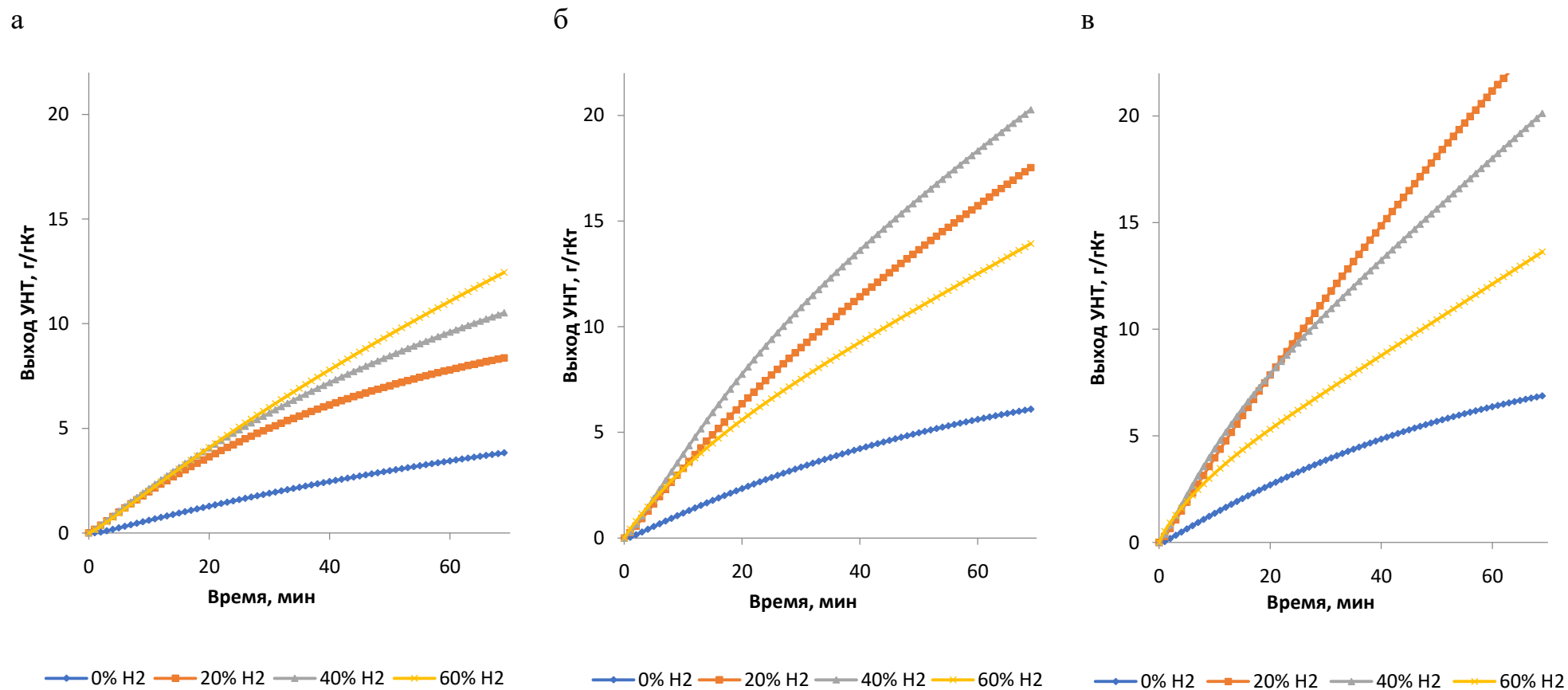


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые при различной исходной концентрации водорода, полученные при варьировании константы k_9 :

а – $k_9 = 1,3 \cdot 10^{-5}$; б – $k_9 = 7,3 \cdot 10^{-5}$; в – $k_9 = 15,3 \cdot 10^{-5}$

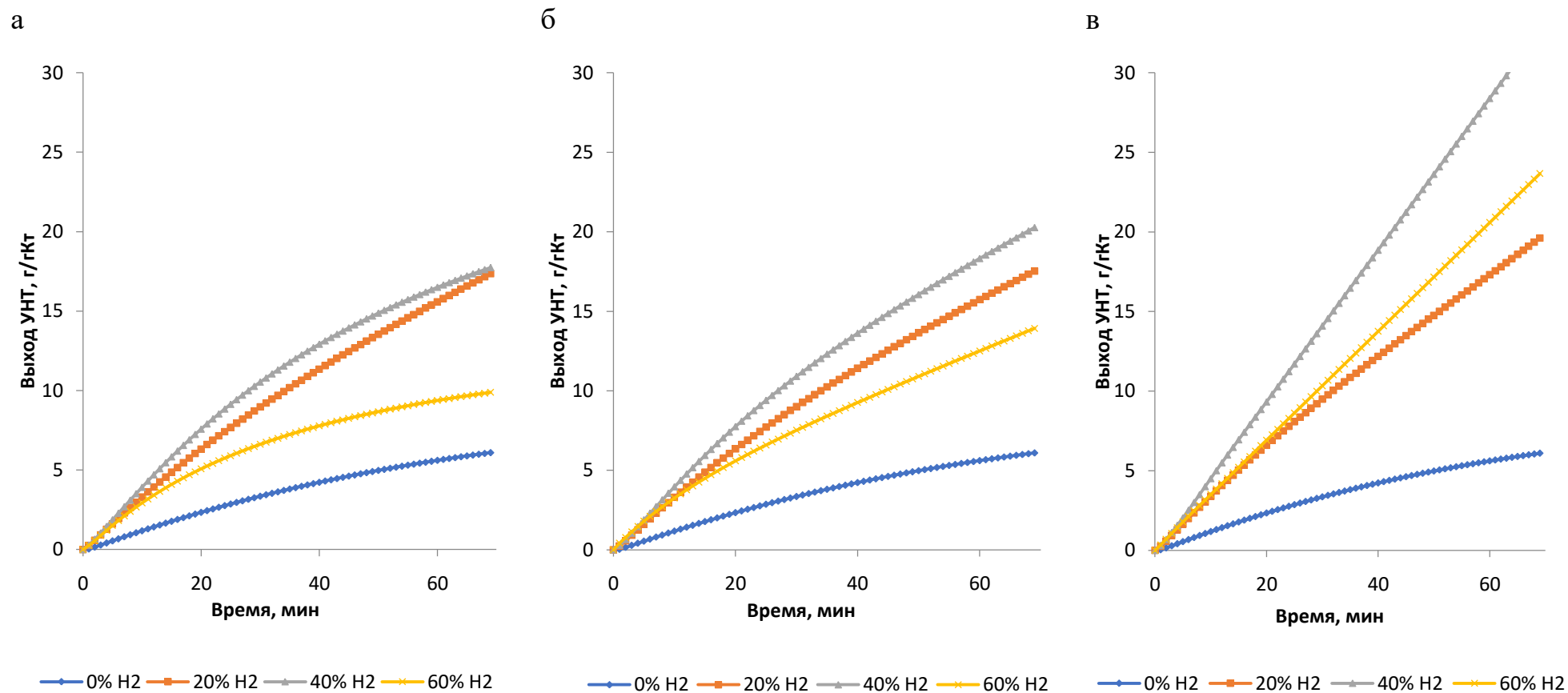


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые при различной исходной концентрации водорода,

полученные при варьировании константы k_{10} :

а – $k_{10} = 0,004$; б – $k_{10} = 0,04$; в – $k_{10} = 0,4$

7. Константа десорбции водорода с активных центров катализатора k_{10} (стадия №10 в таблице 3.3).

Константа десорбции водорода влияет лишь на кинетические кривые роста УНТ при пиролизе метановодородных смесей. При увеличении k_{10} кривые выпрямляются благодаря увеличению количества свободных активных центров катализатора (рисунок 3.12в), при уменьшении k_{10} , соответственно, затухают раньше из-за увеличения заблокированных водородом активных центров (рисунок 3.12а).

Выводы по главе 3

1. Разработана математическая модель описания кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей переменного состава. Математическая модель содержит уравнения изменения концентраций компонентов сплошной и дисперсной фаз, участвующих в пиролизе, и позволяет рассчитывать их концентрацию в любой момент времени в любой точке реактора.

2. Разработана кинетическая схема пиролиза метановодородных смесей, содержащая 10 стадий и позволившая смоделировать и объяснить характер кинетических кривых роста УНТ, полученных при пиролизе метановодородных смесей.

3. При помощи разработанной математической модели установлено, что максимальный выход УНТ, равный 19,4 г/гКт, может быть достигнут при 30%-ном содержании водорода в исходной газовой атмосфере.

4. Исследовано влияние кинетических констант элементарных стадий разработанной кинетической схемы на характер кинетических кривых роста УНТ.

Глава 4. Математическое моделирование, оптимизация режима работы шнекового реактора каталитического пиролиза метана и применение УНТ

Проведённые экспериментальные исследования и разработанная в главе 3 кинетическая схема пиролиза на железо-кобальт-алюминиевом катализаторе позволяют создать математическое описание полупромышленного шнекового реактора и провести оптимизацию режима его работы. УНТ, полученные в шнековом реакторе, были использованы как армирующая добавка в керамический композит на основе оксидов алюминия и циркония, а также как носитель катодного катализатора водородо-воздушного топливного элемента.

4.1. Схема и принцип действия шнекового реактора непрерывного действия

Разработка установки синтеза УНТ методом каталитического пиролиза углеводородов, включающей шнековый реактор, проводилась в РХТУ имени Д.И. Менделеева в рамках контракта с Министерством образования и науки №16.513.12.3090. Фотография установки представлена на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Фото шнекового реактора синтеза УНТ непрерывного действия

Схема шнекового реактора получения УНТ и водорода приведена на рисунке 4.2. Источник углерода направляется в рабочий канал 3. Образующаяся в результате реакции метановодородная смесь подается в блок отделения углеводородных газов. После этого углеводороды возвращаются в реактор, а производственный водород направляется на склад.

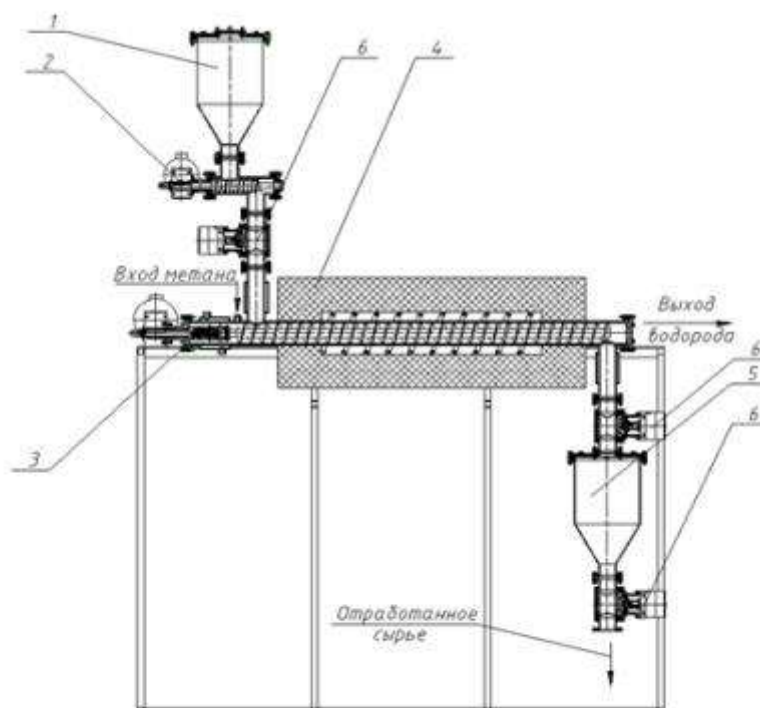


Рисунок 4.2 – Схема шнекового реактора получения УНТ каталитическим пиролизом углеводородного сырья:

1 - загрузочный бункер; 2 – дозатор; 3 - рабочий канал; 4 – печь; 5 - приемный бункер; 6 - поворотные клапаны

Катализатор пиролиза непрерывно подается из загрузочного бункера 1 через дозатор 2 в рабочий канал реактора 3 и внутри реактора перемещается с помощью шнека. Рабочий канал нагревают с помощью печи, температуру в реакторе поддерживают в пределах $600-1000^{\circ}\text{C}$. В рабочем канале происходит пиролиз углеводородного газа с получением водородсодержащего газа и твердого углеродного продукта.

Синтезированный углеродный материал собирается в приемном бункере 5. Перед нагревом реактор продувают инертным газом с целью удаления воздуха,

попавшего в реактор во время технических остановок и планово-предупредительных ремонтов.

Синтез УНТ на шнековом реакторе был осуществлен в лаборатории высоких давлений. Параметры проведения синтеза приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры проведения синтеза УНТ и водорода на шнековом реакторе непрерывного действия

№ п/п	Параметр	Единица измерения	Значение параметра
1	Время продувки реактора аргоном	час	0,5
2	Скорость нагрева печи	°С/мин	5
3	Конечная температура печи	°С	800
4	Время нагрева печи	час	2,58
5	Время выхода в рабочий режим	час	0,5
6	Концентрация водорода в газообразных продуктах пиролиза	% об.	75-83
7	Расход метана	нм ³ /час	0,07
8	Расход газообразных продуктов пиролиза	нм ³ /час	0,125
9	Скорость вращения шнека	об/мин	0,2
10	Расход катализатора	г/мин	0,25
11	Время работы реактора в рабочем режиме	час	4
12	Масса полученных неочищенных УНТ	кг	0,166
13	Производительность реактора в пересчете на очищенные УНТ зольностью 4,2%	г/час	30

Производительность шнекового реактора составила ~30 г/ч по УНТ и 125 л/ч по водородсодержащему газу состава Н₂ – 80%, СН₄ – 20%.

Синтезированные УНТ имели следующие характеристики: содержание катализатора менее 2%, насыпная плотность $0,05 \text{ г/см}^3$, внешний диаметр 5-40 нм, внутренний диаметр 5-20 нм.

Зольность полученного углеродного продукта составила 37%, таким образом, удельная производительность реактора по УНТ составляет:

$$W = \frac{m_{\text{УНТ}}}{m_{\text{Кт}}} = \frac{166 - 166 \cdot 0,37}{166 \cdot 0,37} = 1,7 \frac{\text{г}}{\text{гКт}} \quad (4.1)$$

4.2. Математическая модель шнекового реактора синтеза УНТ и водорода

Так же как и при моделировании кинетики синтеза УНТ, при составлении математической модели шнекового реактора рассматривается двухфазная многокомпонентная система. Сплошная фаза содержит метан, водород и атомарный водород. Дисперсная фаза содержит 8 соединений: катализатор Кт, $[\text{CH}_3\text{-Кт}]$, $[\text{CH}_2\text{-Кт}]$, $[\text{CH}\text{-Кт}]$, $[\text{C}\text{-Кт}]$, $[\text{H}\text{-Кт}]$, УНТ, аморфный углерод $[\text{C}_\text{А}\text{-Кт}]$. Сплошная и дисперсная фаза движутся противоточно. Дисперсная фаза приводится в движение с помощью шнекового механизма [165, 169-171].

При составлении математической модели приняты следующие допущения:

1. Дисперсная фаза равномерно распределена по сечению аппарата и движется прямолинейно. Скорость движения дисперсной фазы определяется скоростью вращения шнека по соотношению:

$$v_2 = h \cdot V_{\text{вр}} \quad (4.2)$$

где v_2 – линейная скорость движения дисперсной фазы, м/с; h – шаг шнека, м; $V_{\text{вр}}$ – скорость вращения шнека, об/мин.

2. В диффузионной модели для описания изменения концентрации компонентов сплошной фазы не учитывается поперечная диффузия.

3. С учетом идентичности катализатора пиролиза и температуры синтеза, кинетическая схема, разработанная в разделе 3, справедлива и при моделировании синтеза УНТ в шнековом реакторе.

4. Математическая модель описывает процесс синтеза УНТ, происходящий при постоянной температуре 800°C, поэтому уравнение теплового баланса не составлялось.

Изменение концентрации компонентов сплошной фазы определяется соотношением:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_1 \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \hat{J}_i, \quad (4.3)$$

где v_1 – линейная скорость газовой смеси, м/с; C_i – концентрация i -го компонента газовой фазы ($i = 1 \dots 3$), моль/м³; D_i – коэффициент диффузии i -го компонента газовой фазы, м²/с; $\hat{J}_i$ – скорость образования или расходования i -го компонента по реакциям, протекающим на поверхности катализатора, моль/(м³·с); t – время, с; x – продольная координата реактора, м (начало отсчета для оси x – точка входа сплошной фазы в аппарат).

Концентрация каждого компонента сплошной фазы известна в начальный момент времени и задана начальным условием:

$$C_i(t = 0, x) = C_i^0(x). \quad (4.4)$$

Также зададим граничные условия для уравнения (4.3), определяющие концентрации компонентов на входе и выходе из реактора:

$$\begin{cases} C_i(x = 0) = C_i^{ex} \\ \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=l_{ann}} = 0 \end{cases}, \quad (4.5)$$

где l_{ann} – длина аппарата, м; C_i^{ex} – исходная концентрация газового компонента на входе в реактор, моль/м³.

С учетом допущения 1, изменение концентрации компонентов дисперсной фазы может быть описано следующим образом:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - v_2 \frac{\partial C_i}{\partial x} = J_i \quad (4.6)$$

где C_i – поверхностная концентрация компонента твердой фазы, приведенная к единице массы катализатора, моль/кг; J_i – скорость образования

или расходования i -го компонента дисперсной фазы по реакциям, протекающим на поверхности катализатора, моль/(кг·с); v_2 – линейная скорость движения дисперсной фазы, м/с.

Начальные условия для решения уравнения (4.6):

$$C_i(t = 0, x) = C_i^0(x), \quad (4.7)$$

где $C_i^0(x)$ – распределение концентрации i -го компонента дисперсной фазы в начальный момент времени по длине аппарата, моль/кг.

Граничные условия для уравнения (4.6):

$$C_i(x = l) = C_i^{ex} \quad (4.8)$$

где C_i^{ex} – поверхностная концентрация i -го компонента дисперсной фазы на входе в реактор, моль/кг.

Движение компонентов сплошной и твердой фаз в реакторе организовано противоточно, поэтому точка входа в реактор для компонентов сплошной фазы – $x = 0$, для компонентов твердой фазы – $x = l$.

Кроме того, математическая модель шнекового реактора содержит уравнение баланса массы катализатора:

$$\frac{\partial m_{Kt}}{\partial t} - v_2 \frac{\partial m_{Kt}}{\partial x} = 0, \quad (4.9)$$

где m_{Kt} – масса катализатора, кг.

Начальное условие:

$$m_{Kt}(t = 0, x) = m_{Kt}^0(x). \quad (4.10)$$

Граничное условие:

$$m_{Kt}(x = l) = m_{Kt}^{ex} \quad (4.11)$$

где m_{Kt}^{ex} – масса катализатора на входе в реактор, кг.

Таким образом, математическая модель непрерывного синтеза УНТ в шнековом реакторе состоит из уравнений изменения концентраций компонентов сплошной и дисперсной фазы, включая начальные и граничные условия, и уравнения баланса массы катализатора (4.3 – 4.11). С учетом кинетической

схемы, разработанной в разделе 3, уравнения изменения концентраций компонентов сплошной фазы будут иметь следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial t} + v_1 \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial x} &= D_{CH_4} \frac{\partial^2 C_{CH_4}}{\partial x^2} - \nu_1 + \nu_7 \\ \frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} + v_1 \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x} &= D_{H_2} \frac{\partial^2 C_{H_2}}{\partial x^2} + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 - \nu_9 + \nu_{10} \\ \frac{\partial C_H}{\partial t} + v_1 \frac{\partial C_H}{\partial x} &= D_H \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} + \nu_1 - \nu_2 - \nu_3 - \nu_4 - \nu_7 - \nu_8 + \nu_9 - \nu_{10} \end{aligned} \right\} \quad (4.12)$$

Уравнения изменения концентраций компонентов дисперсной фазы:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_{Kt}}{\partial t} - v_2 \frac{\partial C_{Kt}}{\partial x} &= -\nu_1 + \nu_5 + \nu_7 - \nu_8 - \nu_9 + \nu_{10} \\ \frac{\partial C_{[CH_3-Kt]}}{\partial t} - v_2 \frac{\partial C_{[CH_3-Kt]}}{\partial x} &= \nu_1 - \nu_2 \\ \frac{\partial C_{[CH_2-Kt]}}{\partial t} - v_2 \frac{\partial C_{[CH_2-Kt]}}{\partial x} &= \nu_2 - \nu_3 \\ \frac{\partial C_{[CH-Kt]}}{\partial t} - v_2 \frac{\partial C_{[CH-Kt]}}{\partial x} &= \nu_3 - \nu_4 \\ \frac{\partial C_{[C-Kt]}}{\partial t} - v_2 \frac{\partial C_{[C-Kt]}}{\partial x} &= \nu_4 - \nu_5 - \nu_6 \\ \frac{\partial C_{[H-Kt]}}{\partial t} - v_2 \frac{\partial C_{[H-Kt]}}{\partial x} &= \nu_8 + \nu_9 - \nu_{10} \\ \frac{\partial C_{[C_A-Kt]}}{\partial t} - v_2 \frac{\partial C_{[C_A-Kt]}}{\partial x} &= \nu_6 - \nu_7 \\ \frac{\partial C_{C_{HT}}}{\partial t} - v_2 \frac{\partial C_{C_{HT}}}{\partial x} &= \nu_5, \end{aligned} \right\} \quad (4.13)$$

Уравнения математической модели (4.3) - (4.11) решали численными методами. Уравнение изменения концентраций компонентов сплошной фазы представляет собой дифференциальное уравнение параболического типа 2 порядка, для его решения использовали метод прогонки. Уравнения изменения концентраций компонентов дисперсной фазы и уравнение баланса массы катализатора – дифференциальные уравнения в частных производных 1 порядка, решены с использованием неявной разностной схемы. Рассчитав математическую

модель, мы получим концентрации всех компонентов сплошной и дисперсной фазы в каждой точке реактора и в каждый момент времени. Это позволит проанализировать адекватность разработанной модели эксперименту и провести оптимизацию шнекового реактора. Программный комплекс для решения уравнений разработанной математической модели написан на языке программирования Java и включен в состав единого программного комплекса.

4.3. Результаты математического моделирования синтеза УНТ в шнековом реакторе непрерывного действия

Результаты расчетов математической модели (4.3 – 4.11) сравнивали с экспериментальными данными; разработанная математическая модель при использовании кинетических констант из таблицы 3.2, подобранных для кинетических экспериментов, демонстрирует соответствие экспериментальных и расчетных данных в реакторе непрерывного действия. Экспериментальный выход УНТ составил 1,7 г/гКт, расчетный – 1,55 г/гКт, относительная ошибка расчета – 8,82%.

При скорости движения катализатора 1 см/мин (что соответствует скорости вращения шнека 0,2 об/мин) и расходе катализатора 0,25 г/мин (см. таблицу 4.1), производительность реактора по УНТ (масса чистых УНТ, без учета частиц катализатора на концах трубок) в установившемся режиме работы реактора составит 28,25 г/ч.

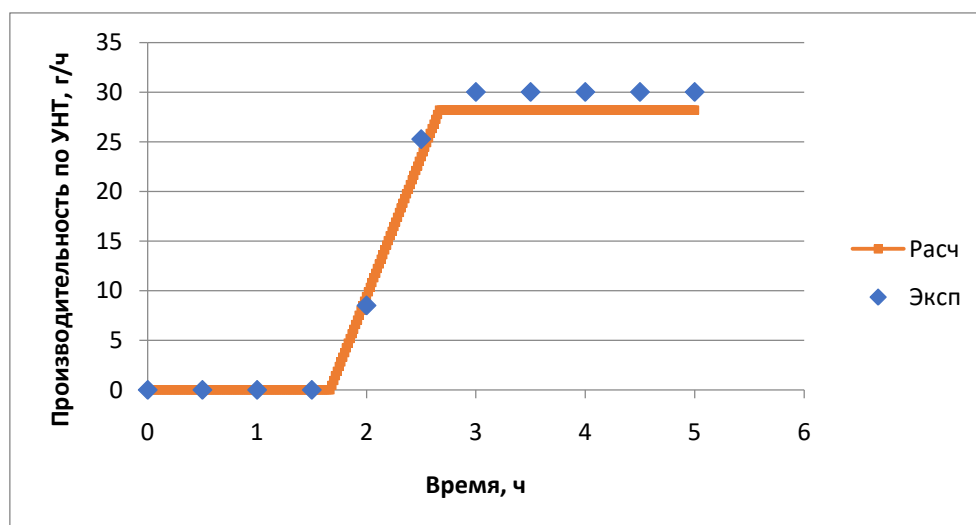


Рисунок 4.3 – Сравнение экспериментальных и расчетных данных по производительности в реакторе

Математическая модель (4.3) - (4.11) позволяет проследить изменение концентрации всех участвующих соединений по длине реактора, включая промежуточные. На рисунках 4.4 – 4.5 представлено распределение доли активных центров катализатора, аморфного углерода, блокирующего активные центры, и синтезируемых УНТ по длине реактора в установившемся режиме. Поскольку движение сплошной и дисперсной фаз организовано противоточно, точке входа дисперсной фазы соответствует длина реактора, равная 1 м (по графику справа налево).

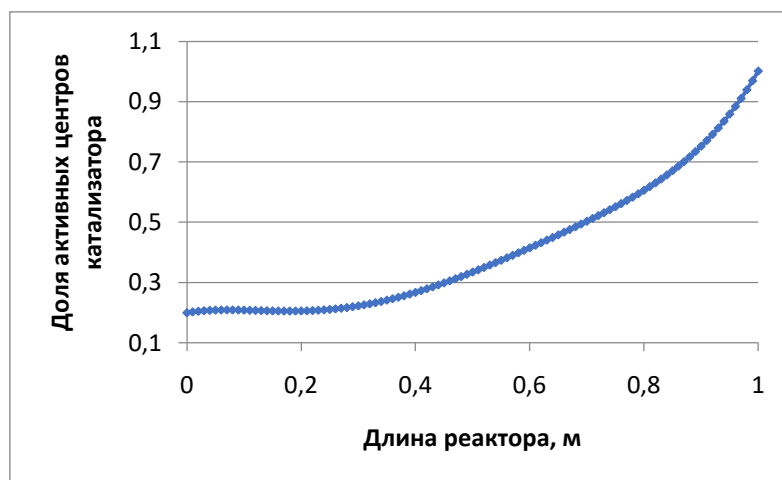


Рисунок 4.4 – Изменение доли активных центров катализатора по длине реактора

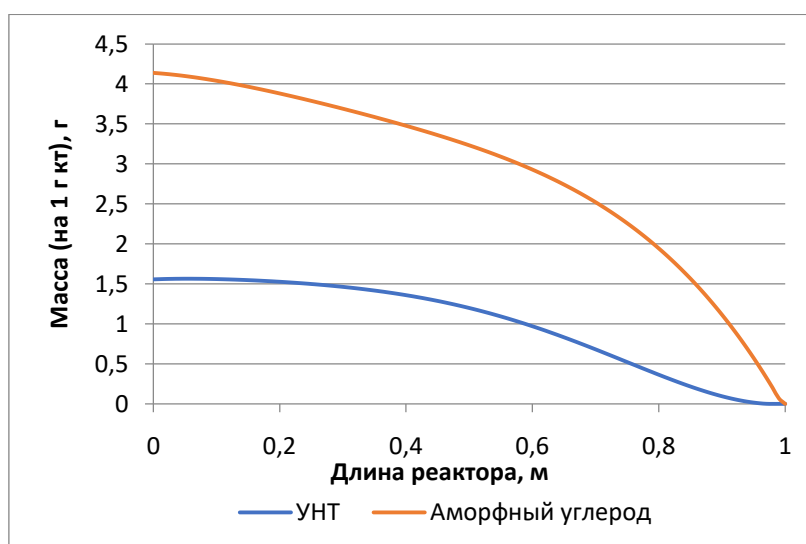


Рисунок 4.5 – Изменение массы УНТ и аморфного углерода по длине реактора

Из анализа рисунка 4.4 следует, что примерно 20% активных центров катализатора остаются свободными и пригодными для протекания реакции, что

обусловлено разработанной кинетической схемой процесса, включающей стадии удаления аморфного углерода с активных центров. Рисунок 4.5 показывает соотношение масс синтезированных УНТ и аморфного углерода, равное примерно 1:2,7.

Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод, что для данного реактора возможно подобрать условия синтеза, которые обеспечат больший выход УНТ. Следующим шагом работы является оптимизация режима работы шнекового реактора.

4.4. Оптимизация режима работы шнекового реактора каталитического пиролиза метана

При проведении оптимизации нужно определить критерий оптимизации, а также управляющие параметры. В качестве критерия оптимизации для реакторов синтеза УНТ традиционно выбирают либо производительность реактора по УНТ, либо выход УНТ в г/г катализатора, либо проводить оптимизацию по обоим критериям одновременно. В данной работе проведена оптимизация по одному критерию – производительности реактора по УНТ, по двум причинам:

1. При оптимизации реактора по двум критериям: производительности реактора по одному из целевых продуктов и выходу данного продукта – исследователи часто сталкиваются с проблемой, заключающейся в том, что максимумы этих двух критериев не совпадают и могут находиться на значительном расстоянии друг от друга. То есть максимальная производительность реактора может достигаться при небольшом выходе УНТ и наоборот. Причина данного эффекта следующая: рост УНТ на активных центрах катализатора может прекратиться либо с окончанием эксперимента, либо в связи с зауглероживанием активных центров. В общем случае, время роста УНТ ограничено временем синтеза, а в случае синтеза в непрерывнодействующем реакторе – временем пребывания катализатора. Если уменьшать скорость движения катализатора в реакционном канале, увеличится выход УНТ, но уменьшится общее количество синтезированных УНТ, что влечет уменьшение

производительности реактора. Как следует из анализа литературных источников, оптимальные условия синтеза чаще всего лежат между максимумами выхода и производительности, их поиск требует специальных методик.

2. В главе 3 разработана кинетическая схема и найдены кинетические константы модели, описывающей пиролиз метана на железо-кобальт-алюминиевых катализаторах. Выход УНТ на данных катализаторах определяется прежде всего кинетической схемой и не будет существенно меняться в рамках данной работы.

При выборе управляющих параметров оптимизации режима работы шнекового реактора рассматривали температуру процесса, расходы сплошной и дисперсной фаз, скорость вращения шнека, а также состав исходной газовой смеси. Как показали кинетические эксперименты, в реакции пиролиза участвует лишь малая доля общего количества метана в сплошной фазе. Поэтому, очевидно, варьирование расхода сплошной фазы не окажет влияния на итоговые значения производительности. Как показали проведенные экспериментальные и расчетные исследования (главы 2 и 3), максимальный выход УНТ может быть достигнут при пиролизе метановодородной смеси, содержащей 70% CH_4 и 30% H_2 , поэтому состав исходной газовой смеси также далее не рассматривали.

Таким образом, в качестве управляющих параметров использовались температура, расход катализатора и скорость вращения шнека и задача оптимизации формулируется следующим образом:

$$P_{\text{УНТ}}(T, G_{\text{Кт}}, V_{\text{вр}}) \rightarrow \max \quad (4.14)$$

где $G_{\text{Кт}}$ – расход катализатора, мг/мин.

При пиролизе метановодородной смеси (70% CH_4 и 30% H_2) в условиях, приведенных в Таблице 4.1, производительность шнекового реактора составит 82,5 г/ч. Просканировав температурный интервал 750-850°C с шагом 5 градусов (расход катализатора исходный – 0,25 г/мин), было выявлено, что максимальная производительность реактора 86,49 г/ч достигается при температуре 770°C, что согласуется с результатами экспериментальных кинетических исследований.

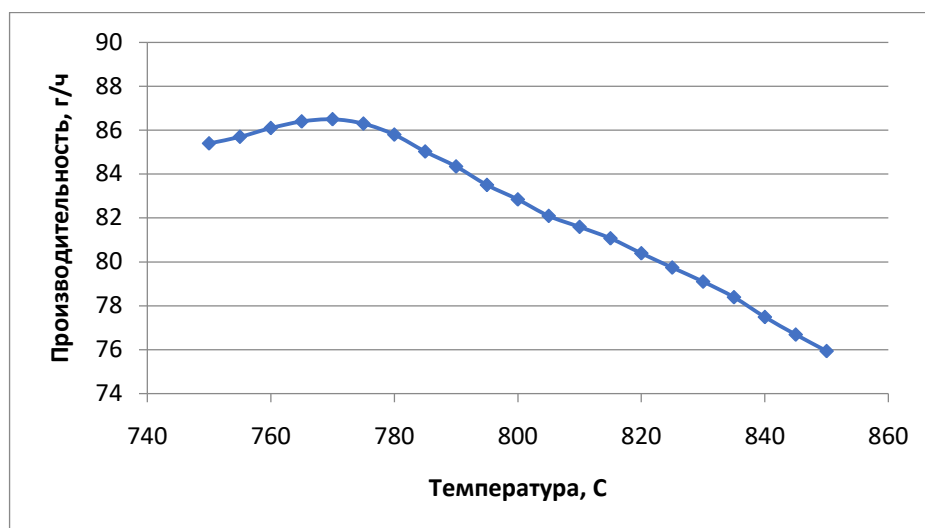


Рисунок 4.6 – Зависимость производительности реактора от температуры пиролиза

Далее в качестве управляющего параметра рассматривали расход катализатора. Для наглядности на рисунке 4.7 представлены зависимости производительности реактора от расхода катализатора при оптимальной температуре 770°C, а также температурах 800°C и 740°C ($\pm 30^\circ\text{C}$ от оптимальной).

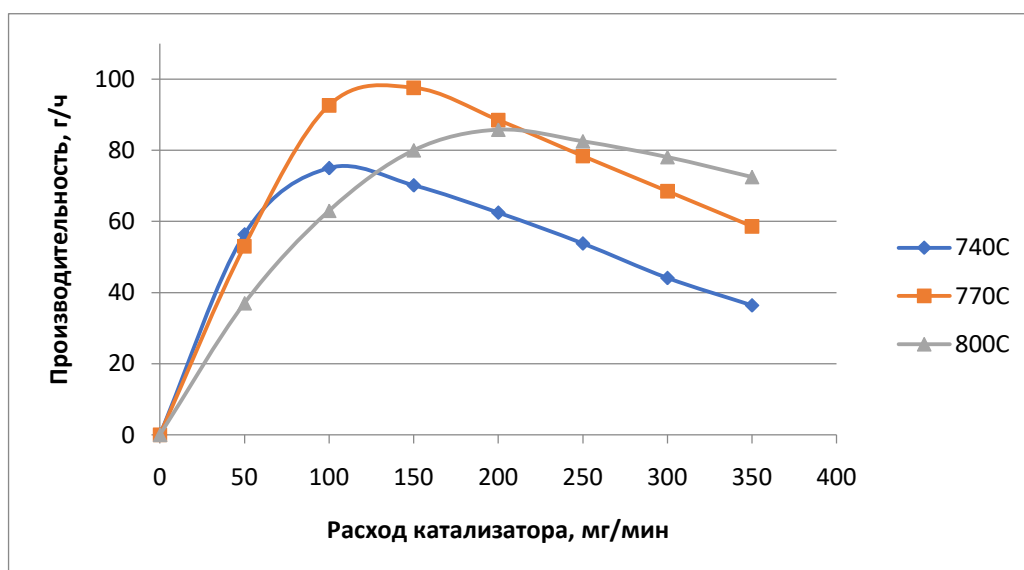


Рисунок 4.7 – Зависимость производительности реактора от расхода катализатора при различных температурах

Как видно из рисунка 4.7, с увеличением температуры сдвигаются максимумы производительности в сторону увеличения расхода катализатора. Максимальный выход при 740°C превышает максимальный выход при 800°C, т.к. при повышении температуры быстрее происходит дезактивация активных

центров катализатора (см. рисунок 2.4 – результаты экспериментальных исследований при варьировании температуры пиролиза). Так же из рисунка 4.7 следует, что максимальная производительность достигается при 770°C и при расходе катализатора в интервале 100-200 мг/мин. Для уточнения оптимального расхода катализатора, проведено исследование режимов работы методом сканирования с шагом по расходу катализатора 5 мг/мин (рисунок 4.8). Максимальная производительность достигается при значении расхода катализатора, равного 140 мг/мин, и составляет 98,67 г/ч.

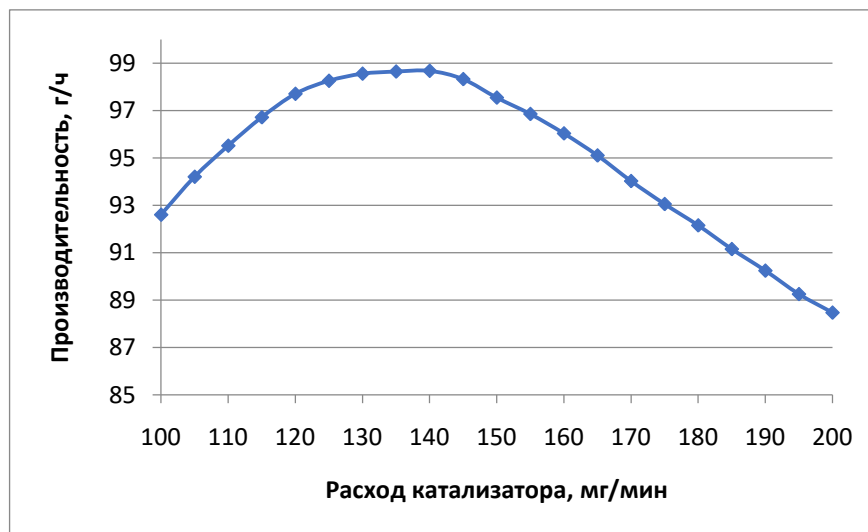


Рисунок 4.8 – Зависимость производительности реактора по УНТ от расхода катализатора при температуре 770°C

Далее исследовали влияние скорости вращения шнека на производительность реактора при найденных оптимальной температуре и оптимальном расходе. Скорость вращения шнека определяет время пребывания катализатора в реакционном пространстве. Шаг шнека составляет 5 см, таким образом при скорости вращения шнека 0,2 об/мин скорость передвижения катализатора составляет 1 см/мин. При увеличении скорости вращения шнека время пребывания уменьшается, соответственно уменьшается выход и увеличивается производительность реактора. Разница в скорости вращения шнека в 0,05 об/мин приведет к разнице времени пребывания катализатора примерно в 33 минуты, таким образом, малейшие изменения скорости вращения шнека приводят к заметному изменению времени пребывания, а соответственно

изменениям выхода и производительности реактора. Зависимость производительности от скорости движения катализатора представлена на рисунке 4.9. Максимальная производительность реактора по УНТ может составлять 106 г/ч при скорости вращения шнека 0,16 об/мин, однако, настройка скорости вращения шнека может быть ограничена конструктивными особенностями реактора.

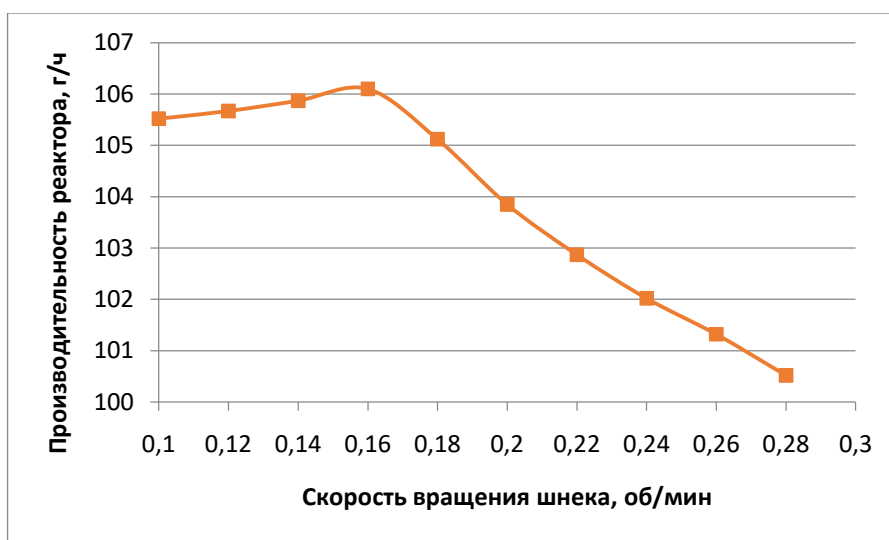


Рисунок 4.9 – Зависимость производительности реактора от скорости вращения шнека. Температура 770°C, расход катализатора 140 мг/мин

Таким образом, для шнекового реактора пиролиза непрерывного действия определили оптимальный режим: температура 770°C, расход катализатора 0,14 г/мин, скорость вращения шнека 0,16 об/мин для достижения максимальной производительности реактора по УНТ 106 г/ч.

4.5. Разработка технологической схемы каталитического пиролиза метана с получением УНТ и водорода

Пиролиз углеводородов позволяет синтезировать не только УНТ, но и водород, который также является ценным продуктом, особенно в связи с бурным развитием водородной энергетики в настоящее время. Согласно описанию эксперимента в разделе 4.1, расход газообразных продуктов пиролиза составил 0,125 м³/час, концентрация водорода в них – 75-83% об. Таким образом, при пиролизе метана в шнековом реакторе, содержащем один реакционный канал, можно получить от 94 до 104 л/ч водорода, в среднем 100 л/ч водорода.

Газообразные продукты пиролиза, содержащие водород и непрореагировавший метан, покидают шнековый реактор при температуре 800°C, тепло этих газов имеет смысл направить на получение технологического пара. Далее из газа пиролиза нужно выделить производственный водород чистотой 99,99%.

Для реализации вышеизложенных идей в рамках совместного проекта с НИФХИ им. Л.Я. Карпова (№02.516.11.6151 «Разработка и создание экспериментального образца установки для получения водорода из углеводородного сырья без выбросов углекислого газа») была разработана технологическая схема синтеза УНТ и водорода. Предлагаемая схема состоит из трёх технологических блоков: блока пиролиза природного газа, блока выделения водорода из газообразных продуктов пиролиза и блока утилизации тепла. Источник углерода (метан) подается в шнековый реактор. Образующаяся газовая смесь направляется в котел-утилизатор, а затем в блок короткоциклового адсорбции (КЦА) на разделение. После отделения водорода углеводороды направляются в камеру сжигания, а водород (чистотой 95 % или более) – на склад.

Модель технологической схемы каталитического пиролиза метана в прикладном пакете Unisim Design, с получением УНТ и производственного водорода представлена на рисунке 4.10.

Реакционный блок со шнековым реактором, содержащим один рабочий канал, позволяет получить до 100 л/ч водорода и около 35 г/ч УНТ. Для увеличения производительности реактора возможно оформление блока пиролиза в виде нескольких кожухотрубных аппаратов, содержащих несколько реакционных каналов. Технологическая схема рассчитана на блок пиролиза, содержащий одну тысячу каналов с получением УНТ в количестве 35 кг/ч, водород – 100 м³/ч. Результаты расчёта материально-теплого баланса представленной технологической схемы приведены в таблице 4.2.

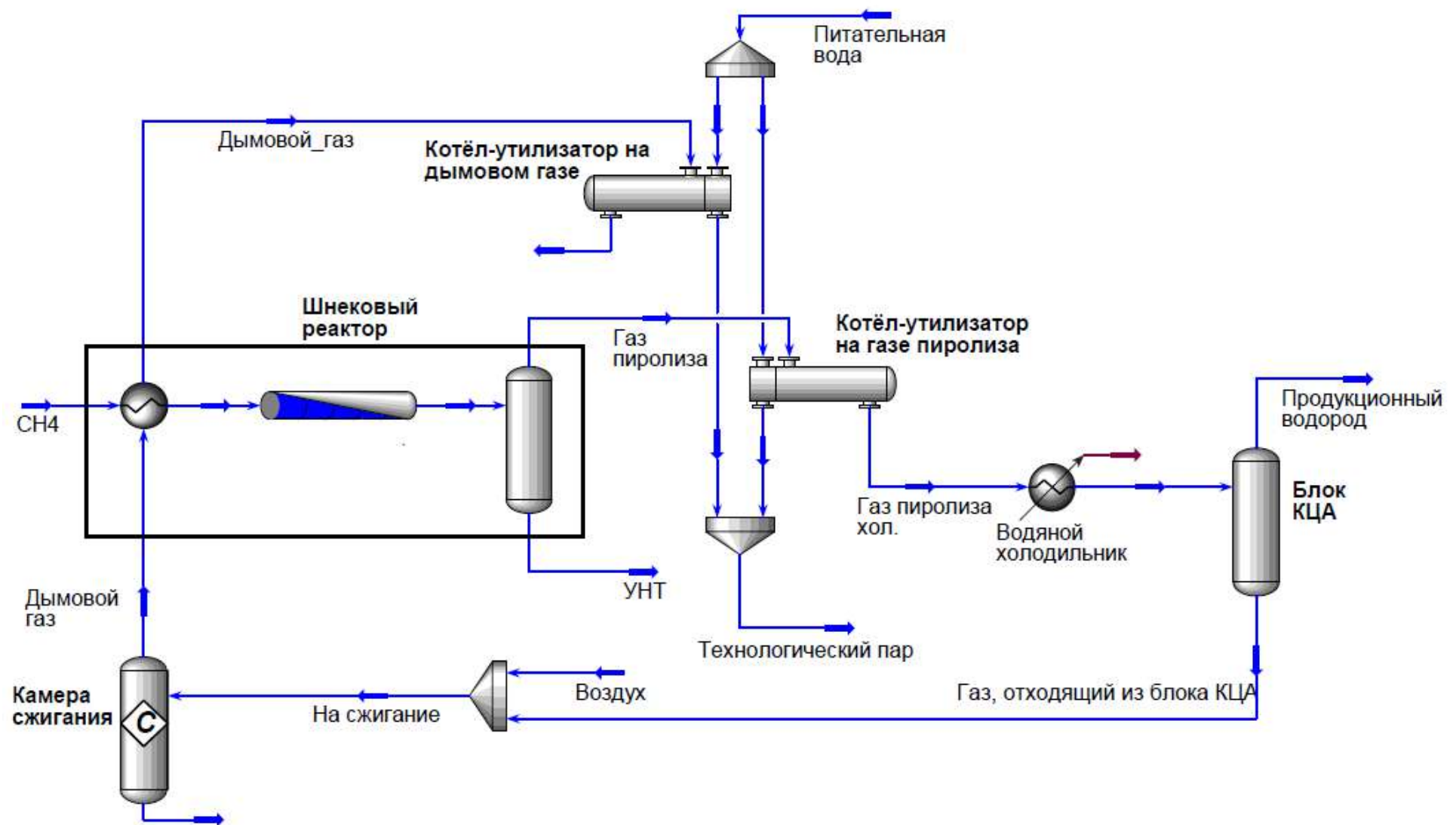


Рисунок 4.10 – Технологическая схема синтеза УНТ и водорода

Таблица 4.2 – Материальный баланс основных потоков схемы

Название потока	CH ₄ на технологию	H ₂	Газ пиролиза	Технол. пар	УНТ	Газ из блока КЦА
Температура, °C	30	40	800	320	800	40
Давление, атм	1	10	1	40	1	1
Расход, кг/час				91690	35	
Расход, м ³ /час	98	100	163			63
Состав, % (об.):						
CH ₄	100		20			62
H ₂		100	80			38
C					100	
H ₂ O				100		

Для моделирования шнекового реактора на схему добавлен реактор идеального вытеснения (plug flow reactor, PFR), сепаратор для разделения продуктов пиролиза (у PFR возможно задать только один продуктовый поток) и теплообменник для моделирования нагрева реактора теплом дымовых газов. Реакция пиролиза добавлена в базис как кинетическая и подключена к PFR. Степень конверсии метана составила 66,7%. Параметры катализатора (истинная плотность, насыпная плотность, размер частиц) заданы на вкладке Raiting (см. рисунок 4.11), входной поток катализатора на схему не добавлялся. Для покрытия эндотермического теплового эффекта процесса пиролиза углеводородов (~190,7 МДж/ч) в межтрубное пространство подаются продукты сжигания топлива (поток «Дымовой газ»). Параметры и покомпонентные балансы выходных потоков шнекового реактора приведены на рисунках 4.12, 4.13 соответственно.

Рисунок 4.11 – Параметры катализатора и реакционных каналов, заданные в Unisim Design

Stream Name	УНТ	Stream Name	Газ пиролиза
Vapour / Phase Fraction	0,0000	Vapour / Phase Fraction	1,0000
Temperature [C]	800,0	Temperature [C]	800,0
Pressure [kPa]	101,3	Pressure [kPa]	101,3
Molar Flow [kgmole/h]	2919	Molar Flow [kgmole/h]	7296
Mass Flow [kg/h]	3,506e+004	Mass Flow [kg/h]	3,516e+004
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	21,35	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	246,6
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	1,325e+004	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	1,207e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	25,32	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	182,6
Heat Flow [kJ/h]	3,866e+007	Heat Flow [kJ/h]	8,806e+007
Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	21,35	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	<empty>

Рисунок 4.12 – Параметры выходных потоков шнекового реактора

	Mole Fractions		Mole Fractions
Methane	0,000000	Methane	0,199887
Hydrogen	0,000000	Hydrogen	0,800113
H2O	0,000000	H2O	0,000000
CO2	0,000000	CO2	0,000000
Carbon	1,000000	Carbon	0,000000
Nitrogen	0,000000	Nitrogen	0,000000
Oxygen	0,000000	Oxygen	0,000000

Рисунок 4.13 – Покомпонентные балансы выходных потоков реактора

Газообразные продукты пиролиза, содержащие в своем составе водород и до 20% об. непрореагировавшего метана (поток «Газ пиролиза»), направляется в котел-утилизатор для получения технологического пара (температура 320°C, давление 40 атм).

Газ пиролиза после котла-утилизатора охлаждается в водяном холодильнике, компремируется и подаётся в блок выделения водорода. Выделение водорода осуществляется методом КЦА, при этом получают производственный водород по ГОСТ 3022-80 концентрацией основного вещества

99,99 % и отходящую газовую смесь (поток «Газ, отходящий из блока КЦА»), используемую в качестве топлива в блоке пиролиза. В основе технологии лежит адсорбционный процесс разделения газообразных смесей, основанный на различной поглотительной способности адсорбентов (уголь, цеолит и др.) по отношению к компонентам разделяемой газовой смеси. Эта технология характеризуется малым временем цикла адсорбции (около 12 мин), что обеспечивает сравнительно небольшие размеры адсорберов. Анализ литературы показал, что наиболее эффективным адсорбентом для выделения водорода из водородсодержащих смесей является активированный уголь.

Блок КЦА включает в себя два адсорбера, суживающие устройства (дюзы), отсекающие клапаны. Газ пиролиза, содержащий ~80% водорода и ~20% метана, подается в блок КЦА. При давлении 10 атм метан и частично водород поглощаются активированным углем. Очищенный водород направляется на склад (поток «Продукционный водород»). Регенерация адсорбента осуществляется сбросом давления и продувкой его частью продукционного водорода. Стадия адсорбции длится около 4 мин, стадия регенерации – около 8 мин.

В пакете Unisim Design не предусмотрено моделирование КЦА, поэтому для отделения водорода с возможностью дальнейшего расчета схемы был использован сепаратор.

Газ, отходящий из блока КЦА в период регенерации адсорбента, направляется в камеру сжигания. Для моделирования камеры сжигания на схему добавлен конверсионный реактор, реакция горения метана задана также как конверсионная реакция (степень конверсии 100%). Поток «Воздух» задан как смесь азота (79% об.) и кислорода (21% об.). По стехиометрии реакции на 1 моль метана приходится 10 моль воздуха. Воздух подается в камеру сжигания с 10%-ным избытком, т.е. в количестве 11 моль на 1 моль метана. Дымовой газ из камеры сжигания направляется на обогрев шнекового реактора и далее в котёл-утилизатор на получение технологического пара.

Разработанная технология предусматривает получение одновременно УНТ и водорода. Нужно отметить, что полная технологическая схема получения двух

продуктов будет включать дополнительно стадии отмывки, сушки, фасовки УНТ, стадию регенерации катализатора, блок КЦА (рисунок 4.14).

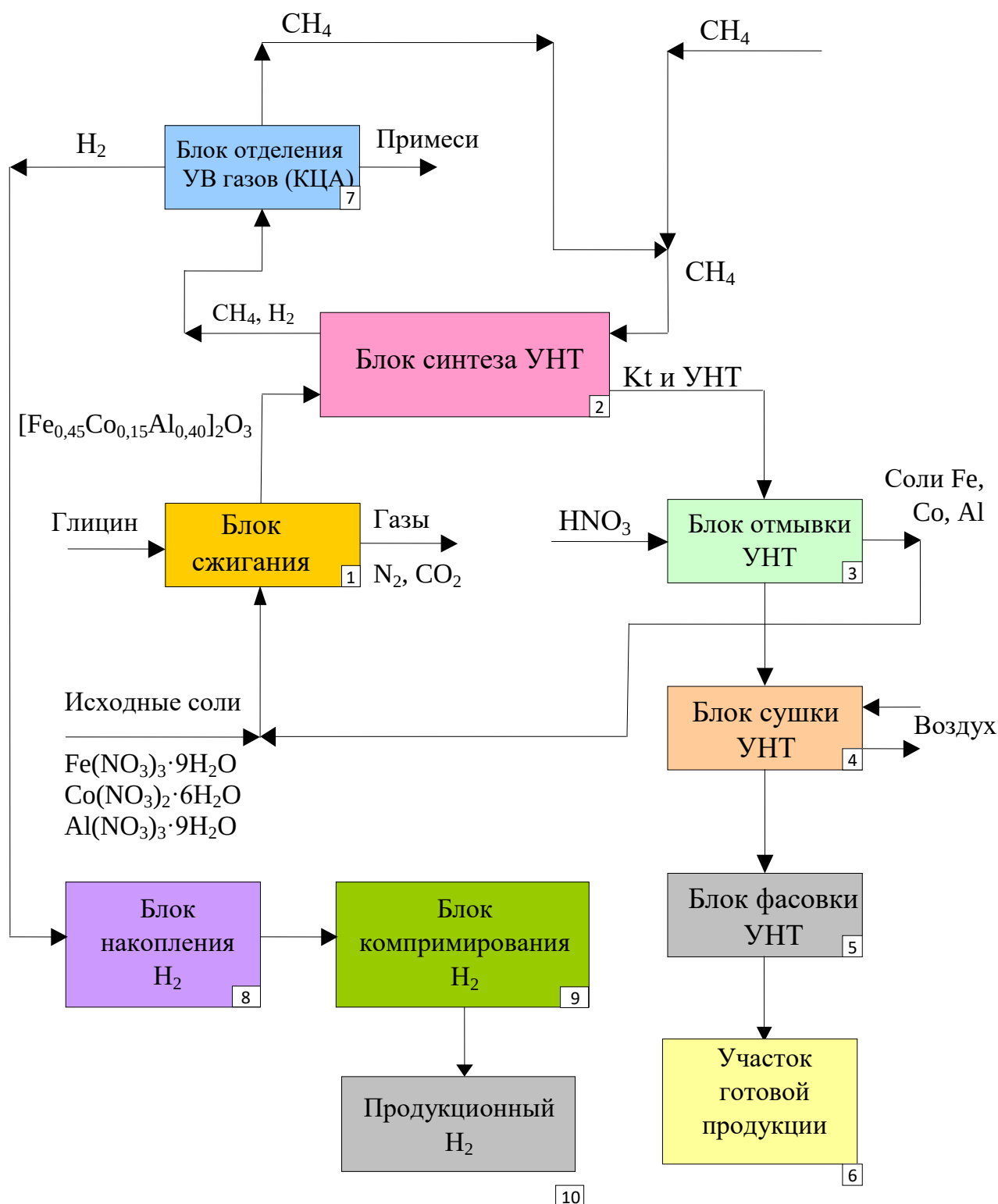


Рисунок 4.14 – Технологическая схема получения УНТ и водорода каталитическим пиролизом метана

Представленная технологическая схема позволяет организовать производство УНТ мощностью до 35 кг/ч (~70 т/год). Эта установка относится к

установкам средней производительности. Предполагается, что подобные установки могут существовать в составе сложных химических комбинатов, где помимо УНТ и водорода будет использоваться также и технологический пар, производимый на этой установке. Предлагаемая установка позволяет одновременно получать три ценных технологических продукта: УНТ, водород и технологический пар, что существенно улучшает её технико-экономические показатели. Кроме того, эта установка характеризуется существенным сокращением выбросов углекислого газа по сравнению с аналогами.

4.6. Применение УНТ в качестве носителей для синтеза катодных катализаторов PtCoCr полимерного топливного элемента

В настоящее время одной из бурно развивающихся отраслей промышленности является водородная энергетика – отрасль энергетики, основанная на использовании водорода для производства и потребления энергии. В частности, для получения энергии из водорода активно исследуются и начинают вводиться в эксплуатацию топливные элементы, представляющие собой химические источники тока, напрямую преобразующие химическую энергию реакции окисления водорода в электрический ток без горения.

На сегодняшний день платиновые катализаторы на сажах являются единственной доступной на рынке каталитической системой, обеспечивающей работу водородо-воздушных топливных элементов (ТЭ) с протонпроводящим полимерным электролитом. В Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН д.х.н. В.А. Богдановской были синтезированы и исследованы платиновые катализаторы PtCoCr с использованием в качестве носителя УНТ, полученных в ходе данной диссертационной работы [172].

Долгое время при производстве коммерческих катализаторов использовалась сажа XC72. Однако плотная структура сажи приводит к транспортным затруднениям, кроме того в процессе эксплуатации ТЭ происходит постепенная деградация каталитической системы, включающая два взаимосвязанных процесса: окисление сажи на катоде с образованием

кислородсодержащих групп и выделением CO_2 , дезактивация катализатора из-за агломерации наночастиц платины.

Основными преимуществами УНТ перед сажами являются:

1. Повышенная коррозионная стойкость. УНТ обладают более упорядоченной графеновой структурой по сравнению с аморфными сажами, что делает их устойчивыми к окислению в агрессивных условиях катода (низкий pH, высокий потенциал). Это замедляет деградацию носителя и продлевает срок службы катализатора.

2. Оптимизированная пористая структура. При использовании УНТ в составе каталитических слоев МЭБ формируется развитая сеть мезопор (2-50 нм), что улучшает отвод воды, подвод кислорода к катализатору, протонную проводимость.

Высокая коррозионная устойчивость УНТ, связанная с их совершенной графеновой структурой, создает существенные трудности при формировании каталитических центров металлической фазы. Для обеспечения прочного закрепления наночастиц платины или других каталитически активных металлов необходимо предварительное создание на поверхности УНТ специальных функциональных групп, которые выступают центрами адгезии.

Функционализацию УНТ проводили двумя способами: "мягким" и "жестким" окислением [173]. Метод "мягкого" окисления предполагает обработку УНТ смесью серной и азотной кислот в соотношении 3:1 при умеренных температурах 40-60°C в течение 1-2 часов. Такой режим позволяет создать на поверхности необходимое количество кислородсодержащих групп (карбоксильных, гидроксильных и карбонильных) при сохранении основной структуры УНТ. Более агрессивное "жесткое" окисление проводится при повышенных температурах 80-120°C в течение 4-6 часов и приводит к более интенсивному образованию функциональных групп, однако сопровождается частичным разрушением поверхности и появлением структурных дефектов. В таблице 4.3 представлены характеристики УНТ до и после функционализации.

Таблица 4.3 – Характеристики УНТ до и после функционализации

Характеристика	Исходный образец	После «мягкого окисления»	После «жесткого» окисления
Удельная поверхность, СБЭТ, м ² /г	128,7 ± 0,44	234,3 ± 1,06	17,16 ± 0,03
Суммарный объем пор, см ³ /г	1,6109	1,3688	0,0976
Объем мезопор, см ³ /г	1,5613	1,3615	0,0943
Объем микропор, см ³ /г	0,0496	0,0906	0,0075
Преимущественный размер мезопор, нм	2 - 3	16	19
Истинная плотность, г/см ³	1,5646	2,0533	2,2295

Коррозионная устойчивость УНТ, определяющая перспективность их дальнейшего использования для синтеза катодных каталитических систем, исследована двумя методами коррозионного воздействия: химическим (обработка 0.5 М H₂SO₄ при периодическом повышении температуры до 60 °С) в течение длительного времени (50 и 100 часов обработки при температуре 60°С) и электрохимическим (циклирование потенциала электрода в интервале потенциалов 0.6 – 1.1 В и 0.6 – 1.3 В при скорости развертки потенциала 0.1 В/с).

Результаты коррозионного тестирования носителей методом химического воздействия представлены в таблице 4.4 и на рисунке 4.15. Поведение углеродных материалов в электрохимических условиях характеризуется существенными различиями, особенно заметными при анализе поляризационной емкости в области потенциалов 0.1-0.2 В, соответствующей точке нулевого заряда. В этом потенциале, где степень покрытия поверхности кислородсодержащими группами минимальна, наиболее четко проявляется разница между традиционной сажей ХС72 и УНТ. Как видно из таблицы 4.4, после химической обработки сажа ХС72 демонстрирует снижение поляризационной емкости, что указывает на деградацию ее поверхности. Напротив, для УНТ наблюдается обратный эффект – увеличение

емкости, что объясняется эффективным удалением остаточных оксидов катализатора, присутствовавших после синтеза УНТ. Этот процесс очистки приводит к увеличению доступной электрохимически активной поверхности.

Таблица 4.4 – Сопоставление структурных и электрохимических характеристик углеродных материалов: исходных и после химического коррозионного воздействия.

Тип УМ, ($S_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$)	Время обработки при 60°C , ч	C , Ф/г $\Delta E=0 -$ 1.4 В	C , Ф/г $\Delta E=0.1 -$ $0.2 \text{ В};$ ($S_{ЭАП}$, $\text{м}^2/\text{г};$ 5мкФ/см^2)	C , Ф/г $\Delta E=1.0 - 1.1$ $\text{В}; (S_{ЭАП},$ $\text{м}^2/\text{г};$ $10\text{мкФ/см}^2)$	C , Ф/г $\Delta E=0.55 -$ 0.65 В
ХС72 (230)	0 (исх.)	27	11.5 (234)	12.3 (123)	22.3
ХС 72	50	30.2	13.9 (278)	13.1 (131)	13.8
ХС 72	100	16.2	5.9 (118)	5.4 (54)	7.7
УНТ (128)	0 (исх.)	7.7	5.2 (104)	3.8 (38)	5.0
УНТ	50	10	5.4 (108)	6.1 (61)	7.0
УНТ	100	10	5.5 (110)	5.7 (57)	7.0

При исследовании в более широком диапазоне потенциалов, где происходят процессы образования и восстановления поверхностных оксидов, оба материала сохраняют характерные особенности поведения. Сажа ХС72 показывает уменьшение количества кислородсодержащих групп, тогда как УНТ демонстрируют небольшой рост их содержания. Особенно ярко различия проявляются при длительном воздействии 0.5 М серной кислоты – в этих условиях сажа подвергается интенсивному окислению с последующим растворением образовавшихся оксидов, в то время как УНТ сохраняют высокую стабильность.

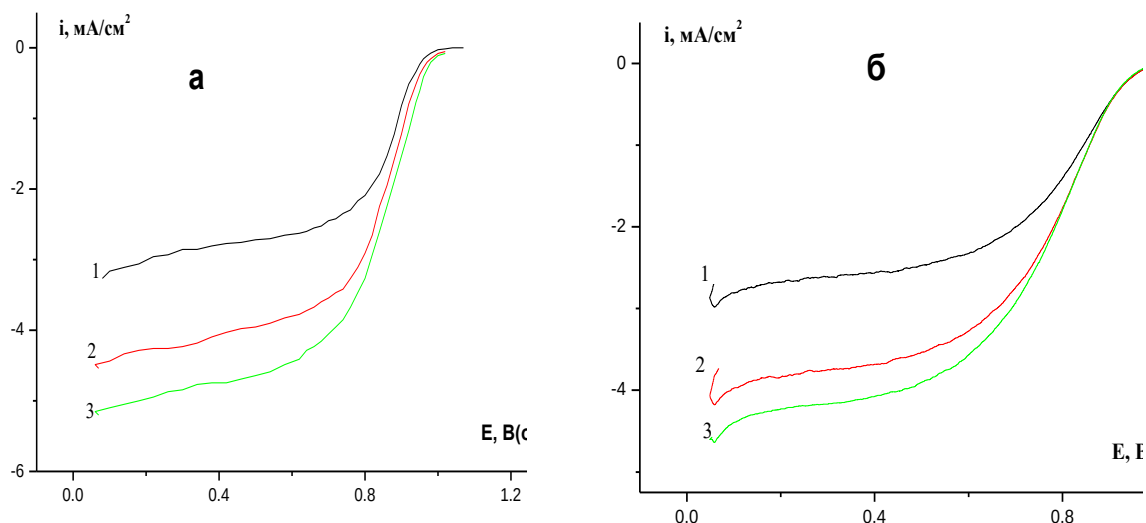


Рисунок 4.15 – Поляризационные кривые на ВДЭ с катализатором PtCoCr/УНТ; 200 мкг катализатора/см², при различных скоростях вращения электрода.

Кривая 1 – 640 об/мин; кривая 2 - 1380 об/мин; кривая 3 – 2000 об/мин.

а – до обработки кислотой; б – после 50 часов обработки

На рисунке 4.12 (а и б) представлены поляризационные кривые электровосстановления кислорода при различных скоростях вращения электрода на исходном катализаторе (рисунок 4.12 а) и на том же катализаторе после коррозионной обработки в течение 50 часов (рисунок 4.12 б). Как видно, качественно поляризационные кривые совпадают, активность после коррозионной обработки несколько увеличивается, и происходит увеличение заряда, соответствующее увеличению электрохимически активной поверхности платины. При этом механизм реакции электровосстановления кислорода сохраняется неизменным.

Таким образом, проведенные исследования выявили характерные изменения поверхностных свойств УМ при химическом коррозионном воздействии. Наиболее значимые изменения наблюдаются в количестве связанного кислорода и величине электрохимически активной поверхности. В таблице 4.5 приведены данные по поверхностному составу УМ после

химического коррозионного воздействия. Количество связанного кислорода увеличивается как для сажи, так и для УНТ, но УНТ демонстрируют значительно меньший рост кислородсодержащих групп, что подтверждает их повышенную устойчивость к коррозионным процессам.

Таблица 4.5 – Состав поверхности в атомных процентах по данным РФЭС, полученным на двух типах углеродных материалов (до и после различного времени химической обработки. 0.5 М H_2SO_4 , 60 $^\circ\text{C}$).

УМ, ($S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$)	Время обработки	C1s, ат.%	O1s, ат.%
XC72 (230)	0	99.9	0
	50	98.89	0.97
	100	98.68	1.08
УНТ(128)	0	99.36	0.64
	50	98.99	0.91
	100	98.85	1.01

Для синтеза катодных катализаторов PtCoCr/УНТ использованы УНТ, полученные на шнековом реакторе в РХТУ им. Д.И. Менделеева в ходе данной диссертационной работы. Процесс синтеза триметаллических катализаторов PtCoCr/УНТ выполняется по аналогичной с сажей XC72 методике. Синтез проводится в атмосфере инертного аргона при температуре около 870 $^\circ\text{C}$, что способствует образованию гомогенного металлического сплава с последующим самопроизвольным поверхностным обогащением платиной. Данный температурный режим выбран как компромисс между необходимостью обеспечения полного сплавления компонентов и предотвращения чрезмерного роста частиц катализатора. Окончательное формирование желаемой структуры "ядро-оболочка" с платиновой оболочкой достигается посредством дополнительной обработки, которая может включать либо химическое травление

в кислой среде, либо электрохимическое циклирование потенциала в диапазоне 0,02-1,2 В.

Полученная каталитическая система PtCoCr/УНТ была испытана в составе активного слоя катода водородо-кислородного топливного элемента д.х.н. В.А. Богдановской в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Для формирования активных слоев катода использован метод напыления активной массы каталитических чернил на газодиффузионный слой. «Каталитические чернила» готовили методом ультразвуковой гомогенизации навески катализатора PtCoCr/УНТ, раствора иономера Nafion (5% водно-спиртовой раствор, Aldrich) и бидистиллированной воды. Полученную суспензию напыляли на газо-диффузионные слои (карбонизированная бумага Toray TGP-H-090 толщиной 280 мкм) с помощью аэрофага. Аноды изготовлены аналогичным образом с использованием катализатора 40% мас. Pt/C (E-TEK). Мембрану Nafion 212 толщиной 50 мкм выдерживали в ее растворе, содержащем 10% об. H_2SO_4 и 10% об. H_2O_2 в течение 3 ч при температуре 90°C. Затем электроды припрессовывали с противоположных сторон к мембране при температуре 135°C.

Тестирование МЭБ проводили на специализированных испытательных стендах при пропускании водорода и кислорода при различной величине избыточного давления газов и температуре 65°C. Собранный описанным выше способом МЭБ помещают в макет для испытания (или ячейку). В настоящей работе использованы стандартные ячейки для испытания МЭБ с площадью активной поверхности 25 см² фирмы ElectroChem. Принципиальная схема ячейки и размещения МЭБ приведена на схеме (Рисунок 4.16).

Важным этапом в исследовании характеристик катализаторов в составе активного слоя МЭБ ТЭ является проверка стабильности непрерывной работы в течение продолжительного времени. Были проведены краткосрочные испытания в потенциостатическом режиме для МЭБ с площадью рабочей поверхности 5 см² с катодным катализатором PtCoCr/УНТ. На рисунке 4.17.а представлены ЦВА по циклированию потенциала электрода с нанесенным катализатором PtCoCr/УНТ, а

на рисунке 4.17.6 поляризационные кривые электровосстановления кислорода до и после циклирования потенциала электрода.

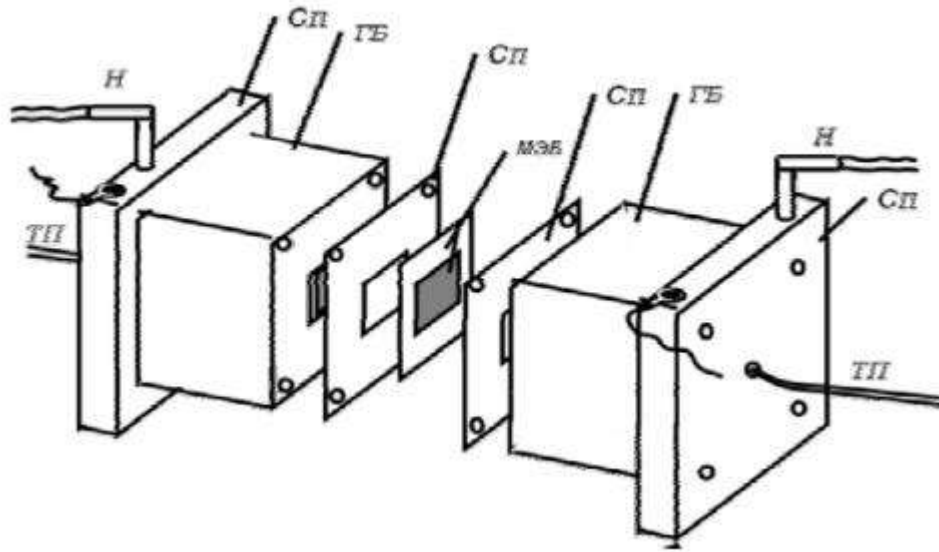


Рисунок 4.16 – Принципиальная схема устройства макета водородно-кислородного ТЭ.

МЭБ – мембранно-электродный блок, СК – стяжные пластины, СП – силиконовые прокладки, Н – нагревательные элементы, ГБ – графитовые блоки, ТП – термопара

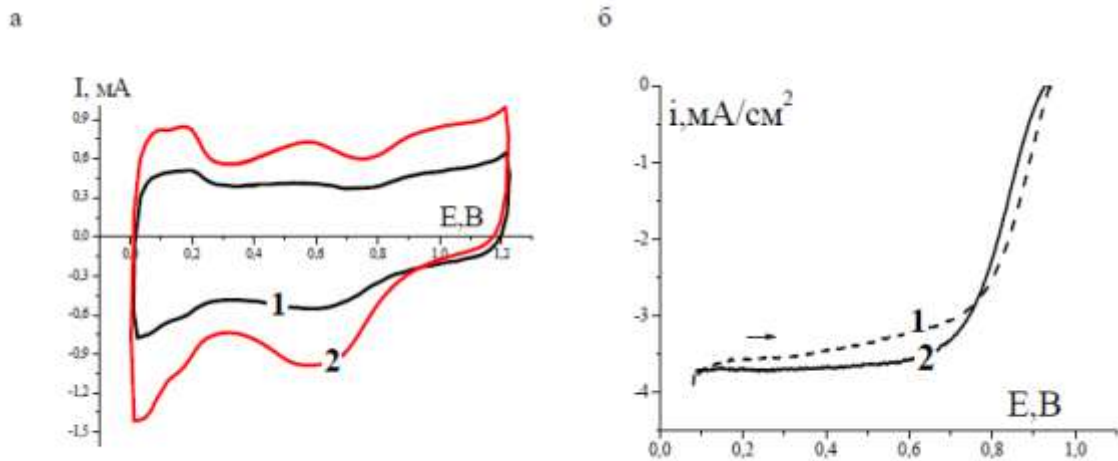


Рисунок 4.17 – ЦВА (а) и поляризационные кривые (б) катализатора PtCoCr/УНТ.

1 – исходный PtCoCr/УНТ; 2- PtCoCr/ УНТ после 1000циклов (0.8-1.4В)

МЭБ ТЭ с триметаллической каталитической системой PtCoCr/УНТ демонстрирует стабильную работу, при этом площадь поверхности платины увеличивается, а активность несколько снижается.

На рисунке 4.18 представлены характеристики водородо-воздушного ТЭ с МЭБ, в таблице 4.6 для сравнения приведены результаты тестирования PtCoCr/УНТ и Pt/C катализаторов в составе активного слоя катода водородо-кислородного ТЭ. При этом содержание платины в каталитической системе PtCoCr/УНТ составило $0,2 \text{ мгPt/см}^2$, а в каталитической системе Pt/C — $0,4 \text{ мгPt/см}^2$.

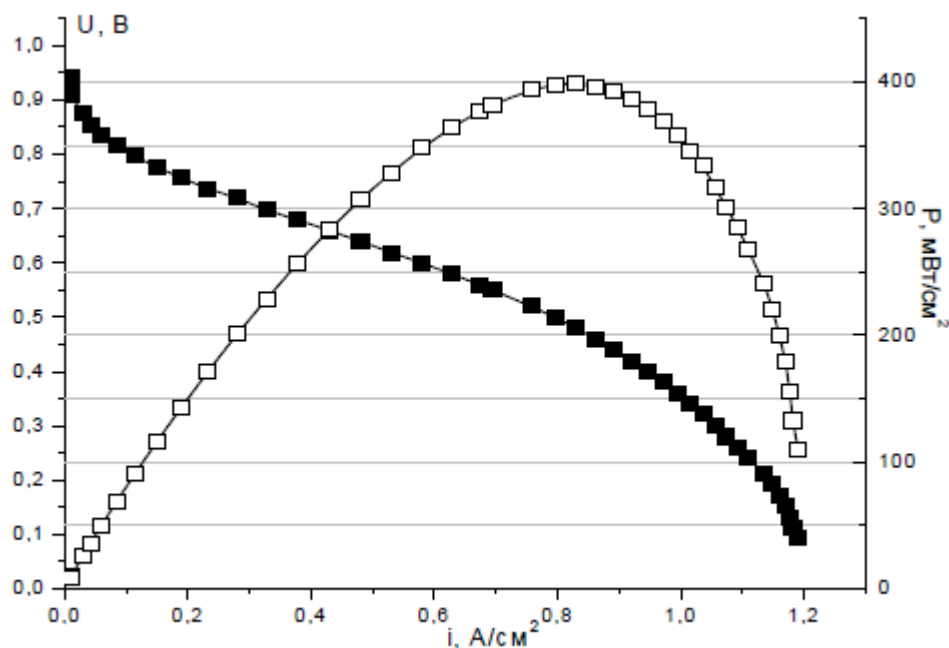


Рисунок 4.18 – Характеристики водородо-воздушного ТЭ с МЭБ площадью 25 см^2 , температура $65 \text{ }^\circ\text{C}$, избыточное давление газов – 2 атм

Катализатор анода: Pt/C (Е-ТЕК), $0,2 \text{ мгPt/см}^2$. Катализатор катода: 20 мас.% PtCoCr/УНТ, $0,2 \text{ мгPt/см}^2$

Таблица 4.6 – Характеристики водородо-воздушных ТЭ в зависимости от типа катодного катализатора. МЭБ площадью 25 см^2 , температура 65°C , избыточное давление газов – 2 атм

Катализатор	Содержание Pt, мг/см^2	НРЦ, В	$I_{U=0.65}$, А/см^2	$I_{U=0.65}$, А/Г_{Pt}	P_{max} , мВт/см^2
Pt/C (Е-ТЕК)	0,4	0,92-0,95	0,38	950	420
PtCoCr/УНТ	0,2	0,91-0,95	0,46	2300	425

Результаты, представленные на рисунках 4.13, 4.14 и в таблице 4.6, подтверждают высокую эффективность триметаллической системы PtCoCr/УНТ, т. к. при вдвое меньшем содержании платины ($0,2 \text{ мгPt/см}^2$) ТЭ показывает лучшие характеристики, чем коммерческий катализатор Pt/C с содержанием платины $0,4 \text{ мгPt/см}^2$: объёмная плотность тока больше на 21%, максимальная удельная мощность на 1,2% больше.

4.7. Применение УНТ в качестве армирующей добавки для изготовления керамического композита на основе оксидов алюминия и циркония с улучшенными характеристиками

Еще одной перспективной областью применения УНТ является производство керамических композиционных материалов с улучшенными свойствами для различных отраслей промышленности. Наиболее исследуемыми керамическими композитами в настоящее время являются композиты на основе матрицы из оксидов алюминия и циркония. Для придания композиту улучшенных свойств в матрицу вводят армирующие добавки. Поскольку УНТ обладают многими уникальными свойствами, в частности прочностью на растяжение, упругостью, их активно исследуют в качестве армирующей добавки в керамические композиты.

Эксперименты по изготовлению керамического композита $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3/\text{УНТ}$ проводились на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева под руководством доцента Н.А. Поповой. Синтезированы композиты на основе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и УНТ, полученных в ходе данной диссертационной работы (катализатор $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$, температура синтеза 775°C). Композит $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ имеет тройную эвтектику в соотношении 52,3%- 39,44%- 8,25%.

УНТ подвергали отмывке в растворе соляной или азотной кислоты при температуре $70\text{-}80^\circ\text{C}$ для удаления остатков катализаторов, промывали до нейтральной реакции промывной воды и сушили в вакууме при температуре 400°C .

Для создания устойчивых водных дисперсий УНТ необходимо наличие на их поверхности кислородсодержащих функциональных групп. Карбоксильные, гидроксильные и карбонильные группы играют ключевую роль в процессе стабилизации, т.к. значительно повышают гидрофильность поверхности УНТ за счет образования водородных связей с молекулами воды, а также при диссоциации карбоксильных групп создается поверхностный заряд, который создает электростатический барьер между частицами и предотвращает их агрегацию.

Наиболее распространенным способом введения функциональных групп является химическая обработка концентрированными кислотами, например, смесью азотной и серной кислот. В работе использованы два вида УНТ:

УНТ–жесткие – УНТ, модифицированные путем обработки в смеси серной и азотной(1:1) кислот (6 часов термообработки при 110°C) - «жесткое» окисление;

УНТ–мягкие – УНТ, модифицированные путем обработки в смеси серной и азотной (8:5) кислот (термообработка при 60°C в течение 2 часов) - «мягкое» окисление.

Одним из важнейших факторов, влияющих на термомеханические свойства композита, является равномерное распределение армирующего компонента в матрице. Для этого сначала УНТ диспергируют в водном растворе ПВС, затем гомогенизируют продиспергированные УНТ и смесь оксидов в планетарной мельнице.

С помощью диспергатора Sonoplus УНТ обрабатывали ультразвуком в течение 20 минут в водном растворе ПВС (концентрация 1 %) составом 0,5 мас. %, 1 мас. % (0,6 г). УЗ-генератор, вырабатывая мощный ультразвук с высокой интенсивностью и амплитудой колебаний, преобразует сетевое напряжение 50 или 60 Гц в напряжение высокой частоты 20 кГц. Переменное напряжение настраивается и сглаживается. УЗ-преобразователь, оснащенный высокоэффективной ультразвуковой колебательной системой с пьезоэлектрическим измерительным преобразователем, преобразует электрическую энергию, вырабатываемую генератором, в механические

колебания той же частоты (20 кГц). Такой режим позволяет равномерно гомогенизировать УНТ в растворе ПАВ.

Гомогенизация продиспергированных УНТ и смеси оксидов выполняется с помощью планетарной мельницы в течение 60 мин, со скоростью 800 об/мин, затем высушивается на воздухе при температуре 65 °С.

Образцы керамики изготовили методом искрового плазменного спекания, режимы спекания образцов приведены в таблице 4.7, микрофотография образца – на рисунке 4.19.

Таблица 4.7 – Режимы спекания образцов керамического композита

№ образца	Вид и содержание УНТ, %	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин	Время нагрева, мин
1	0,5 жесткие	1650	5	3
2	1 жесткие	1600	10	3
3	1 мягкие	1600	7	3

У синтезированных образцов керамики исследовали следующие свойства: среднюю плотность, водопоглощение, открытую пористость, микротвердость по Виккерсу и прочность при трехточечном изгибе. Результаты исследований приведены в таблицах 4.8 - 4.10.

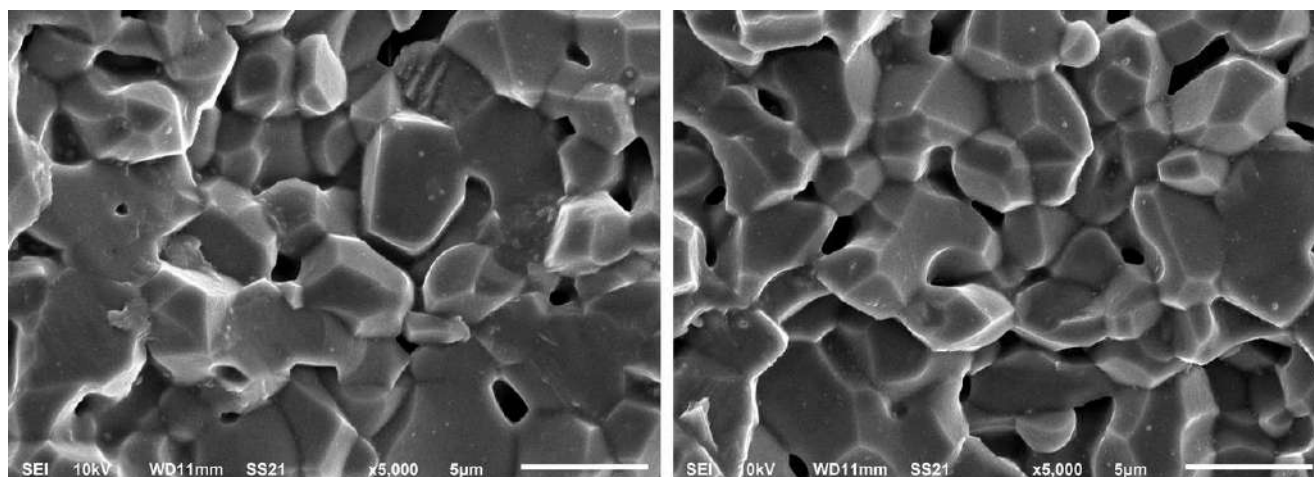


Рисунок 4.19 – Структура композита Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - УНТ (1об.%)

Таблица 4.8 – Водопоглощение, открытая пористость, плотность композита кислородной матрицы Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 , армированной УНТ

Вид и содержание УНТ, %	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$
0,5 % жесткие	0	0	4,6
1 % жесткие	0	0	4,78
1% мягкие	0	0,12	4,692

Таблица 4.9 – Микротвёрдость по Виккерсу композита кислородной матрицы Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 , армированной УНТ

Вид и содержание УНТ, %	Нагрузка, гс	Микротвёрдость, ГПа	Средняя микротвёрдость, ГПа
0,5 % жесткие	500	16,1	16,8
		16,3	
		16,4	
		18,2	
		19,3	
1% жесткие	500	16,3	17,1
		17,1	
		14,6	
		18,3	
		19,0	
1% мягкие	500	18,3	17,7
		19,2	
		17,6	
		16,2	
		17,1	

Таблица 4.10 – Прочность при трехточечном изгибе композита кислородной матрицы Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 , армированной УНТ

Вид и содержание УНТ, %	Прочность при изгибе, МПа
0,5 % жесткие	872
1% жесткие	612
1% мягкие	998-1031

Как видно из таблиц 4.8 – 4.10, наилучшие характеристики продемонстрировал композит, содержащий 1% УНТ, подвергнутых мягкому окислению. Наиболее важными механическими характеристиками композитов являются прочность на изгиб и трещиностойкость (вязкость разрушения). В таблице 4.11 сведены данные по механическим свойствам различных композитов на основе оксида алюминия в сравнении с композитом, армированным УНТ, полученными автором работы.

Таблица 4.11 – Сравнение механических характеристик композитов на основе оксида алюминия (композит, армированный УНТ, полученными в данной диссертационной работе, выделен полужирным шрифтом).

Композит	Открытая пористость, %	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Прочность при изгибе, МПа
Al ₂ O ₃ [14]	< 0,1	3,2	315,5
Al ₂ O ₃ – 70мас. % ZrO ₂ – 30мас. % [18]	25,7	-	350 ±20
Al ₂ O ₃ – 65мас. % ZrO ₂ – 30мас. % CZAS*-3–5мас. % [18]	1,6	-	650 ±30
Al ₂ O ₃ (90%)- ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)(10%) [174]	2,5	5,9	680
Al ₂ O ₃ – ZrO ₂ – CaO + УНТ [21]	-	8,1 ± 0,4	-
SiC-MgAl ₂ O ₄ (1%)- УНТ(1%) [175]	-	5,69	310
Al ₂ O ₃ + УНТ 3% об.[14]	< 0,1	6,2	470,4 ± 5,2
Al ₂ O ₃ + УНТ 2% об.[176]	-	6,71	483,2
Al ₂ O ₃ + графен 0,4% об.[177]	-	6,19	365,1
Al ₂ O ₃ + ОНТ 1% об.[178]	-	4,2	740

Al₂O₃ - ZrO₂ - Y₂O₃ + УНТ 1% об.	0,12	7,3	998-1031
--	-------------	------------	-----------------

* CZAS – эвтектическая добавка состава: CaO–15,8 %, ZnO–27,9 %, Al₂O₃–18,0 %, SiO₂–38,3 %.

Проведя сравнение свойств полученного керамического композита с аналогами, можно сделать следующие выводы. По сравнению с композитами на основе оксидов алюминия и циркония, не армированными УМ, открытая пористость синтезированного композита значительно ниже, а прочность на изгиб больше примерно на 45%. По сравнению с композитами на основе оксида алюминия, армированными УНТ, показатели прочности на изгиб синтезированного композита больше на 25-113%, показатели трещиностойкости больше на 9-74%. Показатель трещиностойкости синтезированного композита немного уступает показателям композита на основе оксидов алюминия, циркония и кальция [21]. Таким образом, механические характеристики композита на основе оксида алюминия, армированного УНТ автора работы, соответствуют мировому уровню либо превышают его.

Выводы по главе 4

1. Разработана математическая модель шнекового реактора синтеза УНТ каталитическим пиролизом углеводородного сырья. Математическая модель содержит уравнения изменения концентраций компонентов сплошной и дисперсной фазы, включая начальные и граничные условия, и уравнения баланса массы катализатора. Для решения системы уравнений математической модели написан программный модуль на языке программирования Java. Относительная ошибка расчета выхода УНТ составила 8,82%.

2. Проведена оптимизация шнекового реактора по производительности по УНТ. В качестве управляющих параметров выбраны температура пиролиза, расход катализатора, скорость вращения шнека (характеризующая время пребывания катализатора в реакционном канале реактора). Оптимальные условия проведения пиролиза следующие: температура 770°C, расход катализатора 0,14 г/мин, скорость вращения шнека 0,16 об/мин для достижения максимальной

производительности реактора по УНТ 106 г/ч.

3. В прикладном пакете Unisim Design построена модель технологической схемы производства двух целевых продуктов: УНТ и водорода, включающая стадии синтеза УНТ и водорода в шнековом реакторе, утилизации тепла газов пиролиза, выделения водорода. Схема рассчитана на производительность по УНТ 35 кг/ч.

4. В Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН исследованы электрохимические свойства УНТ с целью выяснения перспективности их использования в качестве носителя каталитических систем МЭБ ТЭ. После функционализации удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ УНТ составила 234,7 м²/г, плотность 2,05 г/см³. УНТ продемонстрировали значительно лучшие характеристики по коррозионной устойчивости, чем турбостратный углерод, который широко применяется в синтезе коммерческих катализаторов: после 100 ч коррозионного тестирования методом химического воздействия количество кислорода (по величине заряда) для ХС72 снижается, а для УНТ даже несколько увеличивается.

5. В Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН проведено тестирование катализатора PtCoCr/УНТ в составе активного слоя МЭБ водородо-кислородного ТЭ. Характеристики ТЭ с каталитической системой PtCoCr/УНТ превышают характеристики ТЭ с коммерческим моноплатиновым катализатором, несмотря на то, что содержание платины в коммерческом катализаторе (нагрузка по платине 0,4 мг/см²) в 2 раза превышает содержание платины в синтезированном триметаллическом катализаторе на УНТ.

6. Характеристики керамического композита на основе оксидов алюминия, циркония, стабилизированного оксидом иттрия и армированного УНТ, полученными в ходе данной диссертационной работы, соответствуют характеристикам мировых аналогов, либо превышают их.

Заключение

1. Синтезированы катализаторы пиролиза углеводородов, представляющие собой оксидную систему $(\text{Fe}_x\text{Co}_{0,60-x}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$, где $0 \leq x \leq 0,60$. В результате экспериментальных исследований определено соотношение металлов активной фазы катализатора $\text{Fe}:\text{Co} = 3:1$ для обеспечения наибольшего выхода УНТ, равного 31 г/гКт.

2. С помощью ПЭМ-микроскопии установлено, что полученный углеродный продукт представляет собой преимущественно МНТ, внешний диаметр 5-30 нм, внутренний диаметр 2-33 нм.

3. Проведены экспериментальные исследования кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании температуры процесса и концентрации водорода в исходной газовой смеси. Показано, что при разбавлении метана водородом можно достичь увеличения выхода УНТ в 3-4 раза (при содержании водорода 40% об.). По результатам экспериментальных исследований определены оптимальные условия пиролиза для получения УНТ с внешним диаметром 10-20 нм, выход 18,5 г/гКт: катализатор $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$, температура пиролиза 775°C , содержание водорода в исходной газовой смеси 40% об.

4. Разработана кинетическая схема пиролиза метановодородных смесей, содержащая 10 стадий и позволившая смоделировать и объяснить характер кинетических кривых роста УНТ, полученных при пиролизе метановодородных смесей.

5. Разработана математическая модель описания кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей переменного состава. Математическая модель содержит уравнения изменения концентраций компонентов сплошной и дисперсной фаз, участвующих в пиролизе, и позволяет рассчитывать их концентрацию в любой момент времени в любой точке реактора. При помощи математической модели скорректированы оптимальные условия синтеза УНТ на кинетической лабораторной установке для достижения максимального выхода УНТ, равного 19,4 г/гКт: катализатор

$[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$, температура пиролиза 775°C , содержание водорода в исходной газовой смеси 30% об.

6. Разработана математическая модель и проведена оптимизация шнекового реактора по производительности по УНТ. В качестве управляющих параметров выбраны температура пиролиза, расход катализатора, скорость вращения шнека (характеризующая время пребывания катализатора в реакционном канале реакторе). Оптимальные условия проведения пиролиза следующие: температура 770°C , расход катализатора 0,14 г/мин, скорость вращения шнека 0,16 об/мин для достижения максимальной производительности реактора по УНТ 106 г/ч.

7. В прикладном пакете Unisim Design построена модель технологической схемы производства двух целевых продуктов: УНТ и водорода, включающая стадии синтеза УНТ и водорода в шнековом реакторе, утилизации тепла газов пиролиза, выделения водорода. Схема рассчитана на производительность по УНТ 35 кг/ч.

8. Синтезированные УНТ продемонстрировали значительно лучшие характеристики по коррозионной устойчивости, чем турбостратный углерод: после 100 ч коррозионного тестирования методом химического воздействия количество кислорода (по величине заряда) для ХС72 снижается, а для УНТ несколько увеличивается. Характеристики ТЭ с каталитической системой PtCoCr/УНТ превышают характеристики ТЭ с коммерческим моноплатиновым катализатором.

9. Характеристики керамического композита на основе оксидов алюминия, циркония, стабилизированного оксидом иттрия и армированного УНТ, полученными в ходе данной диссертационной работы, соответствуют характеристикам мировых аналогов, либо превышают их.

Список литературы

1. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга, 2006. – 376 с.
2. Weng Q. et al. Growing 20 cm long DWNTs/TWNTs at a rapid growth rate of 80-90 $\mu\text{m/s}$ // *Chemical Matter*. – 2010. – V. 22, I. 4. – P. 1294-1296.
3. Раков Э. Г. Углеродные нанотрубки создают новую отрасль промышленности и материаловедения // *Коммерсантъ Наука*. – 2011. – № 4 (4).
4. Kozinetz A.V. et al. Recognition of metallic and semiconductor single-wall carbon nanotubes using the photoelectric method // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2021. – V. 332. – 113108.
5. Крестинин А. В. Проблемы и перспективы развития индустрии углеродных нанотрубок в России // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2, № 5-6. – С. 18-23.
6. Chechenin N.G., Chernykh P.N., Vorobyeva E.A., Timofeev O.S. Synthesis and electroconductivity of epoxy/aligned CNTs composites//*Applied surface Science* – 2013. – V. 275. – P. 217-221.
7. Fu S. et al. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review // *Nano Materials Science*. – 2019. – V. 1, I. 1. – P. 2-30.
8. Al Shaabania Y.A. Friction Properties of Epoxy-Polyamide Blend Nanocomposites reinforced by MWCNTs // *Energy Procedia*. – 2019. – V. 157. – P. 1561-1567.
9. Arjmandi R., Hassan A., Othman N., Mohamad Z. Characterizations of Carbon-based polypropylene nanocomposites // *Carbon-based Polymer nanocomposites for environmental and energy applications*. – 2018. – P. 57-78.
10. Nour M. et al. CNT/PDMC composite membranes for H_2 and CH_4 gas separation // *International journal of hydrogen energy*. – 2013. – V. 38. – P. 10494-10501.
11. Hu J. et al. Mechanical and thermal properties of Cf/SiC composites reinforced with carbon nanotube grown in situ // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39, I. 3. – P. 3387-3391.

12. Kovalcikova A., Balazsi Cs., Dusza J., Tapasztó O. Mechanical properties and electrical conductivity in a carbon nanotube reinforced silicon nitride composite // *Ceramics International* – 2012. – V.8. – P. 527-533.
13. Parham H., Bates S., Xia Y., Zhu Y. A highly efficient and versatile carbon nanotube/ceramic composite filter // *Carbon*. – 2013. – V. 54. – P. 215-223.
14. Федосова Н.А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – М., 2016. – 22 с.
15. Strength, Fracture Toughness and Slow Crack Growth of Zirconia /Alumina Composites at Elevated Temperature. – URL: www.nasa.gov (дата обращения 15.05.2024).
16. Chokshi A. Densification and High Temperature Deformation on Oxide Ceramics // *Key Engineering Materials*. – 2009. – V. 395. – P. 39–54.
17. Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Воронов В.А., Солнцев С.С. Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, полученные золь-гель методом // *Труды ВИАМ*. – 2021. – №4 (98). – С. 61-73.
18. Казаков С.А., Макаров Н.А. Керамические материалы на основе оксида алюминия, упрочненные наночастицами диоксида циркония // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2022. – Т.36, № 3. – С. 73-75.
19. Патент 2684793 РФ. МПК C04B 35/488, C04B 35/628. Способ получения многофазных керамических композитов на основе диоксида циркония.
20. Патент 2640853 РФ. МПК C04B 35/488, A61K 6/027, A61L 27/10. Композитный материал на основе оксида циркония.
21. Тюрин А.И. и др. Прочностные характеристики новых наноструктурированных керамических композитов на основе диоксида циркония, модифицированных углеродными нанотрубками // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. – 2018. – Т. 23, №123. – С. 535-538.

22. Moralez-Florez V., Dominguez-Rodriguez A. Mechanical properties of ceramics reinforced with allotropic forms of carbon // *Progress in Material Science*. – 2022. – V.128. – 100966.
23. Javaldi A.H. et al. Fabrication of well-dispersed, multiwalled carbon nanotubes-reinforced aluminum matrix composites // *New Carbon Materials*. – 2012. – V. 27, I. 3. – P. 161-165.
24. Nasiri P., Doranian D., Sari A.H. Synthesis of Au/Si nanocomposite using laser ablation method // *Optics&Laser Technology*. – 2019. – V. 113. – P. 217-224.
25. Капуткин Д.Е., Саркисов С.С., Капуткина Н.А. Композит с алюминиевой матрицей, упрочненный углеродными нанотрубками, полученный методом плакирующей холодной прокатки // *Технология лёгких сплавов*. – 2018. – №4. – С. 103-105.
26. Tsai P.-C., Jeng Y.-R. Experimental and numerical investigation into the effect of carbon nanotube buckling on the reinforcement of the CNT/Cu composites // *Composites Science and Technology*. – 2013. – V. 79. – P. 28-34.
27. Guiderdoni Ch. et al. The preparation of carbon nanotube (CNT)/copper composites and the effect of the number of CNT walls on their hardness, friction and wear properties // *Carbon*. – 2013. – V. 58. – P. 185-197.
28. Shakib Hamedan S., Abdi M., Sheibani S. Comparative study on hot enrolling of Cu-Cr and Cu-Cr-CNT nanocomposites // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2018. – V. 28. – P. 2044-2052.
29. Garmendia N., Olalde B., Obieta I. Biomedical applications of ceramic nanocomposites // *Ceramic Nanocomposites*. – 2013. – P. 530-547.
30. Kumar Vashist S. et al. Advances in carbon nanotube based electrochemical sensors for bioanalytical applications // *Biotechnology Advances*. – 2011. – V. 29. – P. 169-188.
31. Jacobs C.B. et al. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – V. 662, I. 2. – P. 105-127.

32. Богдановская В.А. и др. Высокоактивные и стабильные катализаторы на основе нанотрубок и модифицированной платины для топливных элементов // Электрохимия. – 2016. – Т. 52, №8. – С. 810-822.
33. Tarasevich M.R. et al. Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalysts on the base of palladium-iron system // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52. – P. 5108-5118.
34. Hsieh C.-T., Hung W.M., Chen W.Y., Lin J.Y. Microwave-assisted polyol synthesis of Pt-Zn electrocatalysts on carbon nanotube electrodes for methanol oxidation // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 2765-2772.
35. Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Кузнецова Л.Н., Радица М.В. Структура и характеристики наноразмерного катодного полиметаллического катализатора PtCoCr на углеродном носителе // *Журнал физической химии*. – 2009. – Т. 83, №12. – С. 2244-2249.
36. Vinayan B.P. et al. Catalytic activity of platinum-cobalt alloy nanoparticles decorated functionalized multiwalled carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in PEMFC // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 412-421.
37. Hsieh C.T., Chen W.Y., Chen I-L., Roy A.K. Deposition and activity stability of Pt-Co catalysts on carbon nanotube-based electrodes prepared by microwave-assisted synthesis // *J. of Power Sources*. – 2012. – V. 199. – P. 94-102.
38. Sasaki K., Shao M., Adzic R. Dissolution and Stabilization of Platinum in Oxygen Cathodes / Buchi F.N. et al. (eds) *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*: Springer Science+Business Media, 2009.
39. Li J., Liang Y., Liao Q., Zhu X., Tian X. Comparison of the electrocatalytic performance of PtRu nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes with different lengths and diameters // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54. – P. 1277-1285.
40. Niessen A.H., de Jonge J., Notten P.H.L. The Electrochemistry of Carbon Nanotubes // *J. of Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153 (8). – P. A1484 – A1491.
41. Sebastian D. et al. Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells // *Int. journal of hydrogen energy*. – 2010. – V. 35. – P. 9934-9942.

42. Chen J., Chen Q., Ma Q. Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – V. 370(1). – P. 32-40.
43. Saha M.S., Li R., Sun X. High loading and monodispersed Pt nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes for high performance proton exchange membrane fuel cell // *J. of Power Sources*. – 2008. – V. 177. – P. 314-322.
44. Wang X., Li W., Waje M., Yan Y. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 158. – P. 154- 159.
45. Yu X. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 172. – P. 133 – 144.
46. Wang J. et al. Electrochemical durability investigation of single-walled and multi-walled carbon nanotubes under potentiostatic conditions // *J. Power Sources*. – 2008. – V. 176. – P. 128 – 131.
47. Li L., Xing Y. Electrochemical duration of carbon nanotubes at 80⁰C // *J. Power Sources*. – 2008. – V. 178. – P. 75 – 79.
48. Bhowmick R. et al. Hydrogen spillover in Pt-single-walled carbon nanotube composites: formation on stable C-H bonds // *J. Am.Chem.Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 5580 – 5586.
49. Hsieh C.T., Hung W.M., Chen W.Y. Electrochemical activity and stability of Pt catalysts on carbon nanotube/carbon paper composite electrodes // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 8425-8432.
50. Zhang S., Shao Y., Yin G., Lin Y. Self-assembly of Pt nanoparticles on highly graphitized carbon nanotubes as an excellent oxygen-reduction catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 102. – P. 372-377.
51. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф. Сорбция водорода углеродными наноструктурами // *Межд. журнал альтернативной энергетики и экологии*. – 2002. – Т.3. – С. 20-40.
52. Gadipelli S., Xiao Z. Guo Graphen-based materials: Synthesis and gas sorbtion, storage and separation // *Progress in Material Science*. – 2015. – V. 69. – P. 1-60.

53. Yurum Y., Taralp A., Veziroglu T.N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials // *Int J Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 3784–3798.
54. Darkrim F.L., Malbrunot P., Tartaglia G.P. Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes // *Int. J Hydrogen Energy*. – 2002. – V. 27. – P. 193–202.
55. Булярский С.В., Басаев А.С. Хемосорбция водорода углеродными нанотрубками // *Журнал теоретической физики*. – 2009. – Т.79, №11. – С. 50-55.
56. Oriňáková R., Oriňák A. Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage // *Fuel*. – 2011. – V. 90, I. 11. – P. 3123–3140.
57. Wua H. et al. Chemical processing of double-walled carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, I. 12. – P. 6345–6349.
58. Liua E. Enhanced electrochemical hydrogen storage capacity of multi-walled carbon nanotubes by TiO_2 decoration // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, I. 11. – P. 6739–6743.
59. Romero A. et al. The influence of operating conditions on the growth of carbon nanofibers on carbon nanofiber-supported nickel catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 319. – P. 246-258.
60. Savva G., Polychronopoulou K., Ryzkov V.A., Efstathiou A.M. Low-temperature catalytic decomposition of ethylene into H_2 and secondary carbon nanotubes over Ni/CNTs // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – V. 93. – P. 314-324.
61. Xu M. et al. Carbon nanotubes with temperature-invariant viscoelasticity from -196 to 1000°C // *Science*. – 2010. – V. 330. – P. 1364-1368.
62. Lu W.X. et al. Kinetically controlled synthesis of carbon nanofibers with different morphologies by catalytic CO disproportionation over iron catalyst // *Chemical Engineering Science*. – 2010. – V. 65, I. 1. – P. 193-200.
63. Loebick C.Z. et al. Effect of reaction temperature in the selective synthesis of single wall carbon nanotubes (SWNT) on a bimetallic CoCr-MCM-41 catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 374, I. 1–2. – P. 213-220.

64. Yadav M.D. et al. Kinetic study of single-walled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour decomposition // *Chemical Engineering Science*. – 2019. – V. 196. – P. 91-103.
65. Aberefa O.A., Daramola M.O., Iyuke S.E. Production and functionalization of carbon nanotubes for application in membrane synthesis for natural gas separation // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – V. 280. – P. 26-36.
66. Yuferev N.N. et al. Synthesis of multiwall carbon nanotubes over Cobalt Catalysts // *Theoretical foundations of chemical engineering*. – 2007. – V. 41, I. 5. – P. 634-638.
67. Calgaro C.O., Perez-Lopez O.W. Graphene and carbon nanotubes by CH₄ decomposition over CoAl catalysts // *Material chemistry and physics*. – 2019. – V. 226. – P. 6-19.
68. Zhang Q. et al. Selective synthesis of Single/Double/Multi-walled Carbon Nanotubes on MgO-Supported Fe Catalyst // *Chin J Catal*. – 2008. – V. 29(11). – P. 1138-1144.
69. Urdiana G. et al. Production of hydrogen and carbon nanomaterials using transition metal catalysts through methane decomposition // *Materials Letters*. – 2018. – V. 217. – P. 9-12.
70. Ogihara H. et al. Three-Dimensional Analysis of Carbon Nanofibers by Cross-sectional TEM Observations // *Chemistry Letters*. – 2008. – V. 37, I. 8. – P. 868-869.
71. Solovyev E.A. et al. Production of hydrogen and nanofibrous carbon by selective catalytic decomposition of propane // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34, I. 3. – P. 1310-1323.
72. Pasha M.A., Poursalehi R., Vesaghi M.A., Shafiekhani A. The effect of temperature on the TCVD growth of CNTs from LPG over Pd nanoparticles prepared by laser ablation // *Physica B*. – 2010. – V. 405. – P. 3468-3474.
73. Lee I. et al. Rapid synthesis of grapheme by chemical vapor deposition using liquefied petroleum gas as precursor // *Carbon*. – 2019. – V. 145. – P. 462-469.
74. Romero A. et al. Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: Influence of

the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V.110, I. 2–3. – P. 318-329.

75. Bosnick K., Dai L. Growth Kinetics in a Large-Bore Vertically Aligned Carbon Nanotube Film Deposition Process // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 7226-7230.

76. Володин А.А. Углеродные нановолокна и нанотрубки: каталитический синтез, строение, свойства: Дисс. ... канд. хим. наук / Институт хим. физики РАН. – Ч., 2006. – 135 с.

77. Anthony D.B. et al. Continuous carbon nanotube synthesis on charged carbon fibers // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – V. 112. – P. 525-538.

78. Hsieh C.-T. et al. Parameter setting on growth of carbon nanotubes over transition metal/alumina catalysts in a fluidized bed reactor // Powder Technology. – 2009. – V. 192, I. 1. – P. 16-22.

79. Lin M. et al. Direct Observation of Single-Walled Carbon Nanotube Growth at the Atomistic Scale // Nano Letters. – 2006. – V. 6, I. 3. – P. 449-452.

80. Radhakrishnan J.K. et al. Growth of multiwalled carbon nanotube arrays by chemical vapour deposition over iron catalyst and the effect of growth parameters // Applied Surface Science. – 2009. – V. 255. – P. 6325-6334.

81. Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Chichkan' A.S., Buyanov R.A. Growth of carbon nanotubes from butadiene on a Fe-Mo-Al₂O₃ catalyst // Kinetics and Catalysis. – 2010. – V.51, №2. – P. 293-298.

82. Aguilar-Elguezabal A. et al. Study of carbon nanotube synthesis by spray pyrolysis and model of growth // Diamond and Related Materials. – 2006. – V.15, №9. – P. 1329-1335.

83. Padilla O., Gallego J., Santamaria A. Using benzene as growth precursor for the carbon nanostructure synthesis in an inverse diffusion flame reactor // Diamond and Related Materials. – 2018. – V. 86. – P. 128-138.

84. Kuwana K., Li T., Saito K. Gas-phase reactions during CVD synthesis of carbon nanotubes: Insights via numerical experiments // *Chemical Engineering Science*. – 2006. – V.61. – P. 6718-6726.
85. Wang G. et al. Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 88. – P. 142-151.
86. Danafar F. et al. Influence of catalytic particle size on the performance of fluidized-bed chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2011. – V. 89. – P. 214-223.
87. Takahashi Y. et al. Synthesis of carbon nanofibers from poly(ethylene glycol) with controlled structure. – Springer Science+Business Media, 2010.
88. Andrews R.J., Smith C.F., Alexander A.J. Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor deposition // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – P. 341-347.
89. Mishra N. et al. Pyrolysis of waste polypropylene for the synthesis of carbon nanotubes // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2012. – V. 94. – P. 91-98.
90. Liu J., Jiang Z., Yu H., Tang T. Catalytic pyrolysis of polypropylene to synthesize carbon nanotubes and hydrogen through a two-stage process // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – V. 96. – P. 1711-1719.
91. Bazargan A., McKay G. A review – Synthesis of carbon nanotubes from plastic wastes // *Chemical Engineering journal*. – 2012. – V. 195-196. – P. 377-391.
92. Lu Y., Zhu Z., Liu Z. Catalytic growth of carbon nanotubes through CHNO explosive detonation // *Carbon*. – 2004. – V. 42, I. 2. – P. 361-370.
93. Dai H. et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – V. 260, I. 3–4. – P. 471-475.
94. Nikolaev P. et al. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – V. 313, I. 1–2. – P. 91-97.

95. Govindaraj A., Sen R., Santra A.K., Nagarahu B.V. Carbon Structures Obtained By the Disproportionation of Carbon Monoxide over Nickel Catalysts // *Materials Research Bulletin*. – 1998. – V. 33, I. 4. – P. 663-667.
96. Resasco D. E. et al. A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst // *Nanopart. Res.* – 2002. – V. 4. – P. 131-136.
97. Lu W.-X. et al. Kinetically controlled synthesis of carbon nanofibers with different morphologies by catalytic CO disproportionation over iron catalyst // *Chemical Engineering Science*. – 2010. – V. 65, I. 1. – P. 193-200.
98. Serquis A. et al. Co–Mo catalyzed growth of multi-wall carbon nanotubes from CO decomposition // *Carbon*. – 2003. – V. 41, I. 13. – P. 2635-2641.
99. Song J.-L. et al. Growth of carbon nanotubes by the catalytic decomposition of methane over Fe-Mo/Al₂O₃ catalyst: effect of temperature on tube structure // *New Carbon Materials*. – 2009. – V. 24, I. 4. – P. 307-313.
100. Homma Y., Kobayashi Y., Ogino T. Role of transition metal catalysts in single-walled carbon nanotube growth in chemical vapour deposition // *J. Phys. Chem.* – 2003. – №107. – P.12161-12164.
101. Stadermann M. et al. Mechanism and Kinetics of Growth Termination in Controlled Chemical Vapour Deposition Growth of Multiwall Carbon Nanotube Arrays // *Nano Letters*. – 2009. – V. 9, I. 2. – P.738-744.
102. Ni L. et al. Decomposition of metal carbides as an elementary step of carbon nanotube synthesis // *Carbon*. – 2009. – V.47. – P.3054-3062.
103. Douven S. et al. Kinetic study of double-walled carbon nanotube synthesis by catalytic chemical vapour deposition over an Fe-Mo/MgO catalyst using methane as the carbon source // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V.175. – P. 396-407.
104. Takagi D., Kobayashi Y., Hibino H., Suzuki S., Homma Y. Mechanism of gold-catalyzed carbon material growth // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – P. 832-835.
105. Lee S.Y., Yamada M., Miyake M. Synthesis of carbon nanotubes and carbon nanofilaments over palladium supported catalysts // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2005. – V. 6, I. 5. – P. 420-426.

106. Yang X. et al. Low-temperature synthesis of multi-walled carbon nanotubes over Cu catalyst // *Materials Letters*. – 2012. – V. 72. – P. 164-167.
107. Homma Y., Liu H., Takagi D., Kobayashi Y. Single-Walled carbon nanotube growth with non-iron-group “catalysts” by chemical vapor deposition // *Nano Res.* – 2009. – V. 2. – P. 793-799.
108. Capasso A. et al. Carbon nanotube synthesis from germanium nanoparticles on patterned substrates // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 356, I. 37–40. – P. 1972-1975.
109. Takagi D., Kobayashi Y., Homma Y. Carbon nanotube growth from diamond // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 6922-6923.
110. Ohno H. et al. Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes on alumina and sapphire substrates // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 47. – P. 1956-1960.
111. Pan S.S. et al. Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapour deposition // *Chem Phys Lett.* – 1999. – V. 299. – P. 97-102.
112. Pinheiro J.P., Schouler M.C., Gadelle P. Nanotubes and nanofilaments from carbon monoxide disproportionation over Co/MgO catalyst I. Growth versus catalyst state // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 2949-2959.
113. Venegoni D. et al. Parametric study for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor // *Carbon*. – 2002. – V. 40. – 1799.
114. Насибулин А.Г., Шандаков С.Д., Тиммерманс М.Ю., Кауппинен Э.И. Аэрозольный синтез однослойных углеродных нанотрубок и их применение // *Успехи химии*. – 2011. – V. 80 (8).
115. Li X. et al. Water assisted synthesis of clean single-walled carbon nanotubes over a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ binary aerogel catalyst // *New Carbon Materials*. – 2008. – V. 23, №4. – P. 351-355.
116. Walker Jr., Rakszawski J.F., Imperial G.R. Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. II. Rates of carbon formation // *Journal of Physical Chemistry*. – 1959. – V. 63. – P. 140-149.

117. Yang K.L., Yang R.T. The accelerating and retarding effects of hydrogen on carbon deposition on metal surfaces // *Carbon*. – 1986. – V. 24. – P. 687-693.
118. Nishiyama Y., Tamai Y. Effect of hydrogen on carbon deposition catalyzed by copper-nickel alloys // *Journal of Catalysis*. – 1976. – V. 45. – P. 1-5.
119. Tavares M.T., Alstrup I., Bernardo C.A. Carbon formation and CO methanation on silica-supported nickel and nickel-copper catalysts in CO+H₂ mixtures // *Journal of Catalysis*. – 1996. – V. 158. – P. 402-410.
120. Kim M.S., Rodrigues N.M.R., Baker R.T.K. The interaction of hydrocarbons with copper-nickel and nickel in the formation of carbon filaments // *Journal of Catalysis*. – 1991. – V. 131. – P. 60-73.
121. Ci L.J. et al. Carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes prepared by the floating catalyst method // *Carbon*. – 2001. – V. 39. – P. 329-335.
122. Toebe M.L. et al. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers // *Catalysis Today*. – 2002. – V. 76, I. 1. – P. 33-42.
123. Буянов Р.А., Чесноков В.В. О процессах, происходящих в металлических частицах при каталитическом разложении на них углеводородов по механизму карбидного цикла // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – V. 13. – P. 37-40.
124. Villacampa J.I. et al. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts. Reaction and regeneration studies // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 252. – P. 363-383.
125. Pirard S.L., Heyen G., Pirard J.P. Quantitative study of catalytic activity and catalytic deactivation of Fe-Co/Al₂O₃ catalysts for multi-walled carbon nanotube synthesis by the CCVD process // *Appl Catalysis A: General*. – 2010. – V. 382. – P. 1-9.
126. Wasel W., Kuwana K., Reilly T.A., Saito K. Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – P. 833-838.
127. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. – 2000. – V. 69. – P. 41-59.

128. Su Y. et al. Synthesis of single-walled carbon nanotubes with selective diameter distributions using DC arc discharge under CO mixed atmosphere // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257. – P. 3123-3127.
129. Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // *Diamond and Related Materials*. – 2014. – V. 50. – P. 135-150.
130. Zhao J., Wei L., Yang Z., Zhang Y. Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air // *Physica E*. – 2012. – V. 44. – P. 1639-1643.
131. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 243. – 49.
132. Yuge R. et al. Characterization and field emission properties of multi-walled carbon nanotubes with fine crystallinity prepared by CO₂ laser ablation // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – P. 6958-6962.
133. Yuge R. et al. Buffer gas optimization in CO₂ laser ablation for structure control of single-wall carbon nanohorn aggregates // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 1925-1933.
134. Memon N.K. et al. Flame synthesis of carbon nanotubes and few-layer grapheme on metal-oxide spinel powders // *Carbon*. – 2013. – V. 63. – P. 478-486.
135. Зеленев И.Н., Баранов А.А. Синтез углеродных наноструктурных материалов в пламени. // *Современные научные исследования и инновации*. – 2013. – №6. – URL: <http://web.snauka.ru/issues/2013/06/24820> (дата обращения 5.03.2023).
136. Польшиков В.Ю. Разработка технологии и оборудования для синтеза углеродных наноструктурных материалов в диффузионном пламени // *Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития: сборник научных статей молодых ученых, аспирантов и студентов*. – 2011. – №. II. – С. 202-206.
137. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
138. Baker R.T.K. Catalytic growth of carbon filaments // *Carbon*. – 1989. – V. 27 (3). – P. 315-323.

139. Чесноков В.В., Буянов Р.А. Особенности механизма образования углеродных нанонитей с различной кристаллографической структурой из углеводородов на катализаторах, содержащих металлы подгруппы железа // Критические технологии. Мембраны. – 2005. – №4 (28). – С. 75-79.
140. Dijon J. et al. How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition // Carbon. – 2010. – V. 48. – P. 3953-3963.
141. Рухов А.В. Основные процессы и аппаратное оформление производства углеродных наноматериалов: Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. – И., 2013. – 134 с.
142. Pirard S.L., Douven S., Pirard J.P. Analysis of kinetic models of multi-walled CNT synthesis//Letters to the Editor // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 3050-3052.
143. Lee Y.T., Park J., Choi Y.S., Lee H.J. Temperature-dependent growth of vertically aligned carbon nanotubes in the range 800-1100°C // J.Phys.Chem. B. – 2002. – V. 106. – P. 7614-8.
144. Smoluchovski R. Diffusion rate of carbon in iron-cobalt alloys // Phys Rev. – 1942. – V. 222. – P. 250-254.
145. Liu K., Feng C., Chen Z., Fan S. A growth mark for studying growth mechanism of CNT arrays // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 2850-6.
146. Pirard S.L. et al. A kinetic study of multi-walled carbon nanotube synthesis by catalytic chemical vapor deposition using a Fe-Co/Al₂O₃ catalyst // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 1167-1175.
147. Zavarukhin S.G., Kuvshinov., G.G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 272. – P. 219-227.
148. Latorre N. Ni-Co-Mg-Al catalysts for hydrogen and carbonaceous nanomaterials production by CCVD of methane // Catalysis Today. – 2011. – V. 172. – P. 143-151.

149. Snoeck J.W, Froment G.F, Fowles M. Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst // *Journal of Catalysis*. – 1997. – V. 169. – P. 250-262.
150. Henao W. et al. Selective synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane using Co-Cu/cellulose derived carbon catalysts: A comprehensive kinetic study // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 404. – 126103.
151. Simate G.S. et al. Kinetic model of carbon nanotube production from carbon dioxide in a floating catalytic chemical vapour deposition reactor // *The Royal Society of Chemistry Journal*. – 2014. – V. 4. – P. 9564–9572.
152. Dasgupta K., Joshi J.B., Banerjee S. Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes – A review // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 171. – P. 841-869.
153. Jeong S.W., Son S.Y., Lee D.H. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes using Co-Fe-Mo/Al₂O₃ catalytic powders in a fluidized bed reactor // *Advanced Powder Technology*. – 2010. – V. 21. – P. 93-99.
154. Torres D. et al. Hydrogen Production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2012. – V. 21. – P. 367-373.
155. Danafar F., Fakhru'l-Razi A., Salleh M.A.M., Biak D.R.A. Influence of catalytic particle size on the performance of fluidized-bed chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2011. – V. 89. – P. 214-223.
156. Pinilla J.L. et al. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanotubes // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 8016-8022.
157. Utrilla R. et al. Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – V. 92. – P. 1480-1488.
158. Douven S. et al. Large-scale synthesis of multi-walled carbon nanotubes in a continuous inclined mobile-bed rotating reactor by the catalytic chemical vapor

deposition process using methane as a carbon source // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 188. – P. 113-125.

159. Pirard S.L., Delafosse A., Toye D., Pirard J.-P. Modeling of a continuous rotary reactor for carbon nanotube synthesis by catalytic chemical vapor deposition: Influence of heat exchanges and temperature profile // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 232. – P. 488-494.

160. Гришин Д. А. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом метана: Дисс. ... канд. хим. наук / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2005. – 134 с.

161. Скичко Е.А., Ломакин Д.А., Гаврилов Ю.В., Кольцова Э.М. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом газовых смесей переменного состава // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 3-2. – С. 414-418.

162. Скичко Е.А., Ломакин Д.А., Гаврилов Ю.В., Кольцова Э.М. Экспериментальное исследование синтеза углеродных нанотрубок на железо-кобальт-алюминиевых катализаторах // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25, № 1(117). – С. 76-80.

163. Скичко Е.А., Кручинин К.В., Раков Э.Г., Кольцова Э.М. Разработка программного комплекса для моделирования кинетики синтеза и структуры углеродных нанотрубок, нановолокон // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, № 2. – С. 93-97.

164. Кольцова Э.М. и др. Разработка новой технологии получения углеродных нанотрубок и чистого водорода путем каталитического пиролиза углеводородного сырья в реакторе непрерывного действия // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7. – С. 141-146.

165. Ненаглядкин И.С. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения углеродных нанотрубок (нановолокон): Дисс. ... канд. техн. наук / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2005. – 173 с.

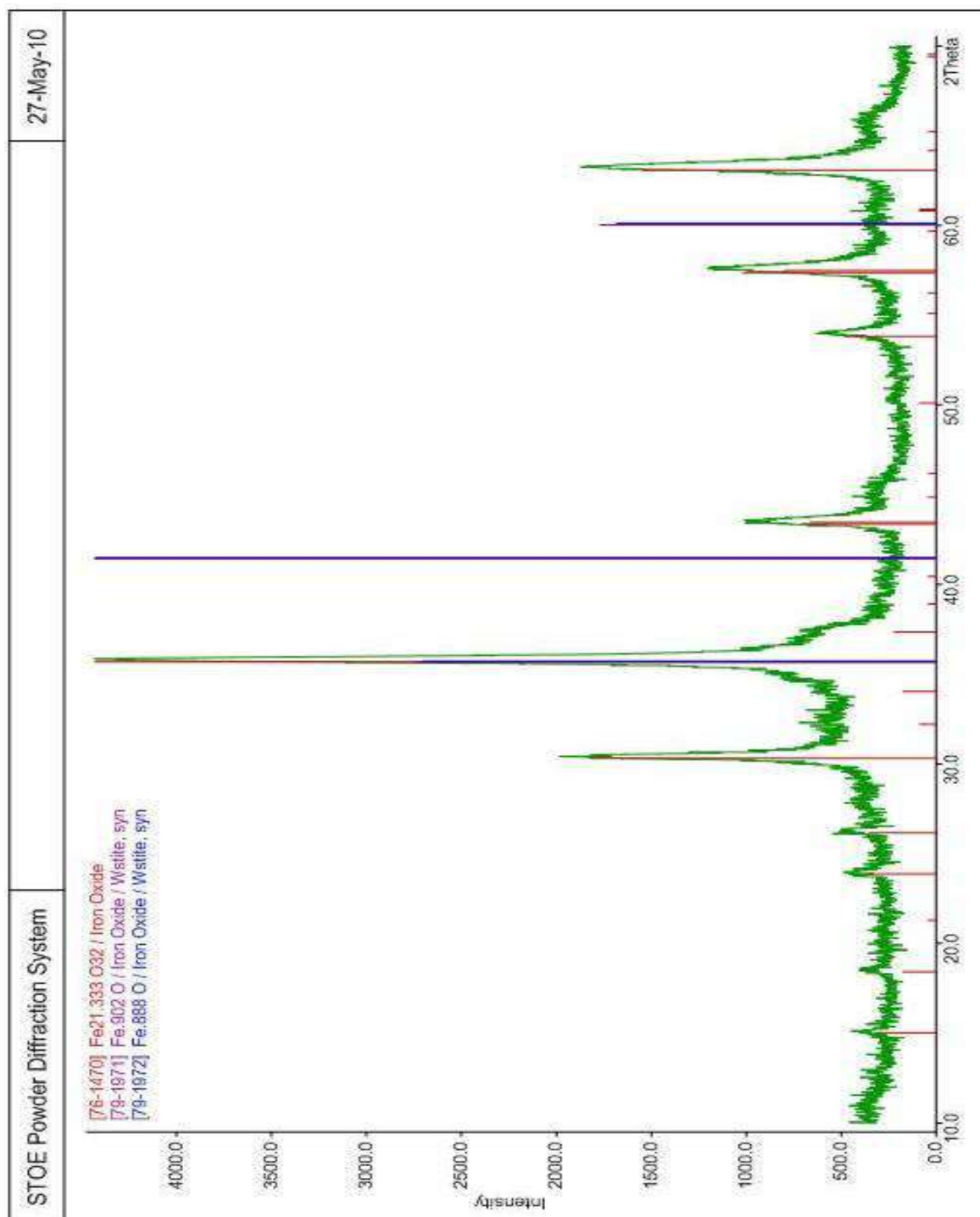
166. Дударов С.П. Математические основы генетических алгоритмов : учебное пособие. - М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. - 55 с.

167. Шаймарданова Г.Ф., Коледина К.Ф. Генетический алгоритм при решении обратной задачи химической кинетики // *Computational Mathematics and Information Technologies*. – 2022. – V.6, №1. – P. 39-47.
168. Мифтахов Э.М., Кашникова А.П., Иванов Д.В. Использование генетических алгоритмов для решения задачи поиска оптимального состава реакционной смеси // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2024. – Т.24, №4. – С. 637-644.
169. Скичко Е.А., Миронова Е.А., Кольцова Э.М. Математическое моделирование шнекового реактора синтеза углеродных нанотрубок // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2024. – Т. 38, № 9(288). – С. 83-85.
170. Наунг Т.С., Скичко Е.А. Математическое моделирование синтеза углеродных нанотрубок в горизонтальном трубчатом реакторе непрерывного действия // *Прикладная математика и информатика: современные исследования в области естественных и технических наук: Сборник материалов IX Международной научно-практической конференции (школы-семинара) молодых ученых, Тольятти, 18–20 апреля 2023*. – С. 165-169.
171. Скичко Е.А., Миронова Е.А., Кольцова Э.М. Моделирование и оптимизация шнекового реактора синтеза углеродных нанотрубок // *Математические методы в технологиях и технике*. – 2024. – № 12-2. – С. 17-21.
172. Bogdanovskaya V.A. et al. Physico-chemical properties of carbon nanotubes as supports for cathode catalysts of fuel cells. Surface structure and corrosion resistance // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2016. – Vol. 52, No. 1. – P. 45-54.
173. Hernandez-Fernandes P., Montiel M., Ocon P., Gomez de la Fuente J.L., Garsia-Rodriges S. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes and application as supports for electrocatalysts in proton-exchange membrane fuel cell // *Applied Catalysis B*. – 2010. – V.99. – P. 343-352.
174. Патент 2685604 РФ. МПК C04B 35/119, C04B 35/626, B82Y 30/00. Способ получения плотной нанокерамики на основе оксида алюминия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

175. Zharikov E. V. et al. Preparation of $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -MWCNTs nanocomposites by spark plasma sintering // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – V. 175, I. 1. – P. 1-6.
176. Estili M., Sakka Y. Recent advances in understanding the reinforcing ability and mechanism of carbon nanotubes in ceramic matrix composites // Science and Technology of Advanced Materials. – 2014. – V.15, №6. – 064902.
177. Ai Y. et al. Microwave Sintering of Graphene-Nanoplatelet-Reinforced Al_2O_3 -based Composites // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2018. – V.55, №6. – P. 556-561.
178. Shin J.-H. Comparative study on carbon nanotube- and reduced graphene oxidereinforced alumina ceramic composites // Ceramics International. – 2018. – V.44. – P. 8350-8357.

Приложение 1. Рентгенограммы синтезированных образцов катализаторов

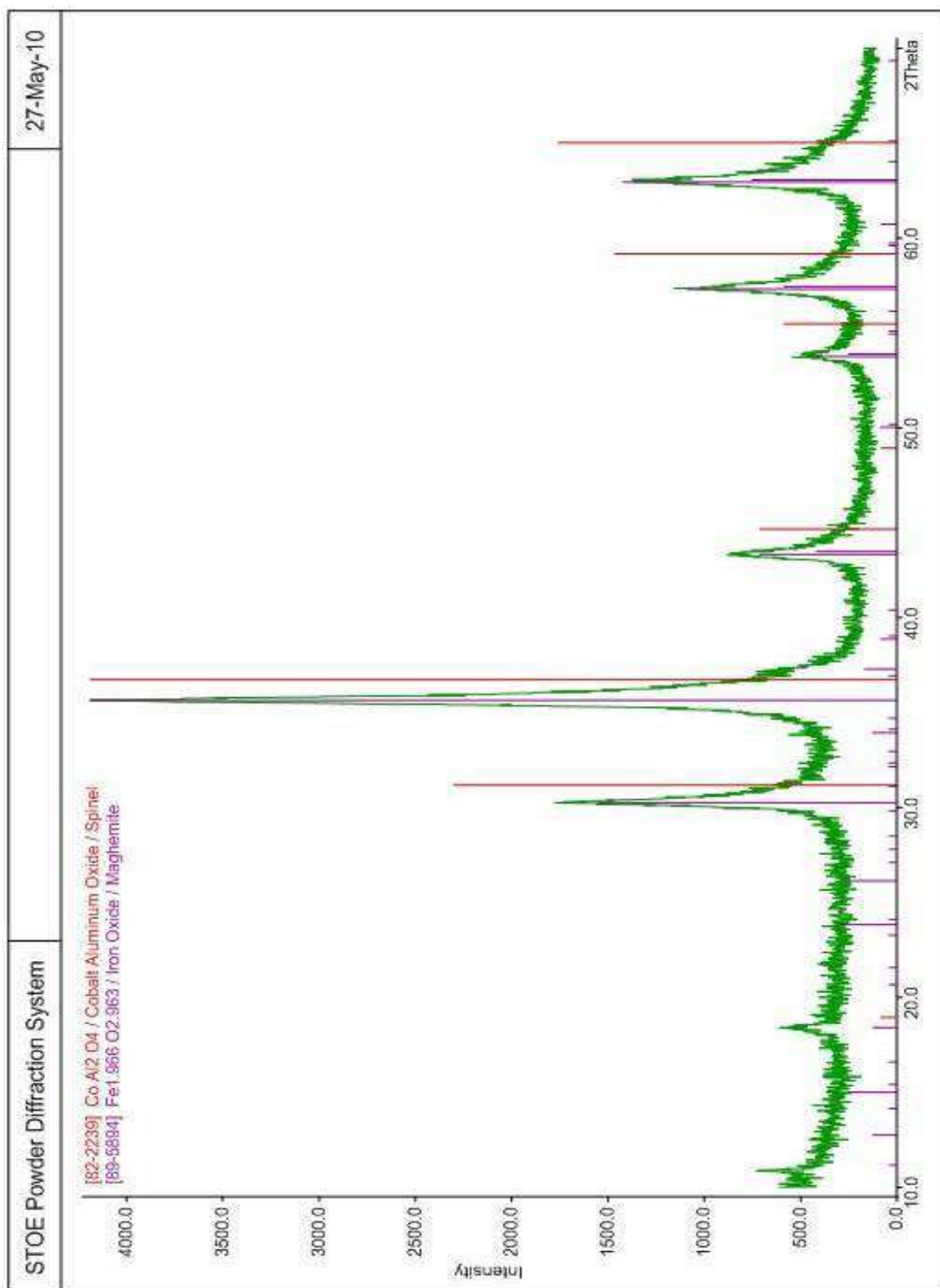
Рентгенограмма образца катализатора $(Fe_2O_3)_{0,6}(Al_2O_3)_{0,4}$.



Фазовый состав:

Оксид железа $Fe_{21,33}O_{32}$; оксид железа $Fe_{0,902}O$ — вюстит; оксид железа $Fe_{0,888}O$ — вюстит.

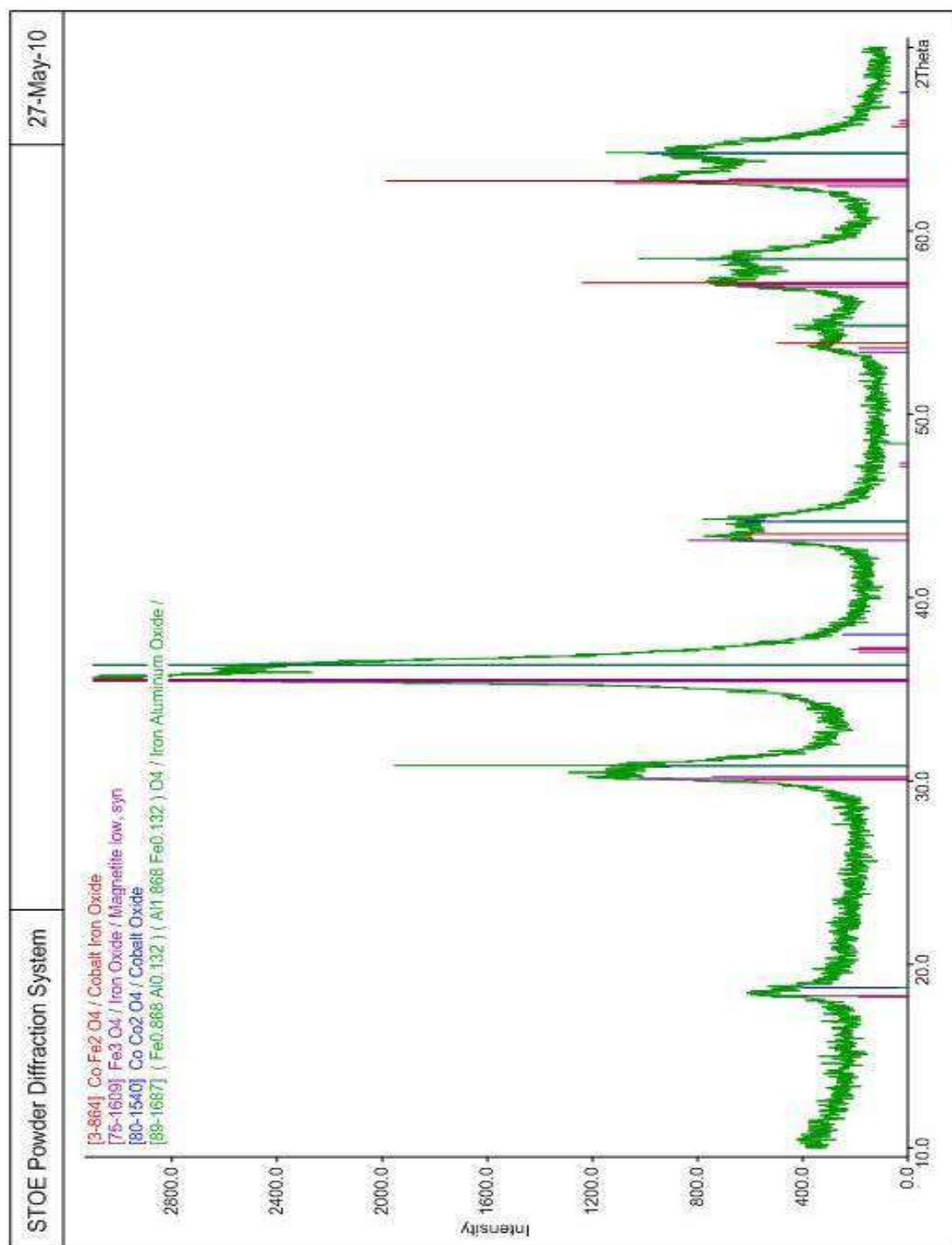
Рентгенограмма образца катализатора $(Fe_2O_3)_{0,45}(Co_2O_3)_{0,15}(Al_2O_3)_{0,4}$



Фазовый состав:

Кобальт-алюминиевая шпинель $CoAl_2O_4$; Оксид железа $Fe_{1.966}O_{2.963}$ — маггемит

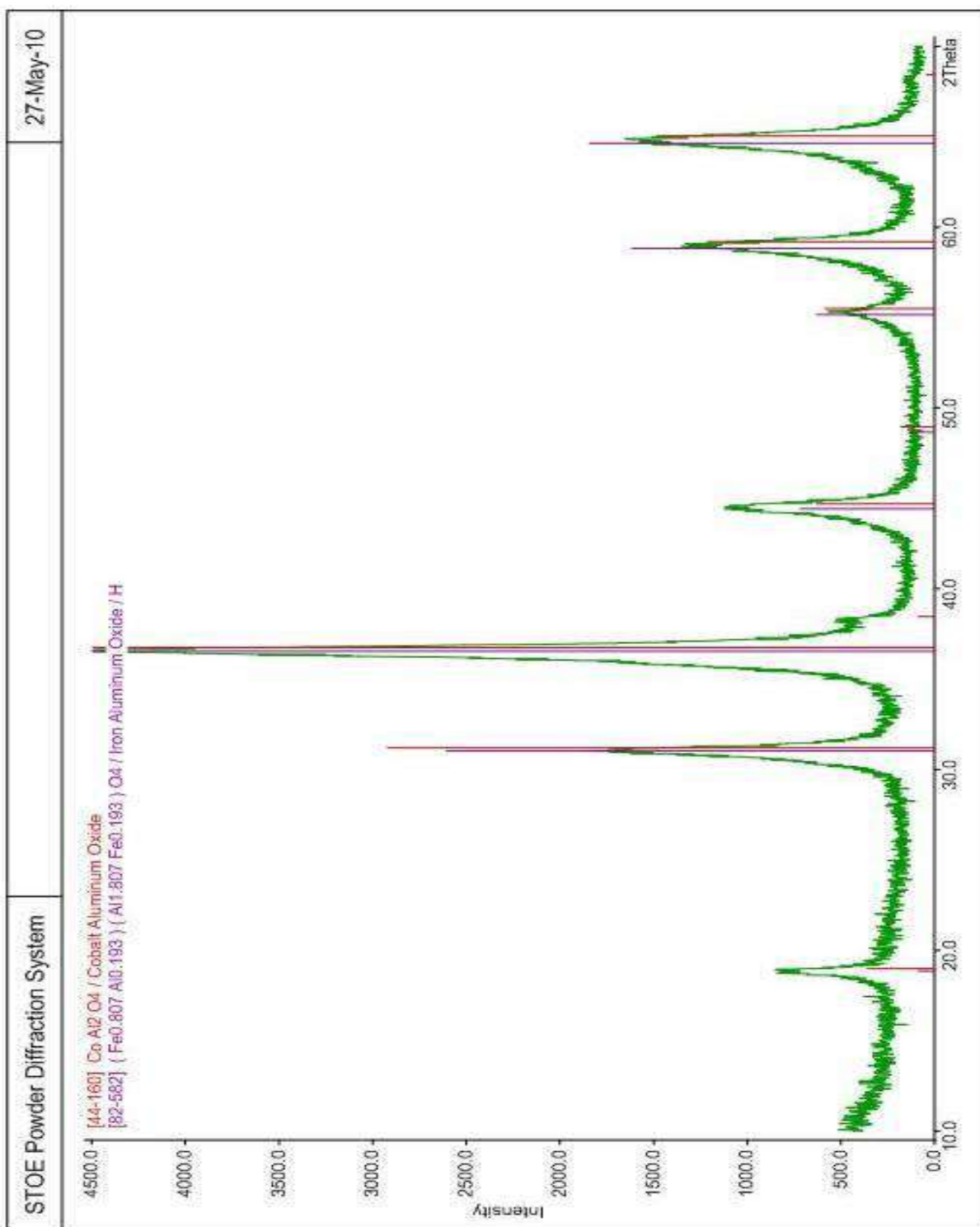
Рентгенограмма образца катализатора $(Fe_2O_3)_{0.3}(Co_2O_3)_{0.3}(Al_2O_3)_{0.4}$



Фазовый состав:

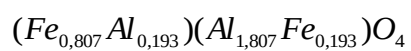
Кобальт-железная шпинель $CoFe_2O_4$; Оксид железа Fe_3O_4 — магнетит; Кобальтовая шпинель $CoCo_2O_4$; Железо-алюминиевая шпинель $(Fe_{0.868}Al_{0.132})(Al_{1.868}Fe_{0.132})O_4$

Рентгенограмма образца катализатора $(Fe_2O_3)_{0.15}(Co_2O_3)_{0.45}(Al_2O_3)_{0.4}$

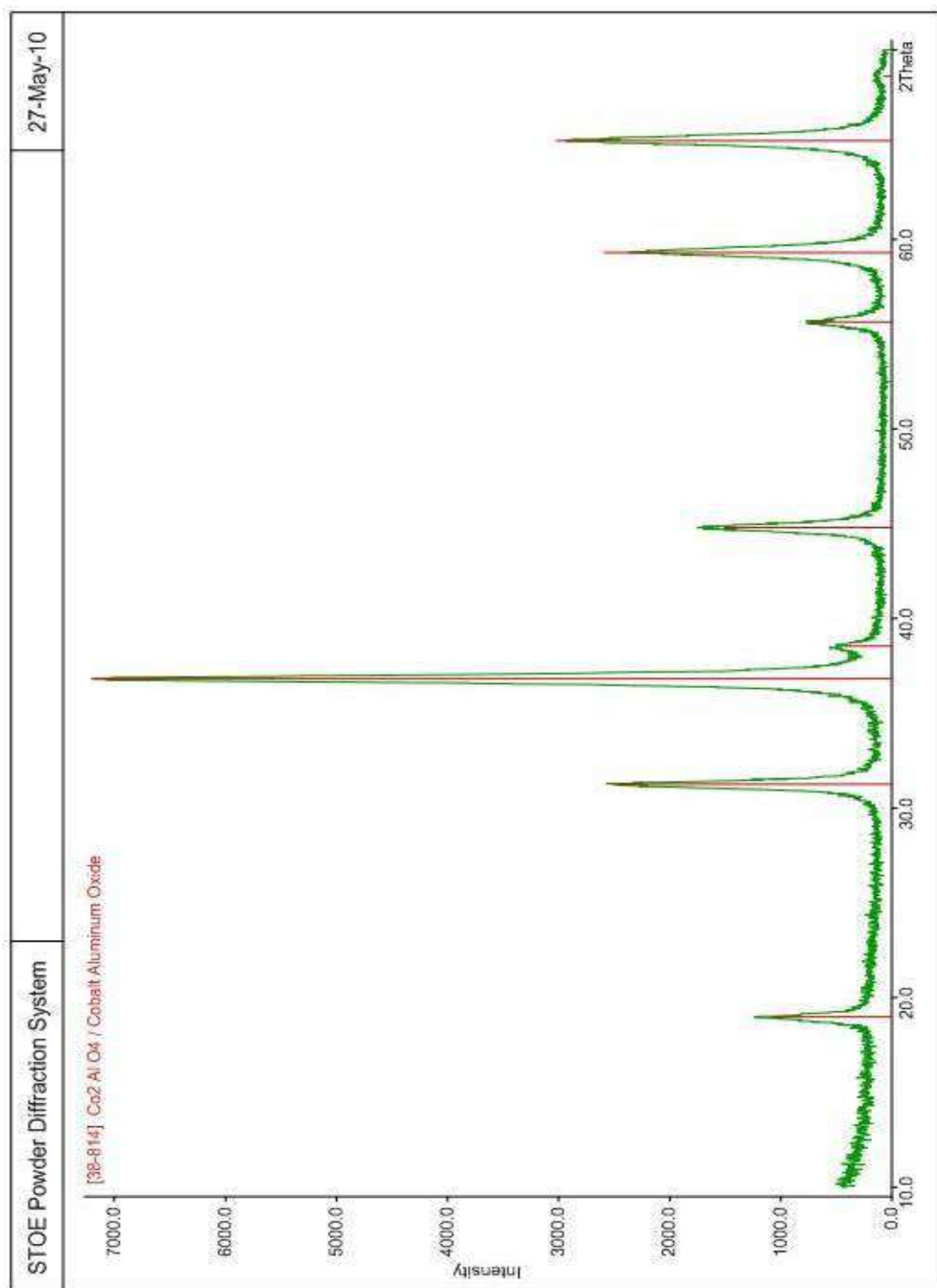


Фазовый состав:

Кобальт-алюминиевая шпинель $CoAl_2O_4$; Железо-алюминиевая шпинель



Рентгенограмма образца катализатора $(Co_2O_3)_{0,6}(Al_2O_3)_{0,4}$

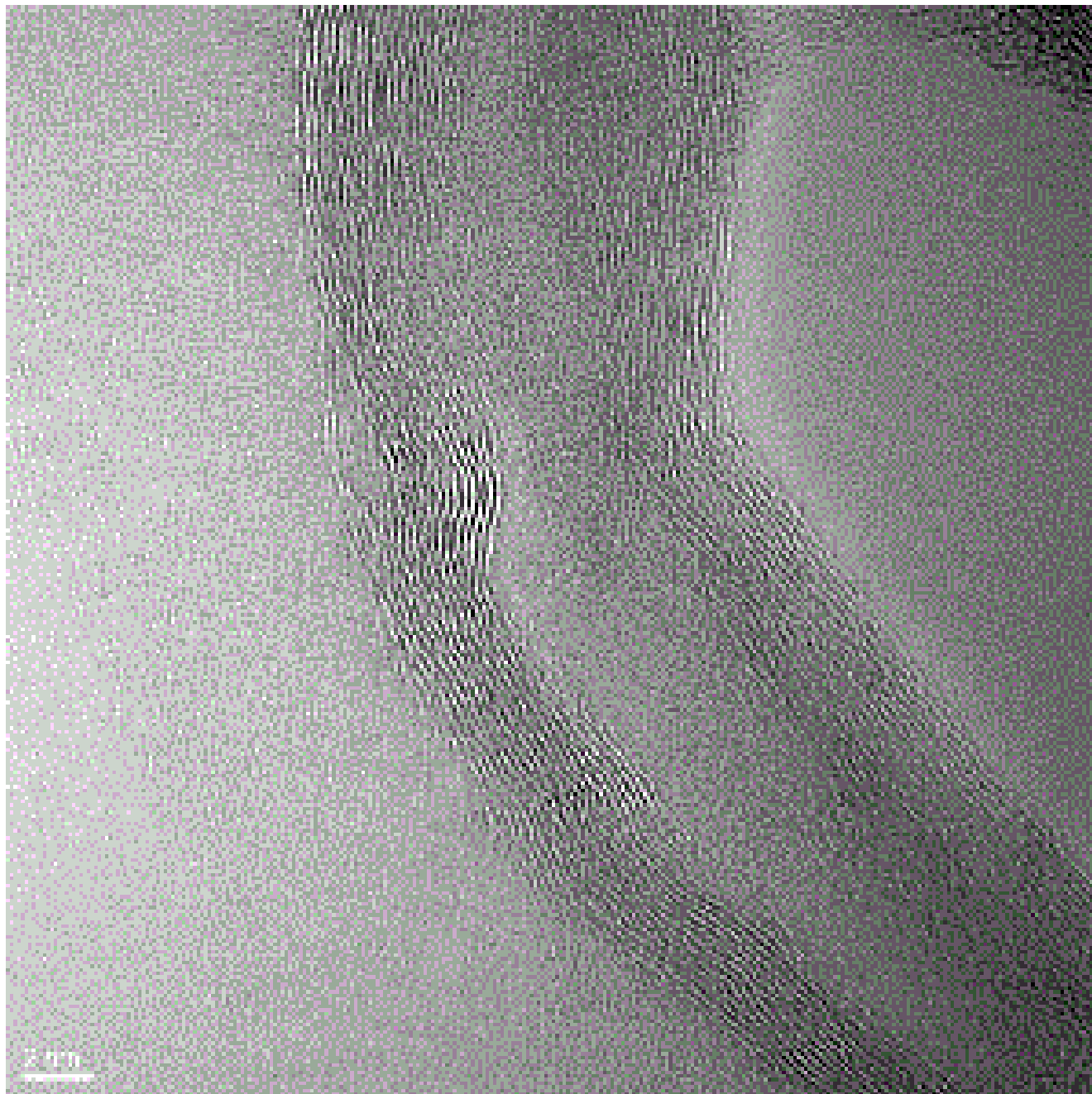


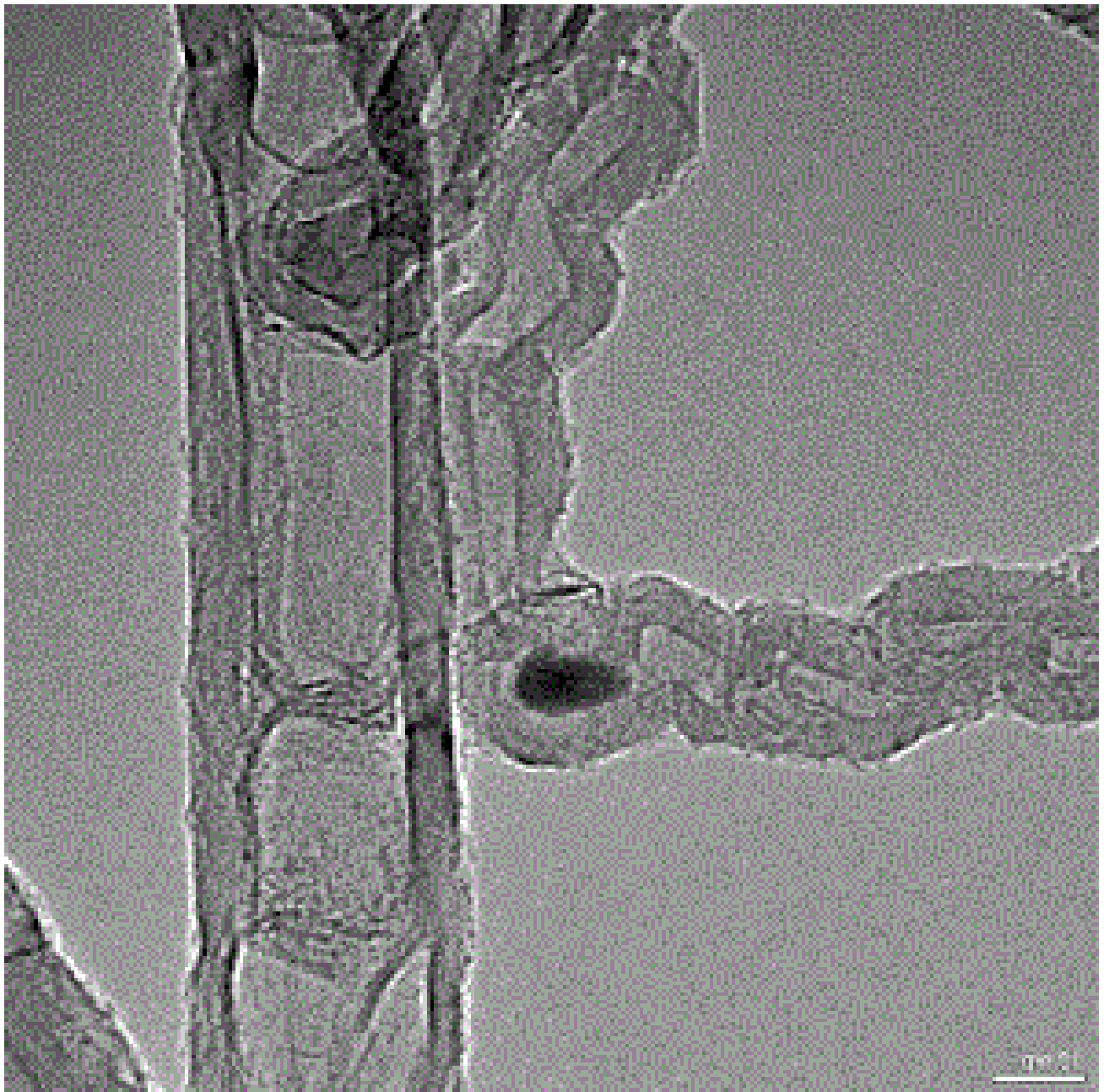
Фазовый состав:

Кобальт-алюминиевая шпинель Co_2AlO_4

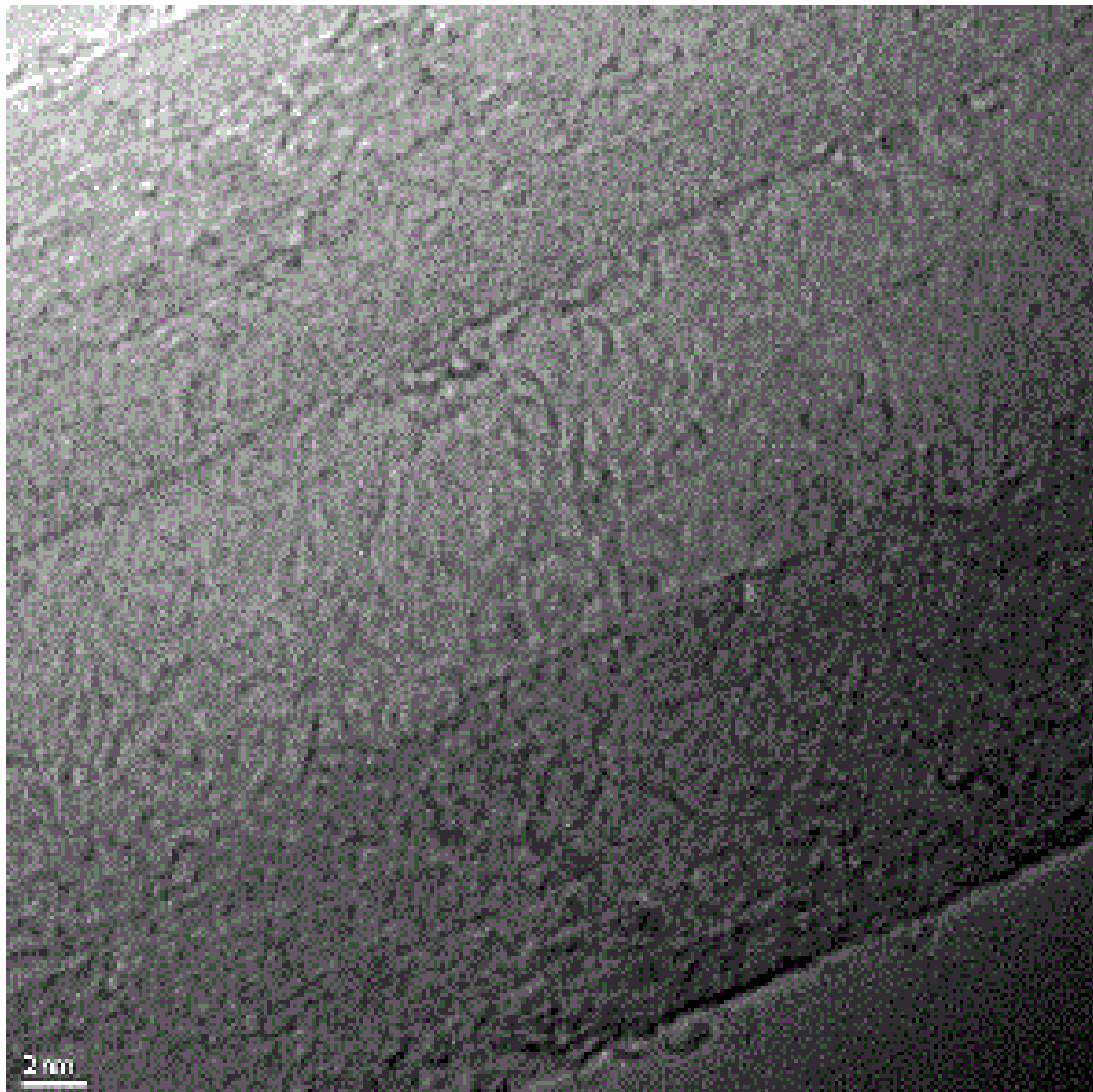
Приложение 2. Микрофотографии синтезированных образцов УНТ

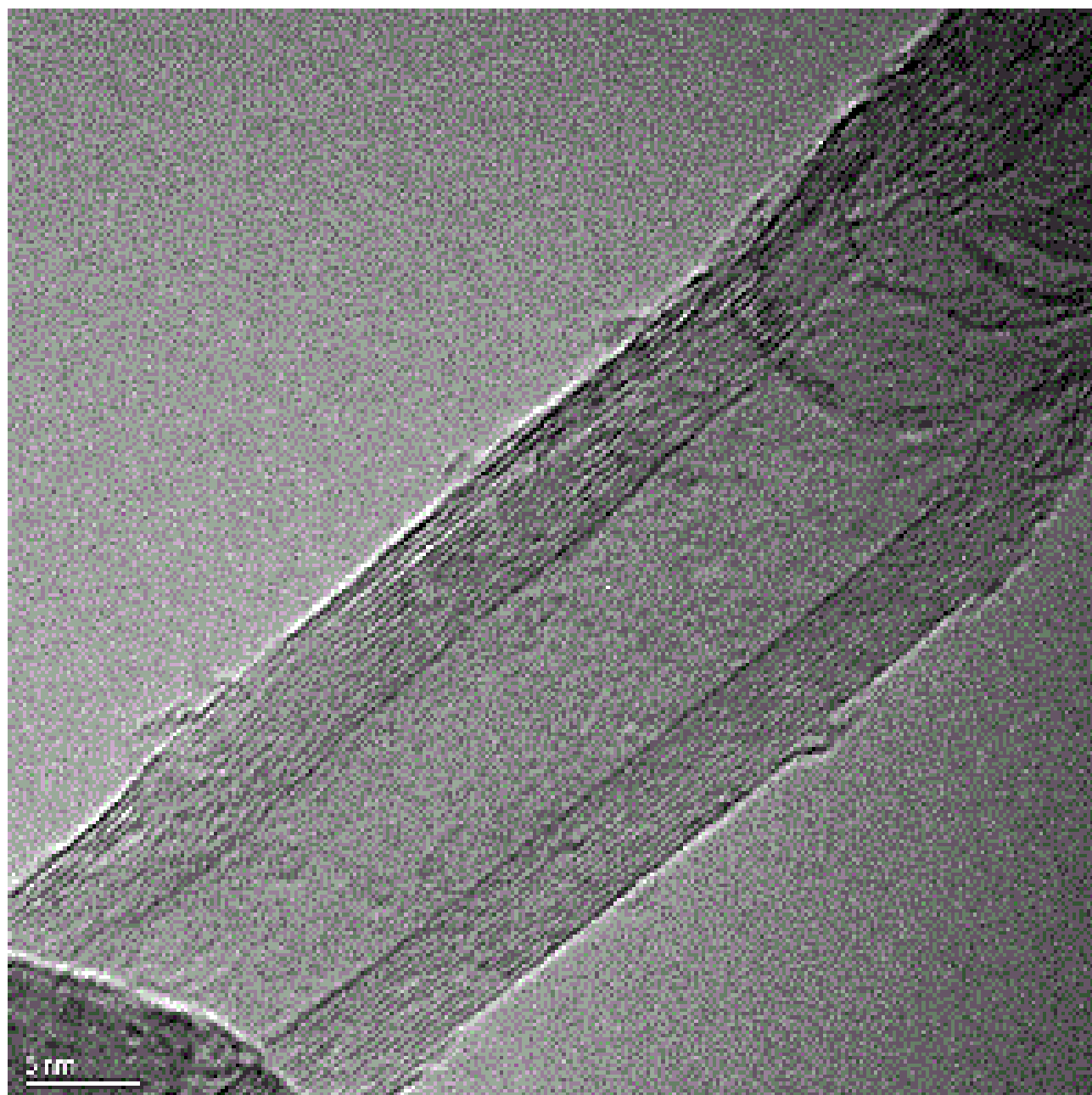
Приложение 2.1 Микрофотографии УНТ, полученных на катализаторе $[\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$ (CH_4 , 700°C , навеска катализатора 0,1 г, лабораторный горизонтальный трубчатый реактор).



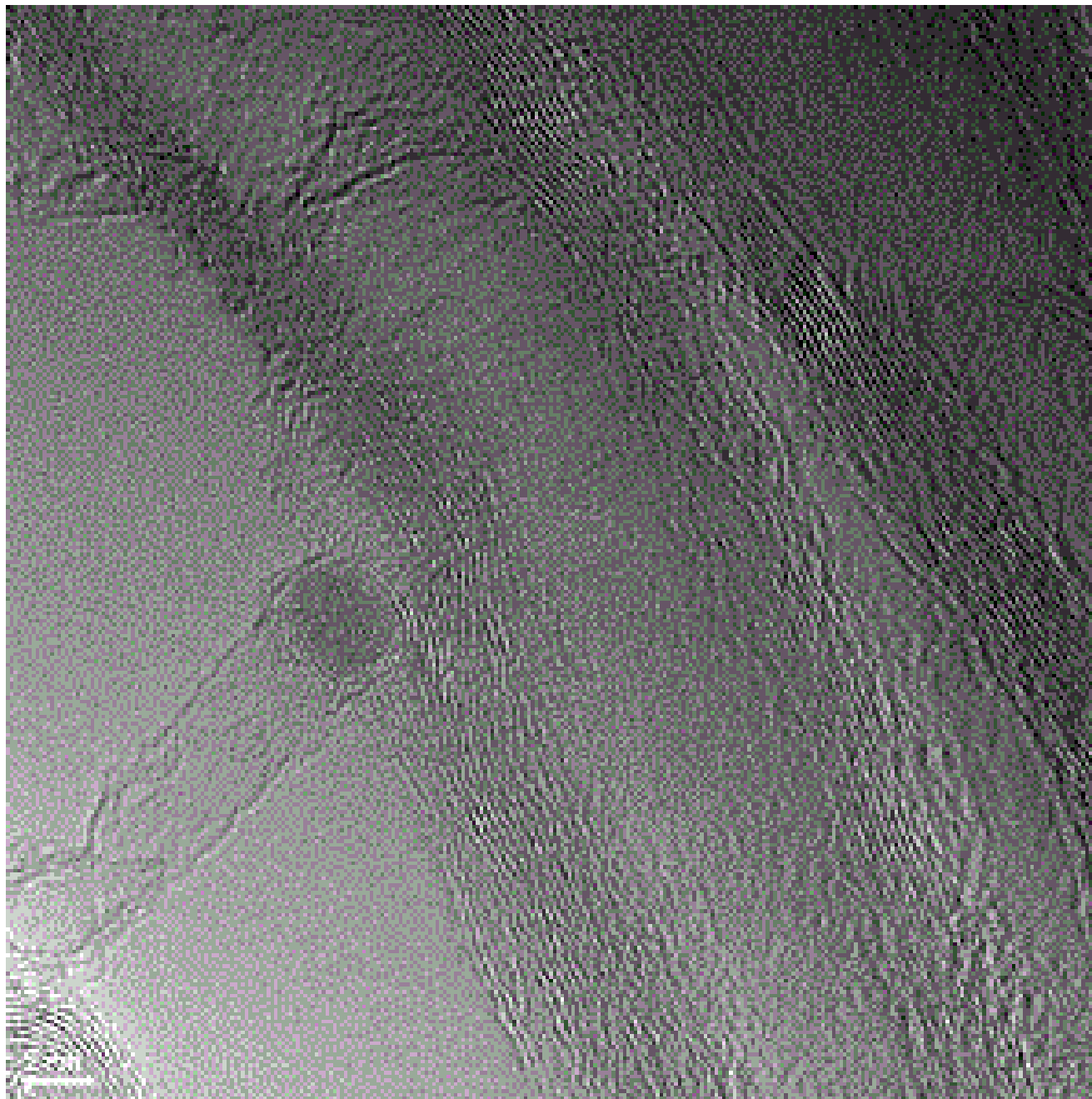


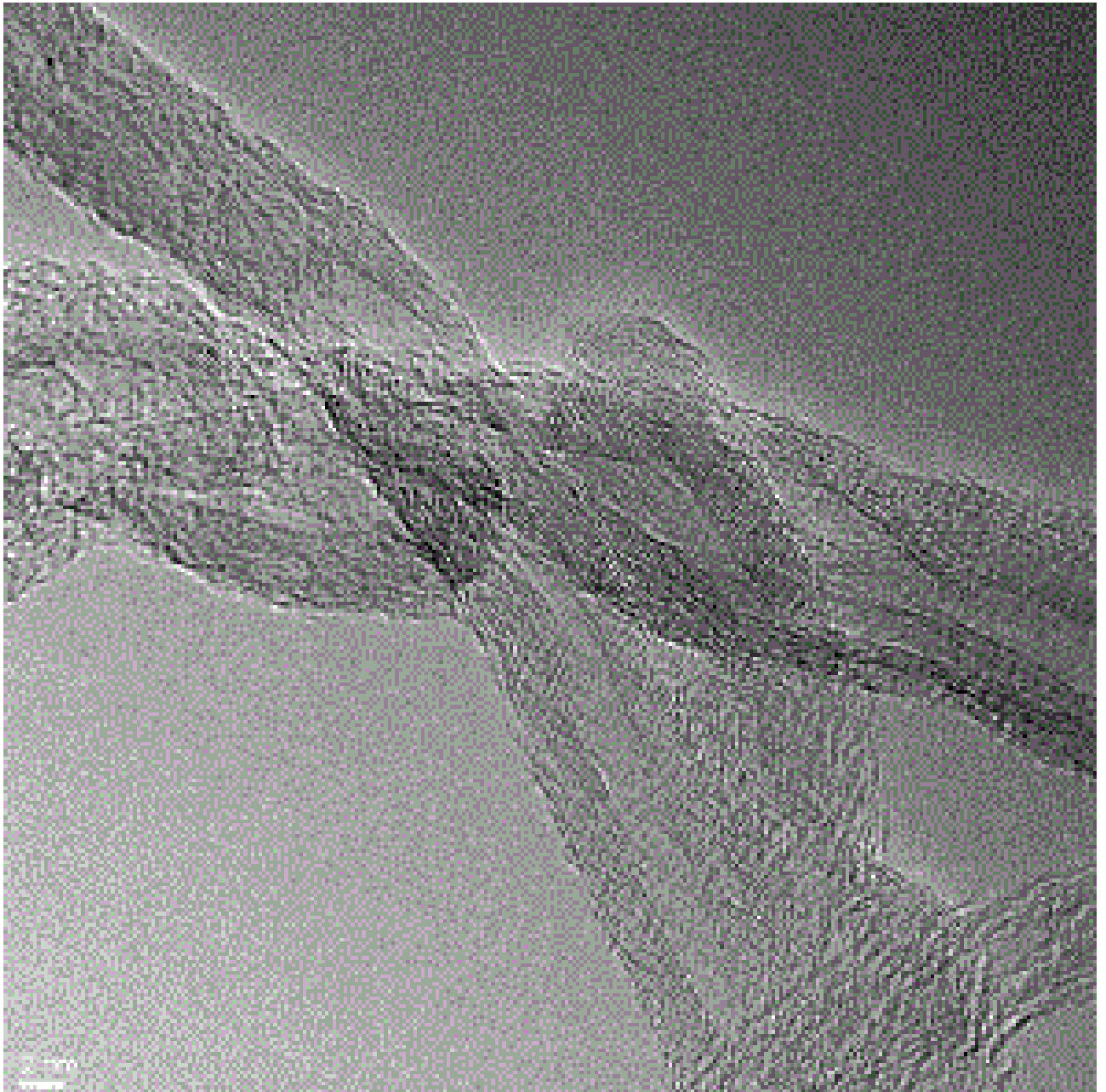
Приложение 2.2 Микрофотографии УНТ, полученных на катализаторе $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$ (CH_4 , 700°C , навеска катализатора 0,1 г, лабораторный горизонтальный трубчатый реактор).



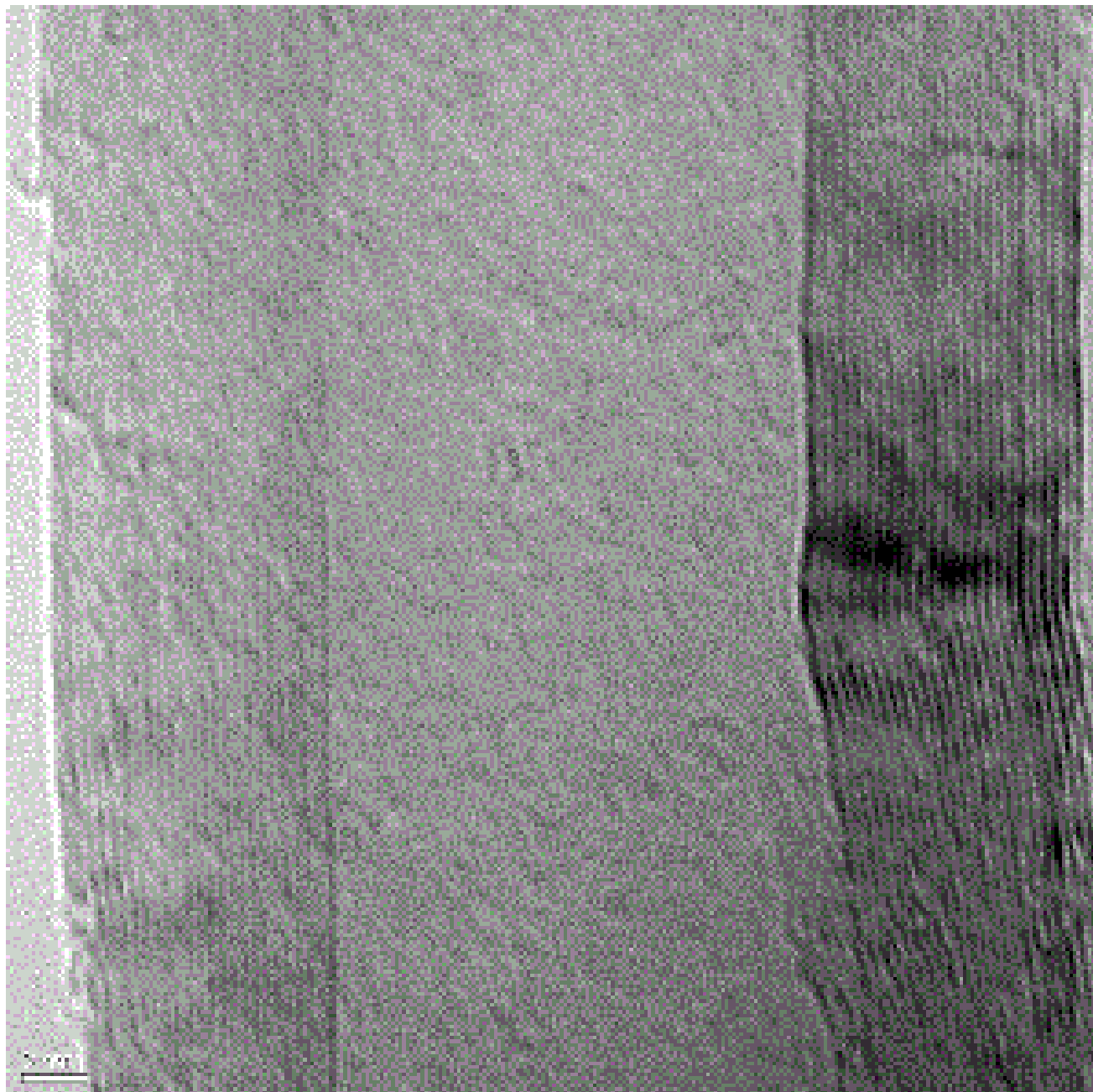


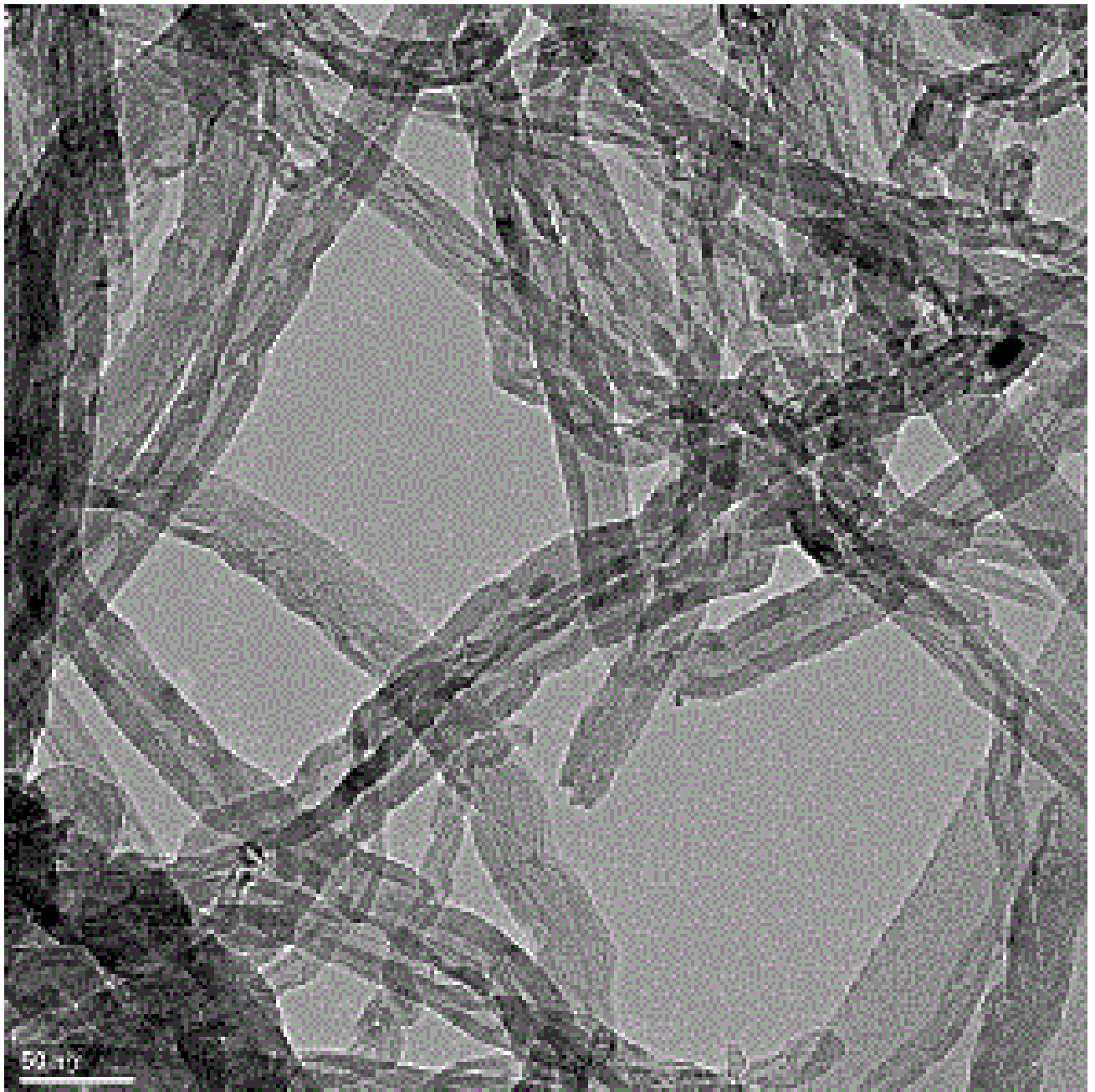
Приложение 2.3 Микрофотографии УНТ, полученных на катализаторе $[\text{Fe}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$ (CH_4 , 700°C , навеска катализатора 0,1 г, лабораторный горизонтальный трубчатый реактор).



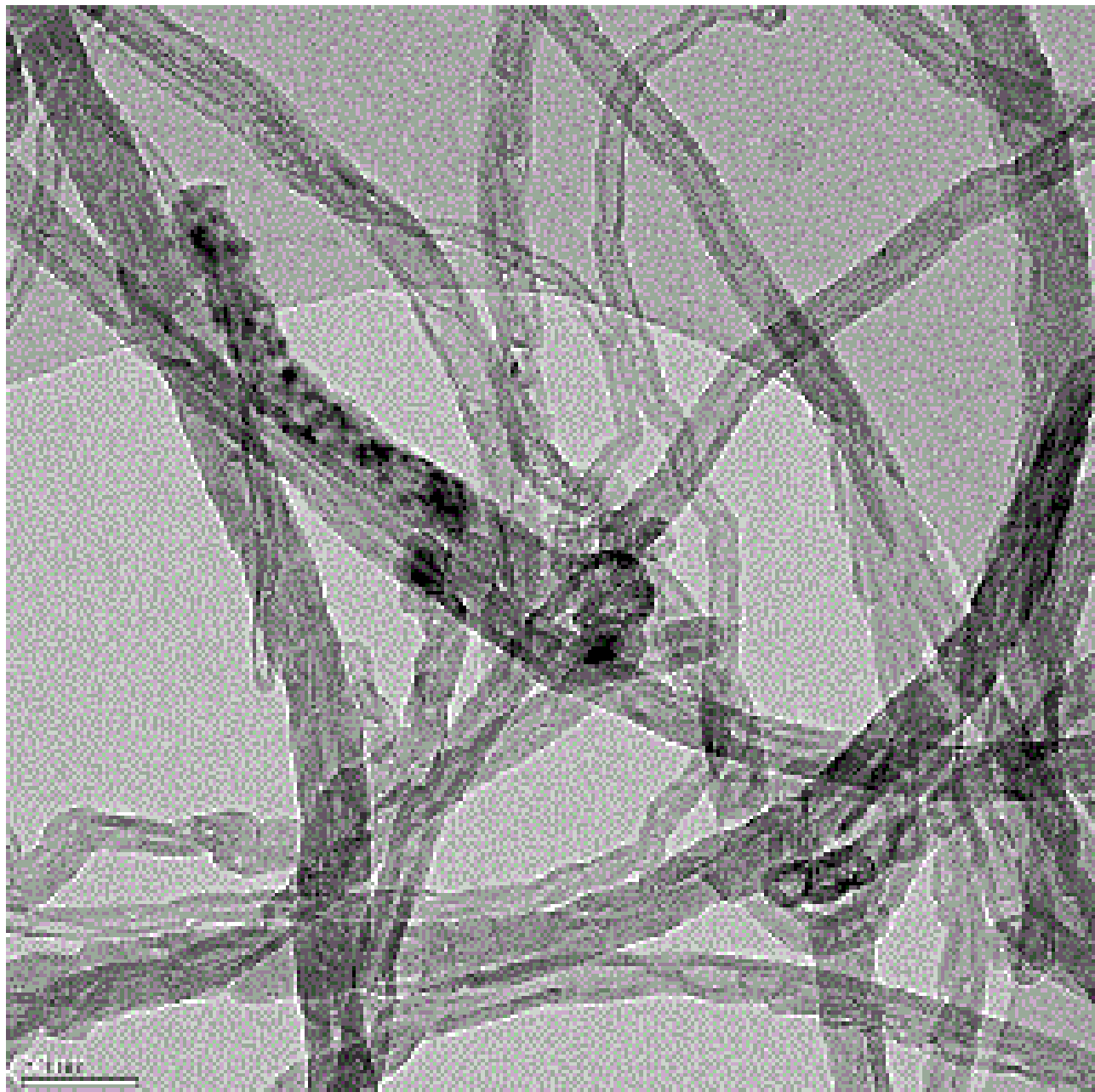


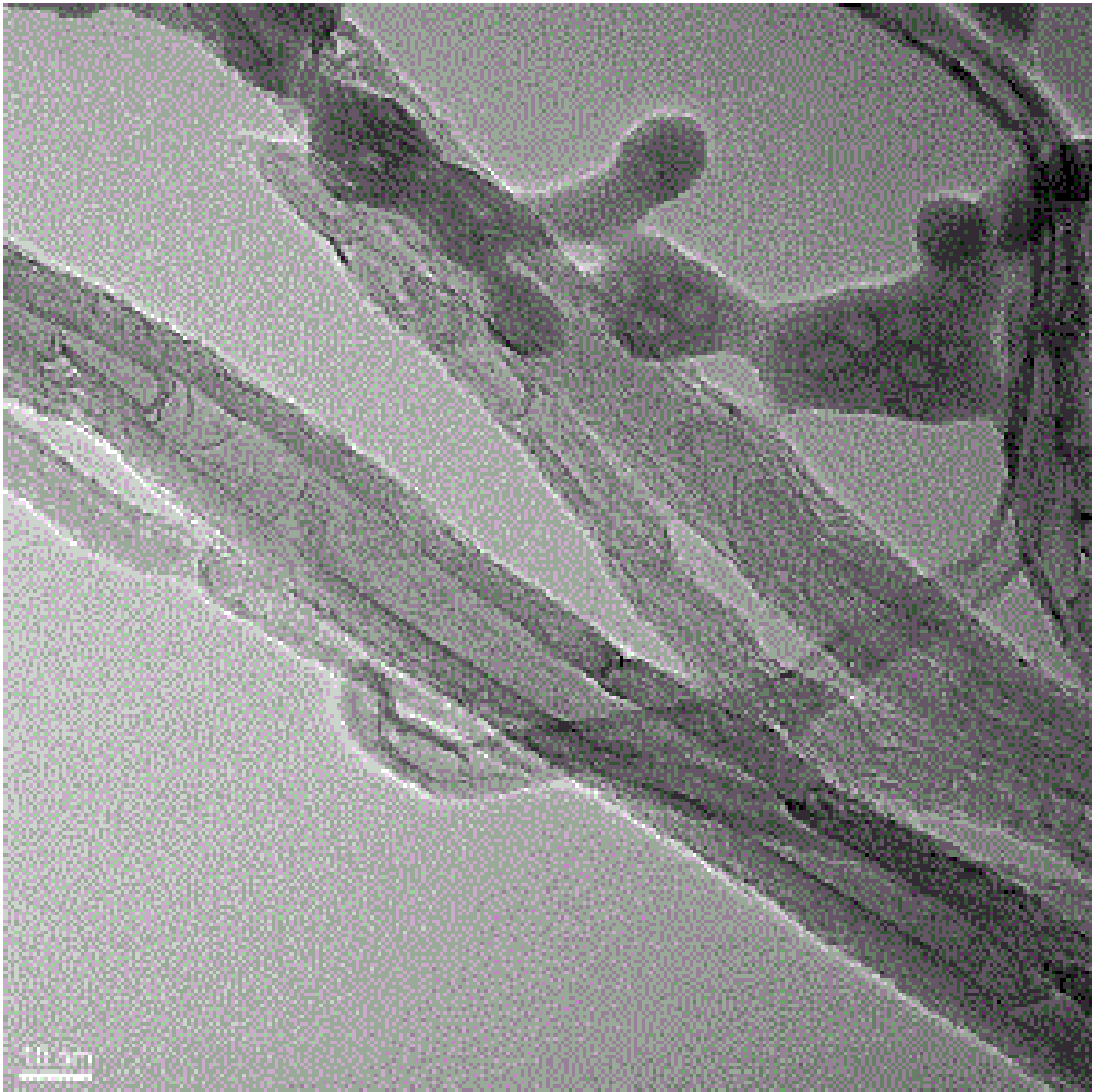
Приложение 2.4 Микрофотографии УНТ, полученных на катализаторе $[\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,45}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$ (CH_4 , 700°C , навеска катализатора 0,1 г, лабораторный горизонтальный трубчатый реактор).



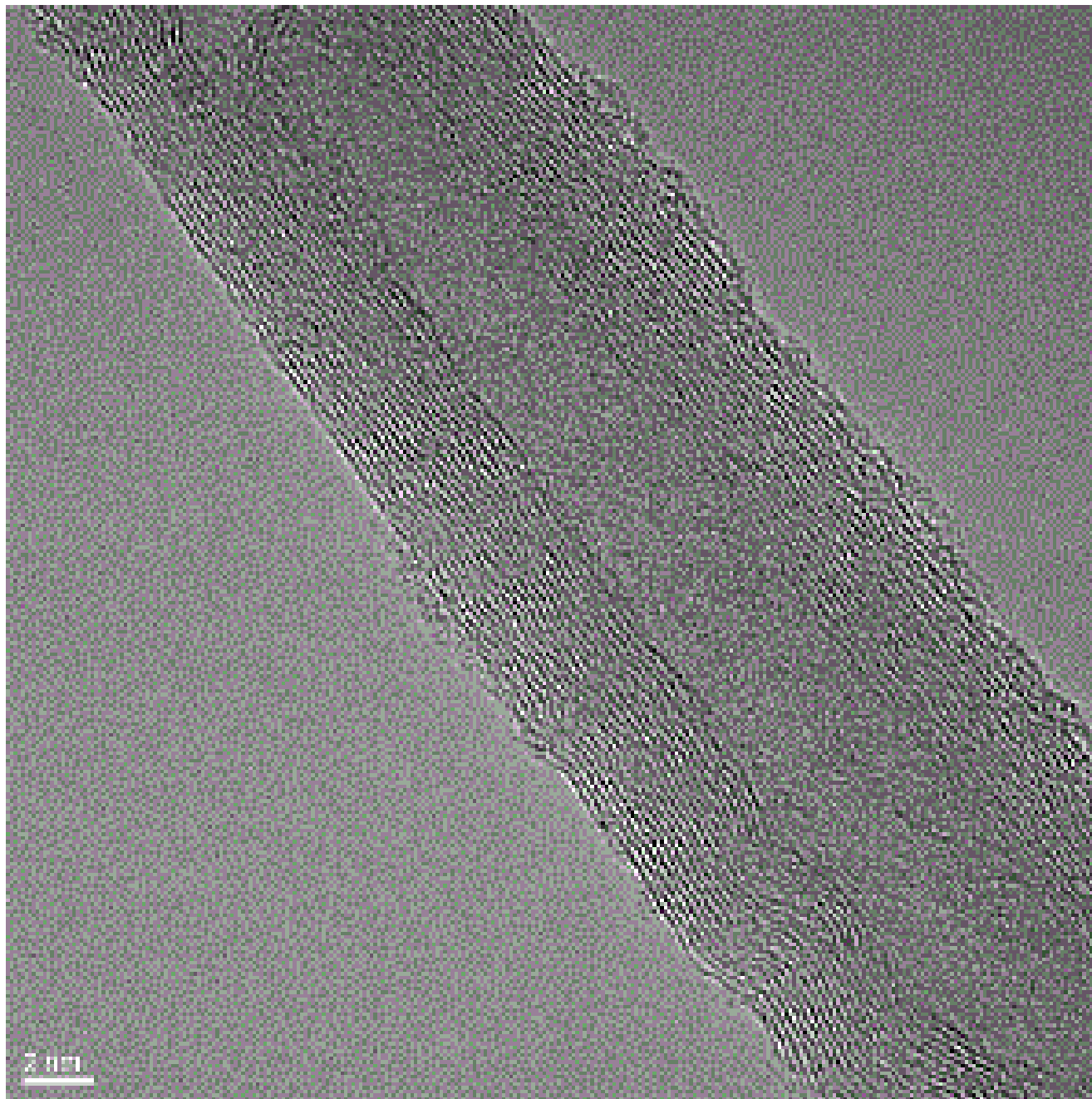


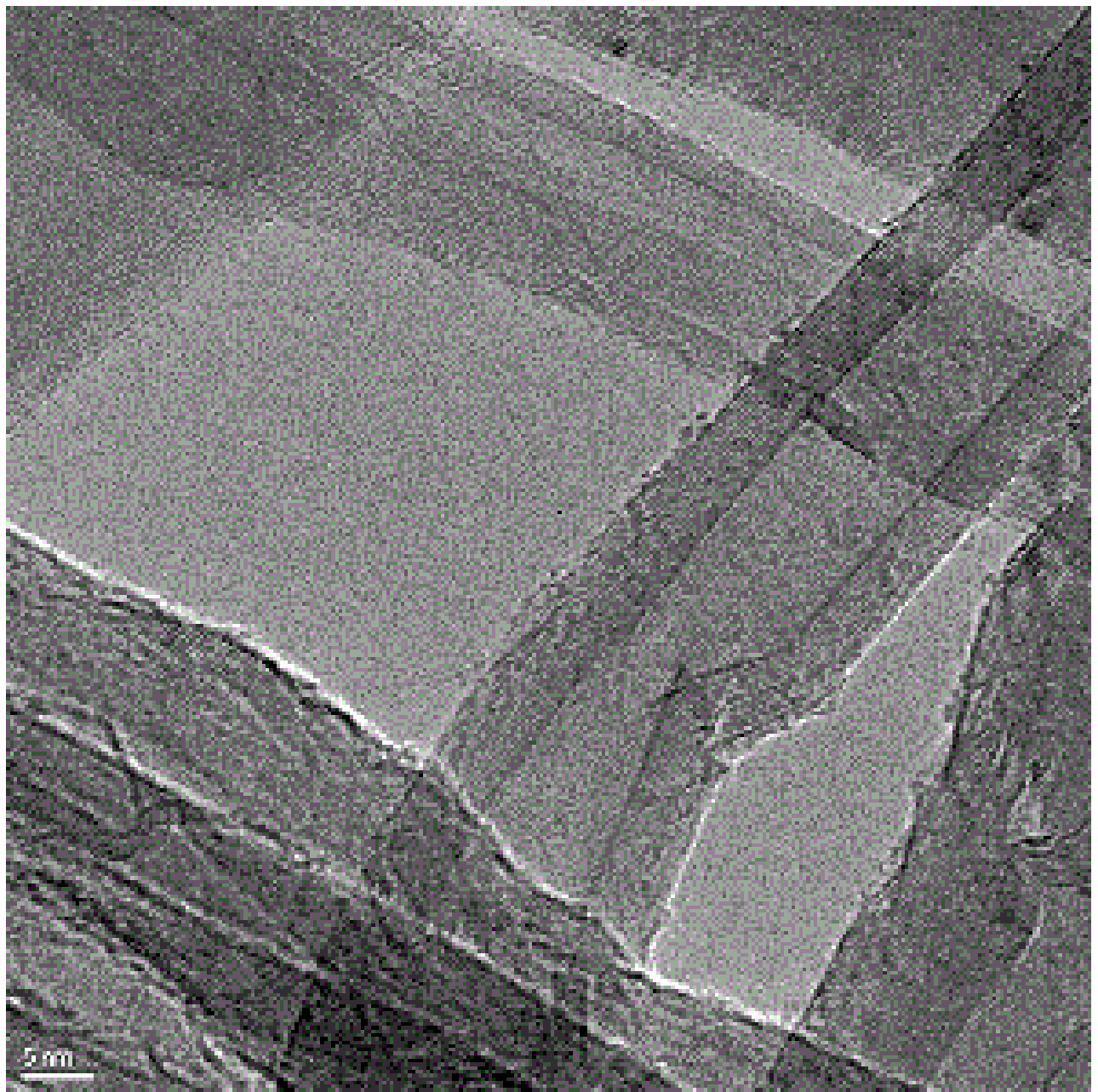
Приложение 2.5. Микрофотографии УНТ, полученных на катализаторе $[\text{Co}_{0,60}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$ (CH_4 , 700°C , навеска катализатора 0,1 г, лабораторный горизонтальный трубчатый реактор).



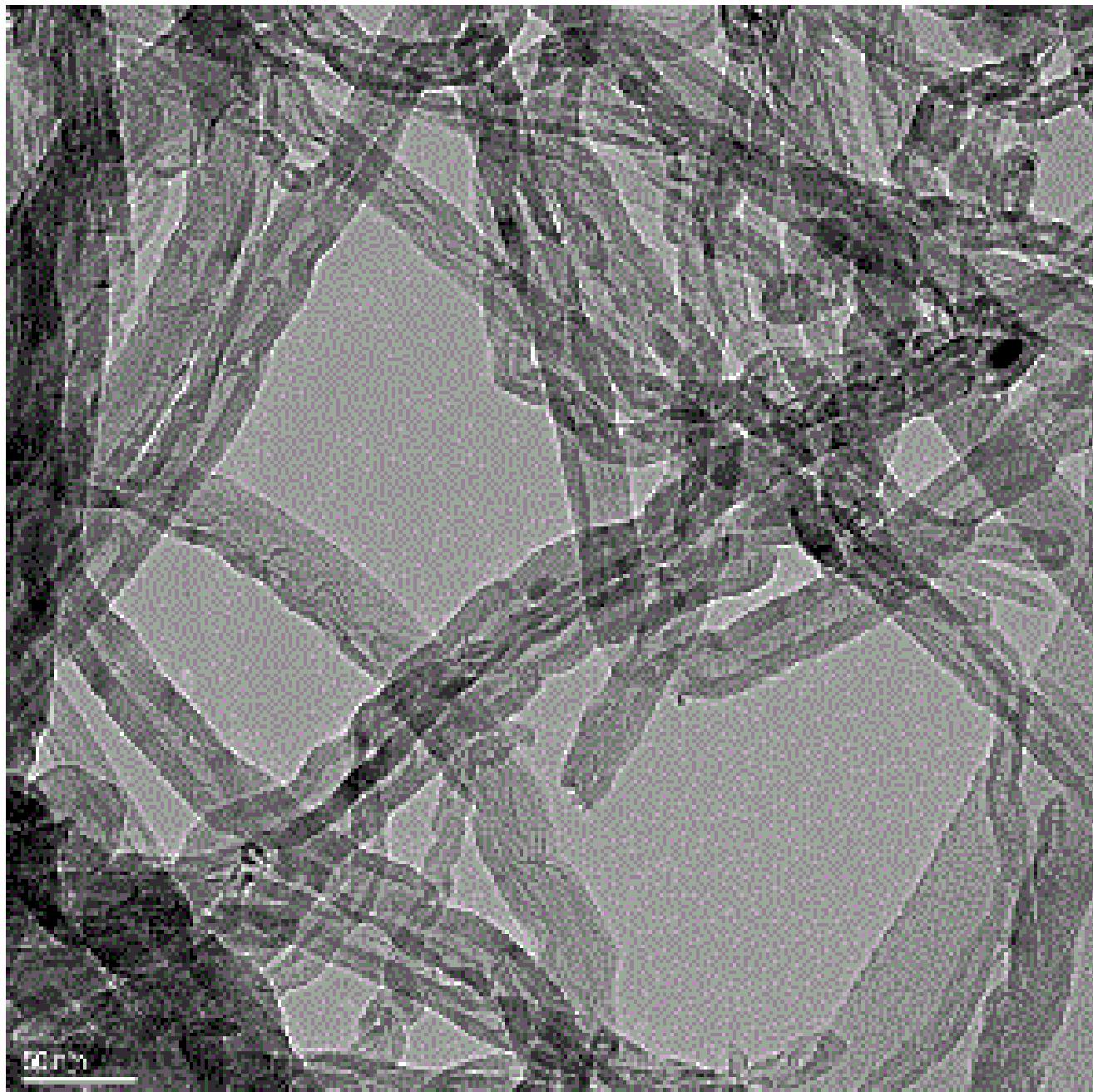


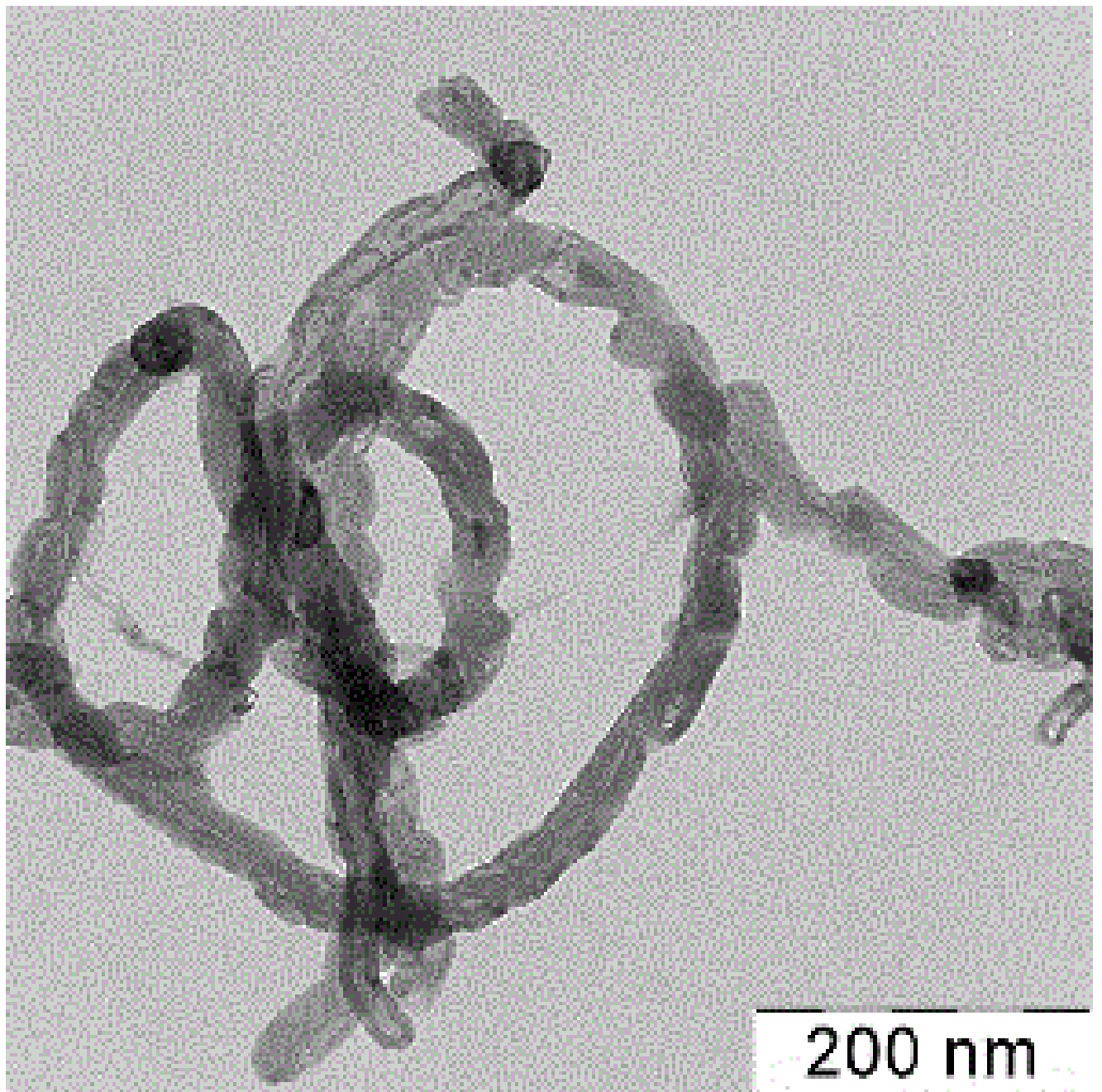
Приложение 2.6. Микрофотографии УНТ, полученных на катализаторе $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$; (CH_4 , 775°C , навеска катализатора 0,005 г, кинетическая установка).



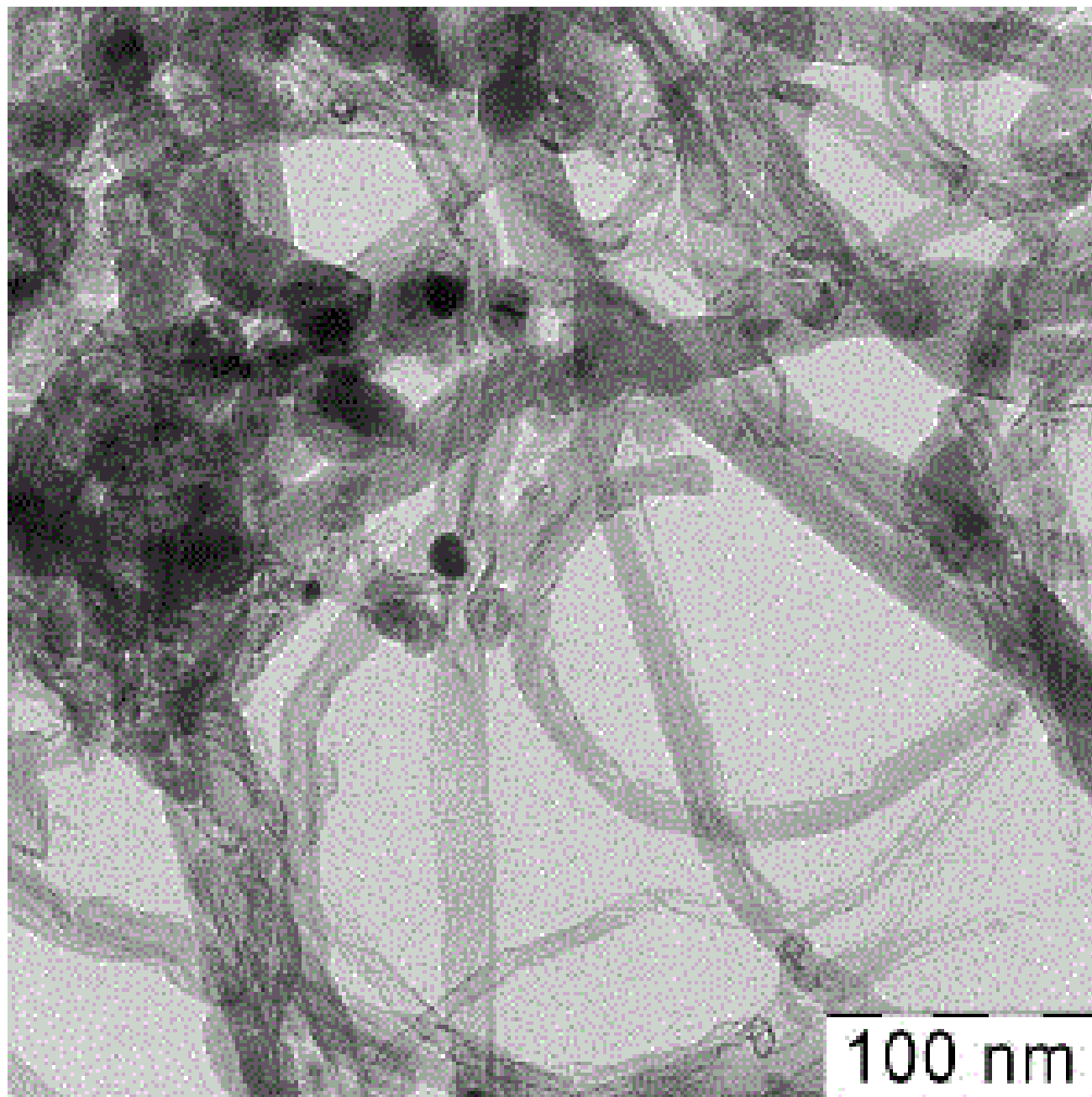


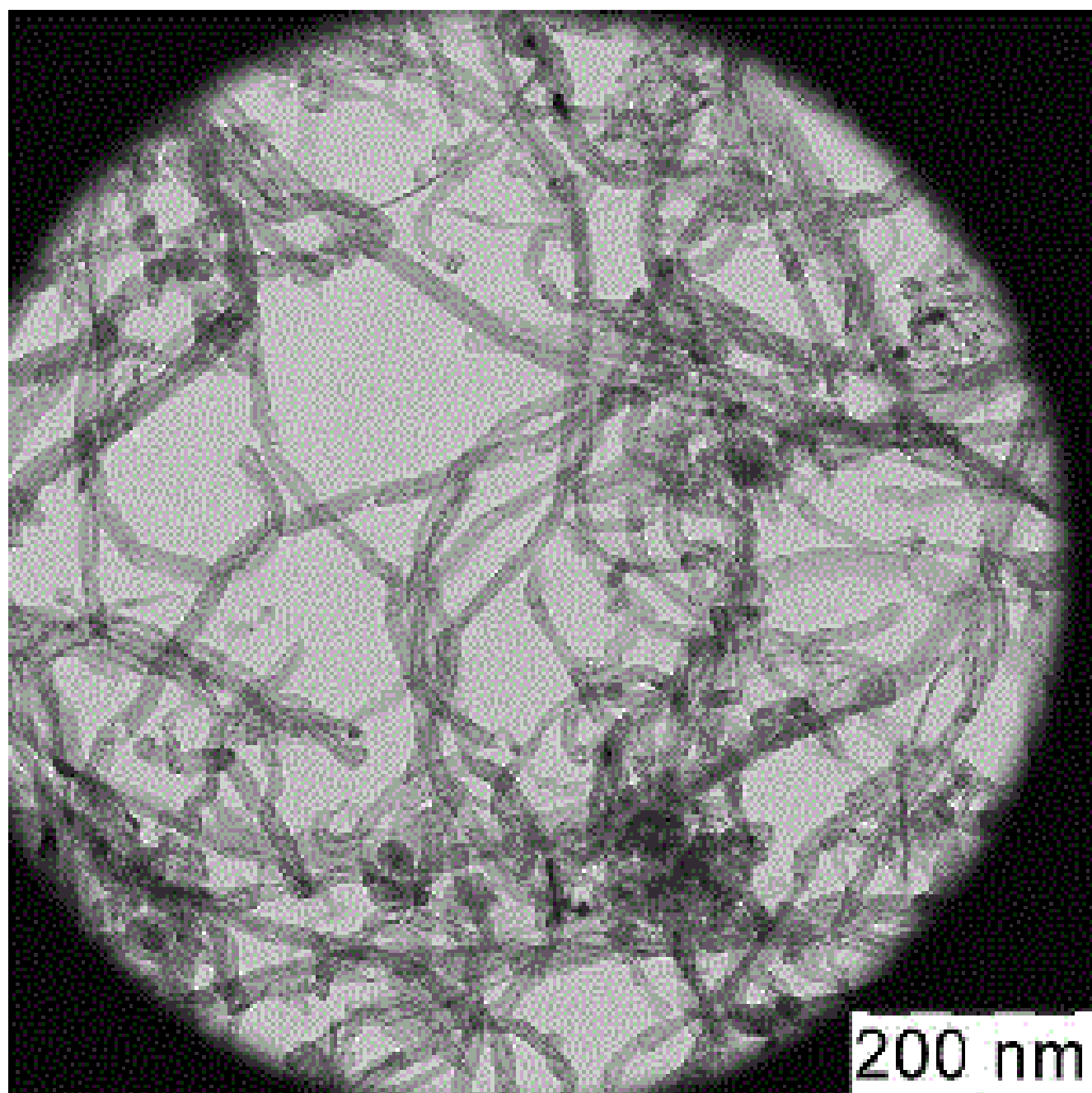
Приложение 2.7. Микрофотографии УНТ, полученных на катализаторе $[\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,09}\text{Al}_{0,55}]_2\text{O}_3$; (CH_4 , 775°C , навеска катализатора 0,005 г, кинетическая установка).



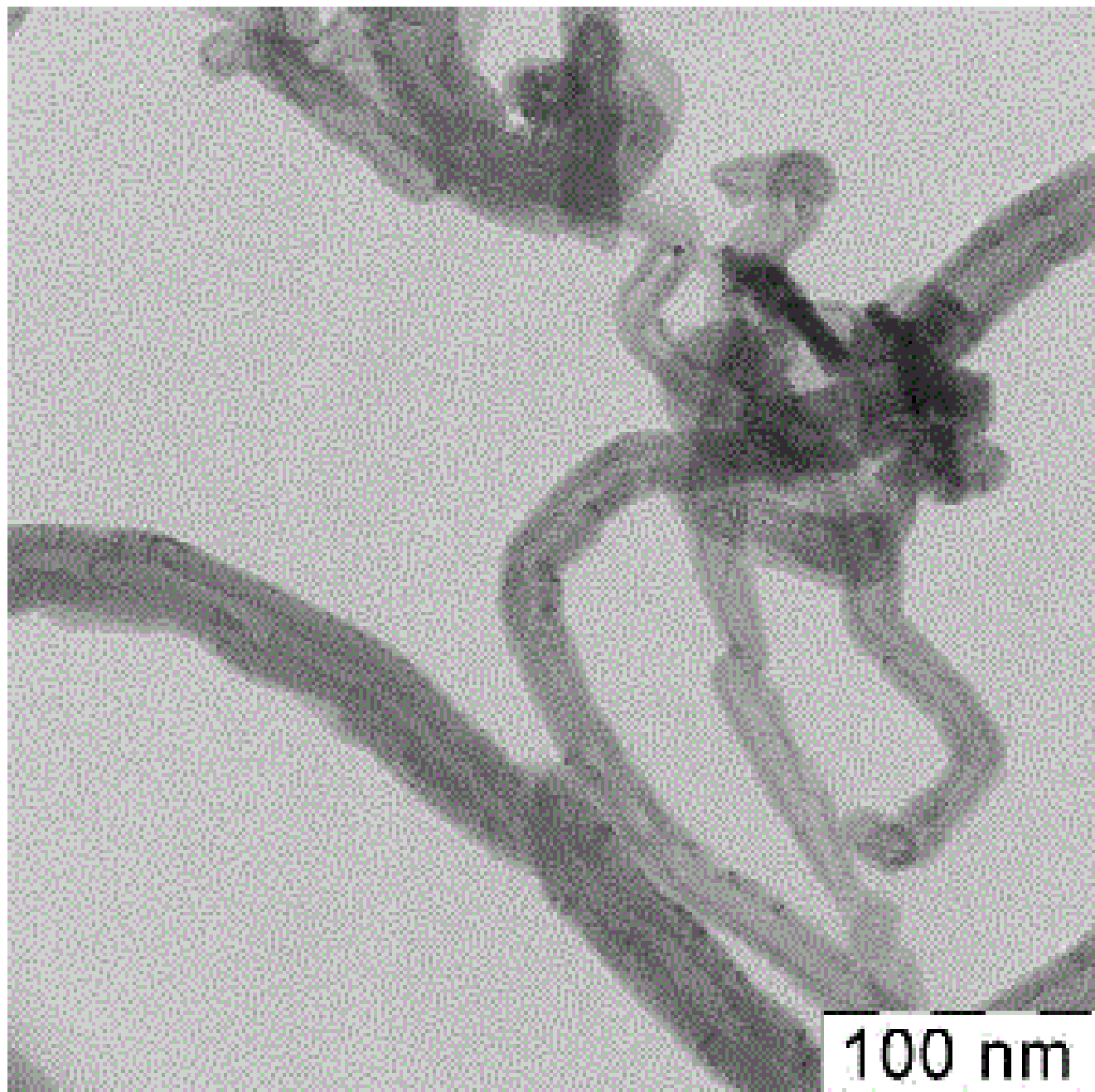


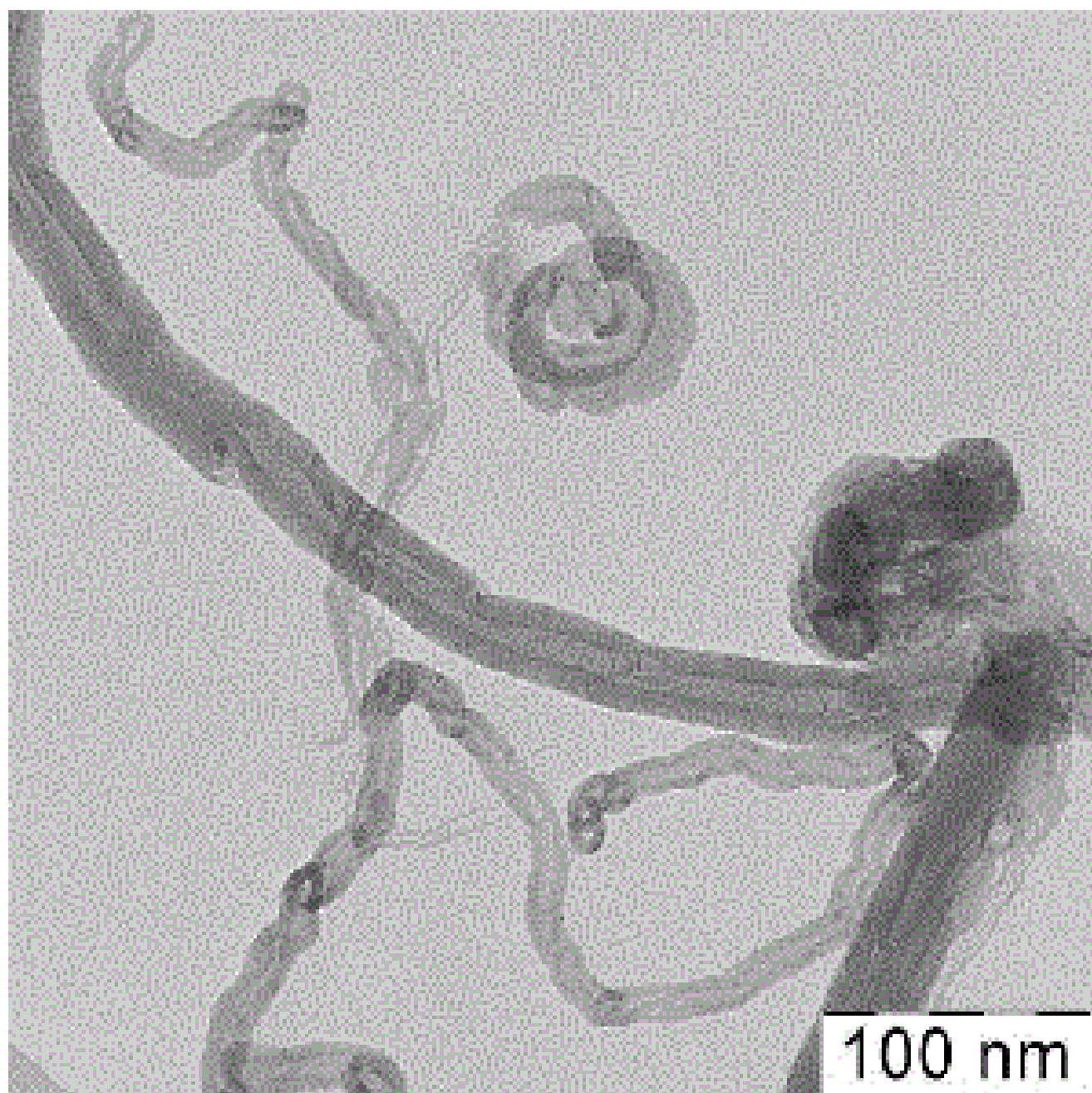
Приложение 2.8. Микрофотографии НТ, полученных на катализаторе $[\text{Fe}_{0,24}\text{Co}_{0,08}\text{Al}_{0,55}]_2\text{O}_3$; (CH_4 , 850°C , навеска катализатора 0,02 г, кинетическая установка).



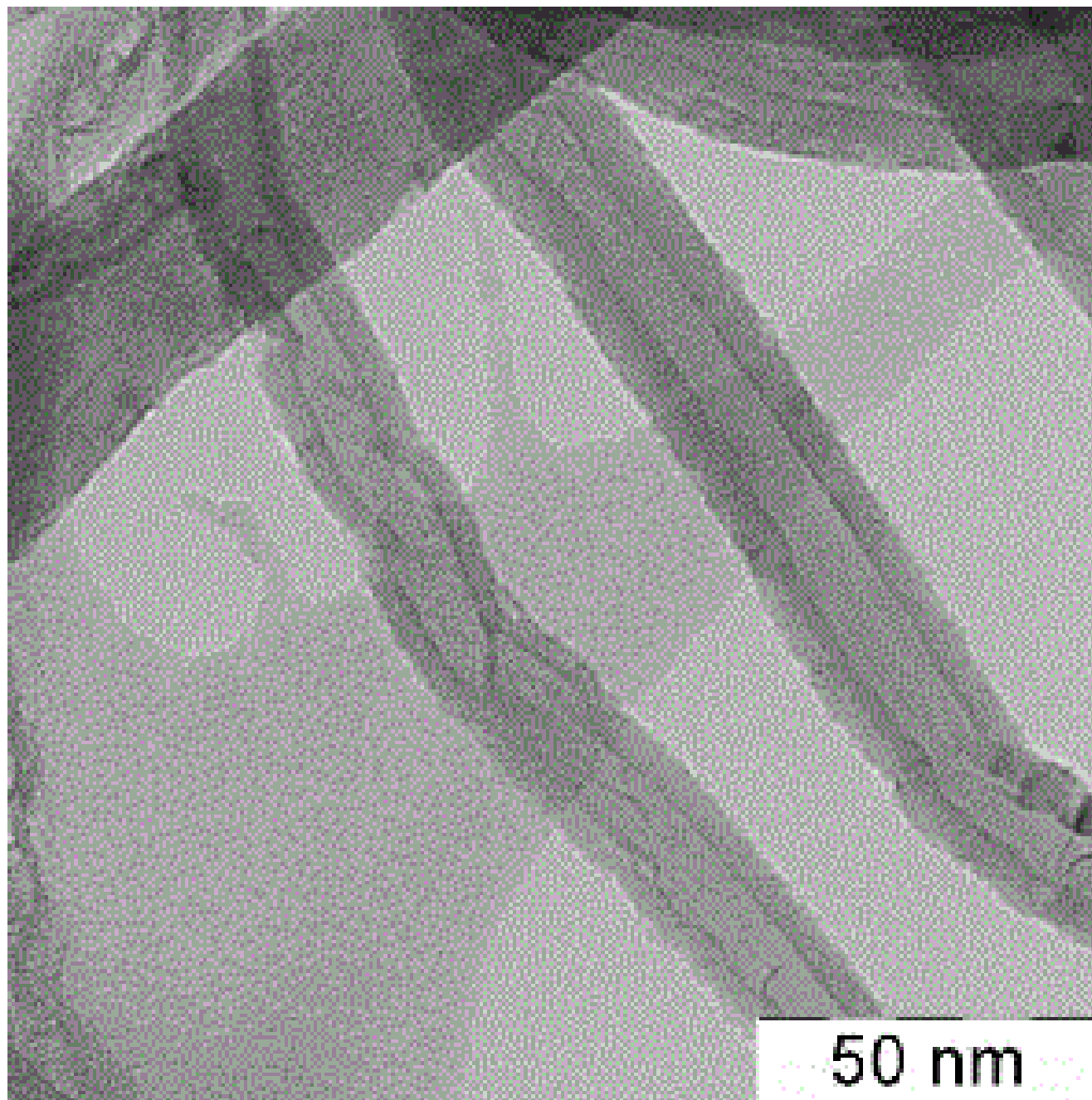


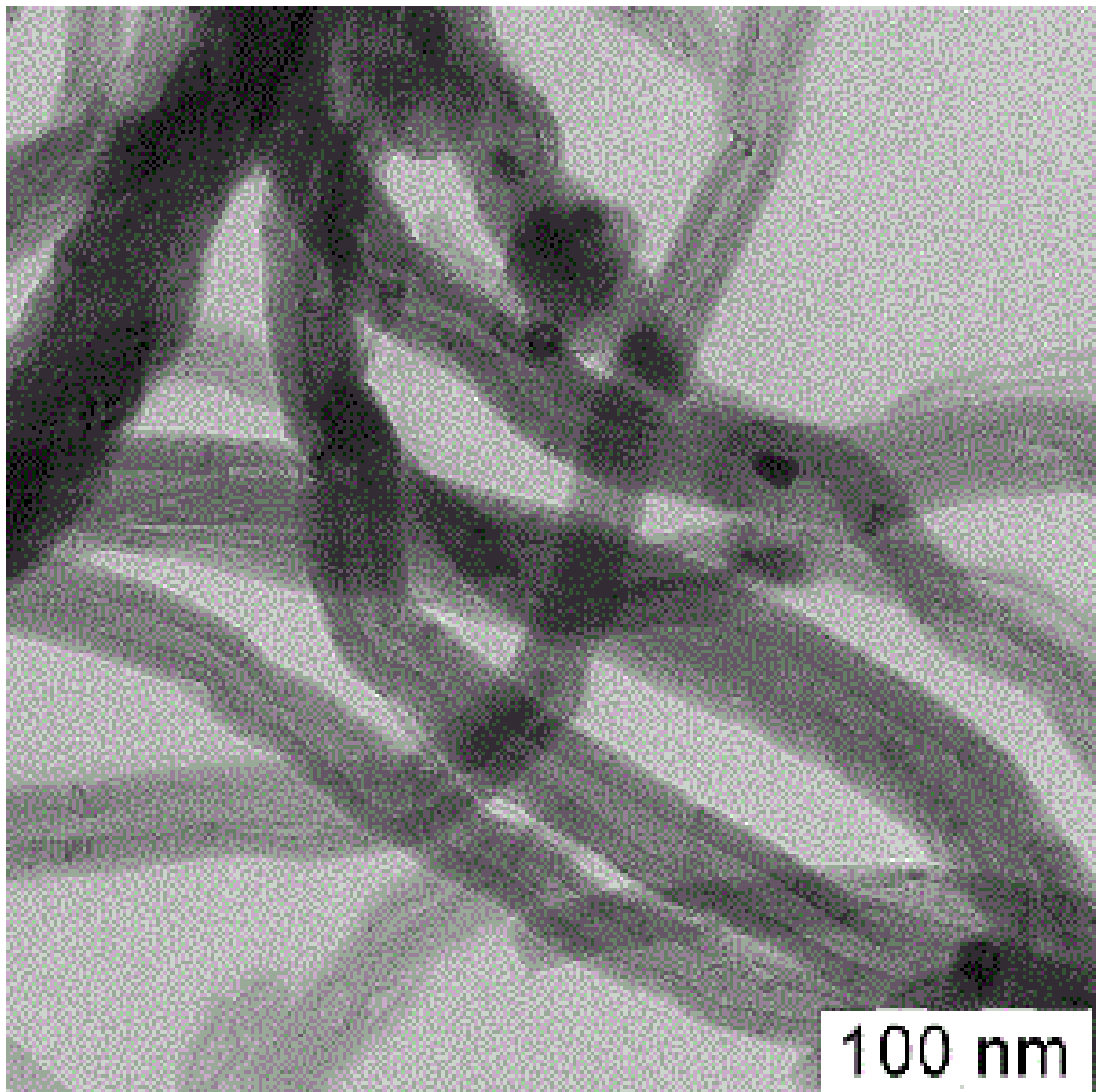
Приложение 2.9. Микрофотографии НТ, полученных на катализаторе $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$; (80% CH_4 , 20% H_2 , 700°C, навеска катализатора 0,005 г, кинетическая установка).



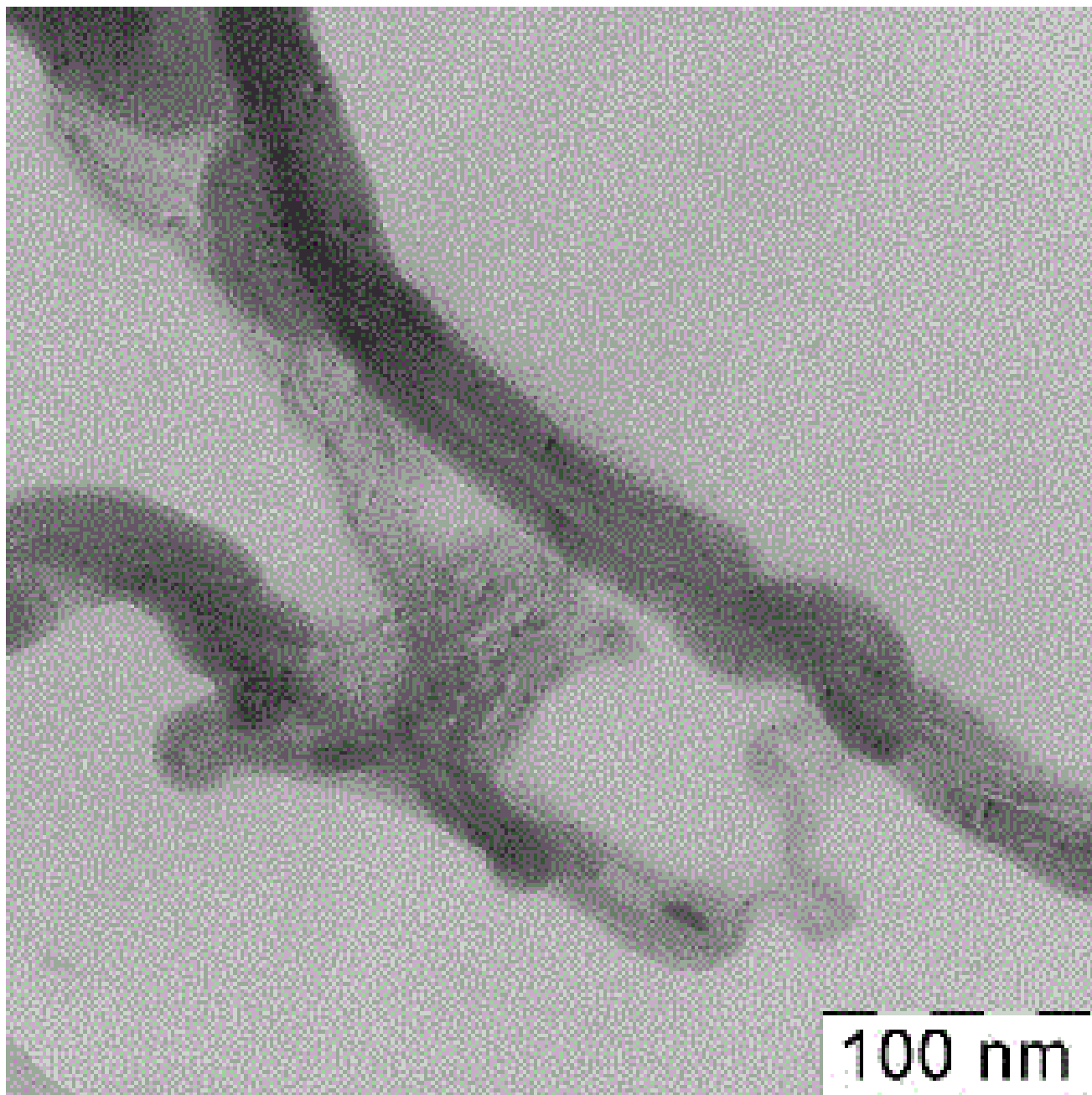


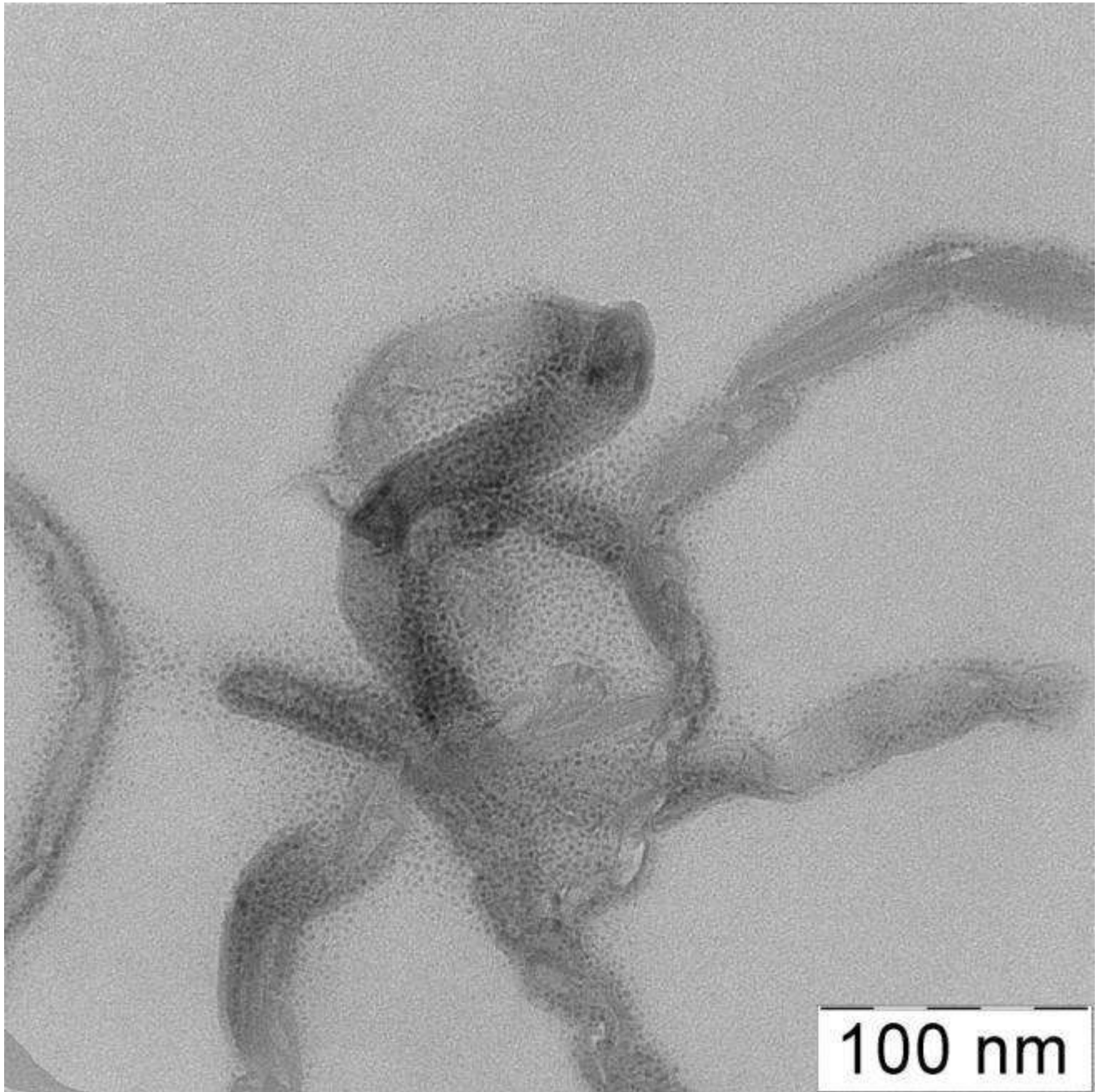
Приложение 2.10. Микрофотографии НТ, полученных на катализаторе $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$; (60% CH_4 , 40% H_2 , 700°C, навеска катализатора 0,005 г, кинетическая установка).





Приложение 2.11. Микрофотографии НТ, полученных на катализаторе $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$; (40% CH_4 , 60% H_2 , 700°C, навеска катализатора 0,005 г, кинетическая установка).





Приложение 3. Экспериментальные данные по массе синтезируемых УНТ

Приложение 3.1. Экспериментальные данные по массе УНТ при исследовании влияния температуры пиролиза: CH_4 – 100%, 450 мл/мин, $T = 700^\circ\text{C}$.

№1		№2		№3	
$m_{\text{Кт}} = 5,0$ мг		$m_{\text{Кт}} = 5,0$ мг		$m_{\text{Кт}} = 5,1$ мг	
Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{мг}$	Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{мг}$	Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{мг}$
0	0	0	0	0	0
0,5	0	0,5	0	0,5	0
1	0	1	0	1	0
1,5	0	1,5	0	1,5	0
2	1	2	0	2	0
2,5	1	2,5	0	2,5	0
3	2	3	0	3	1
3,5	2	3,5	1,5	3,5	2
4	3	4	1,5	4	2
4,5	3	5	1,8	4,5	2,5
5	4	5,5	3	5	2,5
5,5	5	6	4	5,5	3,5
6	5	6,5	4	6	4
6,5	6	7	5	6,5	4,5
7	7	7,5	5	7	5
7,5	8	8	5	7,5	5,5
8	8	8,5	5	8	6
8,5	8	9	5,5	8,5	6
9	9	9,5	5,5	9	6,5
9,5	9	10	6,5	9,5	7
10	10	10,5	6,5	10	7,5
10,5	11	11	7	10,5	7,5
11	11	12	7,5	11	8,5
11,5	11	13	8	11,5	9
12	12	15	9,5	12	9,5
13	13	16	10	13	9,5
14	14	17	10,5	14	10
15	15	18	12	15	10,5
16	16	19	12	16	11,5
17	16	20	12,5	17	11,5
18	17	21	12,5	18	12,5
19	18	22	13	19	13
20	18,5	24	14	20	13,5

21	19,5	26	15	21	13,5
22	21	28	16	22	14,5
24	22	30	17,8	24	14,5
26	23	32	18,5	26	15,5
28	23	34	19,2	28	16,5
30	25	36	20,2	30	18
32	25	38	20,8	32	19
34	26	43	23	34	21
36	26	48	25	36	21,5
38	27	53	26,5	38	22
43	27	58	28	43	23
48	28,5			48	26
53	28,5			53	27
58	29,5			58	28

Приложение 3.2. Экспериментальные данные по массе УНТ при исследовании влияния температуры пиролиза: CH_4 – 100%, 450 мл/мин, $T = 725^\circ\text{C}$.

№1		№2		№3	
$m_{\text{Кт}} = 5,0$ мг		$m_{\text{Кт}} = 5,1$ мг		$m_{\text{Кт}} = 5,0$ мг	
Время, мин	$m_{\text{C}}, \text{мг}$	Время, мин	$m_{\text{C}}, \text{мг}$	Время, мин	$m_{\text{C}}, \text{мг}$
0	0	0	0	0	0
0,5	0	0,5	0,5	0,5	0
1	0,5	1	0,5	1	0
1,5	0,5	1,5	1	1,5	0,5
2	1	2	1	2	1
2,5	1	2,5	1	2,5	1
3	1,5	3	1,5	3	1
3,5	1,5	3,5	2	3,5	1,5
4		4	2,5	4	2
4,5	3,5	4,5	3,5	4,5	2,5
5	3,5	5	4	5	3
5,5	4,3	5,5	4,5	5,5	3,5
6	4,3	6	4,5	6	3,5
6,5	5,2	6,5	5,5	6,5	4
7	6,1	7	6,5	7	5
7,5	6,3	7,5	6,5	7,5	5,5
8	6,7	8	7	8	6
8,5	7	8,5	7,5	8,5	6,5
9	7	9	7,5	9	7

9,5	7,8	9,5	8	9,5	7,5
10		10	8	10	7,5
10,5	8	10,5	8,5	10,5	8
11	8	11	8,5	11	8
11,5	8,8	11,5	9	11,5	8,5
12	8,8	12	9,5	12	8,5
12,5	9,2	12,5	10	12,5	9
13	9,8	13	10,5	13	9,5
13,5	11	13,5	11	13,5	10
14	11	14	11,5	14	10,5
14,5	11	14,5	11,5	14,5	11
15	12,1	15	12,5	15	11,5
16	12,5	16	13	16	11,5
17	13	17	13,5	17	12
18	13	18	14	18	12,5
19	14	19	15	19	13
20	14,5	20	15,5	20	14
21	14,9	21	16,5	21	14,5
22	16	22	17	22	15
24	17,5	24	17,5	24	15,5
26	17,8	26	18	26	16,5
28	19	28	19,5	28	17,5
30	20,8	30	21,5	30	19
32	21	32	22	32	19,5
34	21,3	34	22,5	34	20
36	22,5	36	24	36	20,5
38	24	38	25	38	22
43	24,5	43	26,5	43	23
48	26	48	27,5	48	25
53	27,6	53	29	53	26
58	29,5	58	30	58	27

Приложение 3.3. Экспериментальные данные по массе УНТ при исследовании влияния температуры пиролиза: CH_4 – 100%, 450 мл/мин, $T = 750^\circ\text{C}$.

№1		№2		№3	
m _{Кт} = 5,0 мг		m _{Кт} = 5,1 мг		m _{Кт} = 5,1 мг	
Время, мин	m _С , мг	Время, мин	m _С , мг	Время, мин	m _С , мг
0	0	0	0	0	0
1	2	0,5	0,5	0,5	0
1,5	3	1	1	1,5	0,8
2	4	1,5	1,5	2	2,5
2,5	4,5	2	2	2,5	3
3	5	3	2,5	3,5	4,5
3,5	6	4	4	4	5
4	6	5	4,5	4,5	5,3
4,5	7	6	5,5	5	6,5
5	8	8	7	6	8
6	9	9	8,5	7	9,4
6,5	9,5	10	9,5	8	10,7
7	9,5	11	9,5	9	11,2
7,5	10	12	10,5	10	11,6
8	11	13	10,5	11,5	13
8,5	11	14	11,5	12	14
9	11	16	12,5	13	14,4
9,5	11,5	18	13,5	13,5	15
10	12	20	15,5	14	15,5
11	14	22	15,5	14,5	15,5
12	14	28	18	15	16,1
13	15	32	21,5	16	16,5
14	15,5	38	23	17	17,5
15	16	43	24	18	18
16	16	48	26	19	18,3
17	18	53	27	20	19,2
18	19	58	29	21	20,3
19	20			22	21
20	20			11,5	13
21	20,5			12	14
22	21			13	14,4
24	23,5			13,5	15
26	24			26	22,8
28	24			28	24
30	25			30	25
32	26			32	26,3
34	27			34	26,9

36	28,5			36	27,5
38	29			38	29
43	32			43	30,5
48	34			48	32,1
53	34,5			53	33,5
58	35			58	34,4

Приложение 3.4. Экспериментальные данные по массе УНТ при исследовании влияния температуры пиролиза: CH_4 – 100%, 450 мл/мин, $T = 775^\circ\text{C}$.

№1		№2		№3	
$m_{\text{Кт}} = 5,1 \text{ мг}$		$m_{\text{Кт}} = 5,2 \text{ мг}$		$m_{\text{Кт}} = 5,0 \text{ мг}$	
Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{ мг}$	Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{ мг}$	Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{ мг}$
0	0	0	0	0	0
0,5	1	0,5	0,5	0,5	0
1	3	1	1,3	1	0,7
1,5	4	1,5	2,2	1,5	2
2	4,5	2	3	2	3
2,5	5,5	2,5	4	2,5	4,8
3	5,5	3	5	3	5
3,5	6,5	3,5	5	3,5	5,5
4	7,5	4	6	4	6,5
4,5	8	4,5	7	4,5	7,3
5	8,5	5	7,2	5	7,5
5,5	9,5	5,5	8	5,5	9
6	9,5	6	8	6	9,1
6,5	10,5	6,5	9	6,5	10
7	10,5	7	9	7	10,2
7,5	11	7,5	9,5	7,5	10,9
8	11,5	8	9,7	8	12
8,5	12	8,5	10	8,5	12
9	12,5	9	11	9	12,4
9,5	13	9,5	11	9,5	12,5
10	13	10	12	10	12,8
10,5	13,8	10,5	12	10,5	14
11	14,2	11	12,5	11	14,2
11,5	14,5	11,5	13	11,5	14,3
12	15	12	13,5	12	15
12,5	15,5	12,5	14	12,5	15
13	16	13	14	13	16
13,5	16,8	13,5	14,5	13,5	16,3
14	16,8	14	15,5	14	16,3
14,5	16,8	14,5	15,5	14,5	17,2

15	17,5	15	15,5	15	17,2
16	18	16	16,2	16	17,2
17	18,5	17	17,5	17	18,5
18	19,5	18	17,5	18	19
19	20	19	17,5	19	19,7
20	21	20	18,5	20	20,4
21	21,5	21	19	21	21,2
22	22	22	20	22	21,3
23	22,5	23	20	23	22,1
25	23,5	25	20,5	25	22,7
27	24,5	27	22	27	22,8
29	25,5	29	22,7	29	24,5
31	26,5	31	23,5	31	24,5
33	27,3	33	24	33	26
35	28,5	35	25	35	27
37	29	37	26	37	27,4
42	31	42	28	42	29
47	33	47	30	47	30,5
52	34,5	52	30	52	31,5
57	35,5	57	31,5	57	32,3

Приложение 3.5. Экспериментальные данные по массе УНТ при исследовании влияния температуры пиролиза: CH_4 – 100%, 450 мл/мин, $T = 800^\circ\text{C}$.

№1		№2		№3	
$m_{\text{Кт}} = 5,0$ мг		$m_{\text{Кт}} = 4,8$ мг		$m_{\text{Кт}} = 5,2$ мг	
Время, мин	$m_{\text{С}},$ мг	Время, мин	$m_{\text{С}},$ мг	Время, мин	$m_{\text{С}},$ мг
0	0	0	0	0	0
0,5	0	0,5	2	0,5	0
1	2	1	2	1	0
1,5	3	1,5		1,5	2
2	4	2	4,5	2	2
2,5	4,5	2,5	5	2,5	4
3	5	3	6	3	4,5
3,5	6	3,5	7	3,5	6,5
4	7	4	8	4	7
4,5	7,5	4,5	8	4,5	7,5
5	8,3	5	8,5	5	8,5
5,5	9	5,5	9,5	5,5	9,5
6	9,5	6	10	6	9,5
6,5	10,5	6,5	10,5	6,5	11

7	11	7	10,5	7	11
7,5	12,5	7,5	12	7,5	11,5
8	13	8	12	8	12,5
8,5	13	8,5	12,5	8,5	13
9	13,5	9	12,5	9	13
9,5	14,5	9,5	13,5	9,5	14,5
10	14,5	10	13,5	10	14,5
10,5	15	10,5	14,5	10,5	14,5
11	15,5	11	14,5	11	15
11,5	16	11,5	15	11,5	16,5
12	16,5	12	15,5	12	16,5
12,5	17	12,5	15,5	12,5	16,5
13	17	13	16	13	16,5
13,5	17,5	13,5	17	13,5	17,5
14	18,5	14	17	14	17,5
14,5	18,5	14,5	17	14,5	18
15	18,5	15	17,5	15	18,5
16	19,5	16	18	16	19
17	19,5	17	18,5	17	20
18	21	18	20	18	20
19	21,5	19	20,5	19	21
20	22	20	20,5	20	21,5
21	23	21	21,5	21	22
22	23,5	22	22,5	22	22,2
24	24	24	23,5	24	23
26	26	26	24,6	26	24,3
28	27	28	25	28	25
30	27,5	30	25,5	30	26
32	29	32	27	32	26
34	29	34	27	34	27,5
36	30	36	28	36	27,5
38	31	38	29,5	38	29
43	33	43	30	43	29
48	33,5	48	31	48	29,5
53	34	53	32	53	31,5
58	34	58	32,8	58	32,5

Приложение 3.6. Экспериментальные данные по массе УНТ при исследовании влияния состава исходной газовой смеси: CH_4 – 80% (360 мл/мин), H_2 – 20% (90 мл/мин), $T = 700^\circ\text{C}$.

№1		№2		№3	
$m_{\text{Кт}} = 5,0$ мг		$m_{\text{Кт}} = 5,0$ мг		$m_{\text{Кт}} = 5,1$ мг	
Время, мин	$m_{\text{С}},$ мг	Время, мин	$m_{\text{С}},$ мг	Время, мин	$m_{\text{С}},$ мг
0	0	0	0	0	0
0,5	0,8	0,5	0	0,5	1,2
1	1,8	1	1	1	2
1,5	3	1,5	2	1,5	3
2	4,2	2	3,2	2	4,1
2,5	5	2,5	3,6	2,5	5
3	6,2	3	4,3	3	5,8
3,5	7	3,5	5	3,5	7
4	8,5	4	6,1	4	8,3
4,5	9,3	4,5	6,7	4,5	8
5	10	5	7,5	5	9,5
5,5	11,8	5,5	7,7	5,5	9,9
6	12,5	6	8,5	6	11
6,5	13,8	6,5	9,3	6,5	12
7	14,5	7	10	7	12,5
7,5	15,7	7,5	10,4	7,5	13,4
8	16,5	8	11,4	8	14,3
8,5	17,5	8,5	12,3	8,5	15,2
9	18,7	9	12,4	9	16
9,5	19,1	9,5	13	9,5	16,8
10	20,2	10	13,3	10	17
10,5	21	10,5	14	10,5	17,6
11	21,3	11	14,2	11	19
11,5	23,7	11,5	14,9	11,5	19,4
12	23,5	12	16,2	12	20
12,5	24	12,5	16,3	12,5	21
13	25	13	16,5	13	21,9
13,5	26	13,5	17,3	13,5	22,2
14	26,5	14	17,7	14	23,1
14,5	27,2	14,5	18,5	14,5	24
15	28	15	19,4	15	24,8
16	29,4	16	20	16	25,9
17	31	17	21,5	17	27,1

18	32,4	18	21,7	18	29,5
19	34	19	22,5	19	30
20	35,3	20	23,6	20	31
21	36,5	21	24,5	21	32,5
22	38,2	22	25,1	22	33
24	40	24	27	24	35,5
26	42	26	28,4	26	37,2
28	44,5	28	30,3	28	39,1
30	46,3	30	32,4	30	41,1
32	48,3	32	34,3	32	42
34	50,5	34	35,5	34	44,5
36	52	36	36,5	36	46,2
38	54,2	38	37,5	38	47,6
43	58	43	40,8	43	50
48	63	48	44,5	48	54,5
53	66	53	47	53	56,2
58	69	58	49,7	58	59,5

Приложение 3.7. Экспериментальные данные по массе УНТ при исследовании влияния состава исходной газовой смеси: CH_4 – 60% (270 мл/мин), H_2 – 40% (180 мл/мин), $T = 700^\circ\text{C}$.

№1		№2		№3	
$m_{\text{Кт}} = 5,0 \text{ мг}$		$m_{\text{Кт}} = 5,0 \text{ мг}$		$m_{\text{Кт}} = 5,1 \text{ мг}$	
Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{ мг}$	Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{ мг}$	Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{ мг}$
0	0	0	0	0	0
0,5	0,2	0,5	0,7	0,5	0,3
1	1	1	2	1	1,5
1,5	2	1,5	2,8	1,5	2,5
2	3	2	3,7	2	3,5
2,5	4	2,5	4,5	2,5	4,5
3	4,7	3	5,8	3	5,5
3,5	5,7	3,5	7	3,5	6,2
4	6,7	4	8,6	4	7,5
4,5	7,7	4,5	10	4,5	8
5	8,7	5	11,7	5	10,5
5,5		5,5	12,7	5,5	11
6	10,2	6	13,5	6	12,5
6,5	12,2	6,5	15	6,5	13,5

7	12,7	7	17	7	15
7,5	13,8	7,5	17,8	7,5	15,5
8	14,5	8	19	8	17
8,5	15,7	8,5	20,8	8,5	18
9	16,9	9	22	9	19
9,5	18	9,5	23,5	9,5	20,5
10	19,1	10	24,8	10	21,5
10,5	19,8	10,5	25,5	10,5	22,5
11	21	11	27	11	24
11,5	22	11,5	28,2	11,5	25,2
12	23,1	12	29,9	12	26,5
12,5	24,1	12,5	31	12,5	27,5
13	25,1	13	32,2	13	28
13,5	26,1	13,5	33,9	13,5	29,4
14	27,1	14	34,5	14	30,5
14,5	27,5	14,5	35,5	14,5	31
15	29	15	37	15	32,3
16	30	16	38,7	16	34
17	32,2	17	41	17	35,5
18	33,7	18	43,5	18	37
19	35,2	19	45,5	19	39,3
20	36,9	20	48	20	41
21	38,4	21	49,5	21	42,7
22	39,7	22	54	22	44,5
24	42,8	24	57	24	48,5
26	46	26	61	26	52,2
28	48,2	28	64	28	55,6
30	50,4	30	67	30	58,5
32	52,7	32	70,5	32	61,5
34	55,7	34	73,5	34	65,3
36	57,3	36	76	36	68,5
38	59,6	38	80,5	38	71,2
43	65	43	87	43	75
48	70	48	93	48	82,5
53	74	53	100	53	86,5
58	78	58	105,2	58	92,3

Приложение 3.8. Экспериментальные данные по массе УНТ при исследовании влияния состава исходной газовой смеси: CH_4 – 40% (180 мл/мин), H_2 – 60% (270 мл/мин), $T = 700^\circ\text{C}$.

№1		№2		№3	
$m_{\text{Кт}} = 5,0 \text{ мг}$		$m_{\text{Кт}} = 5,0 \text{ мг}$		$m_{\text{Кт}} = 5,1 \text{ мг}$	
Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{ мг}$	Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{ мг}$	Время, мин	$m_{\text{С}}, \text{ мг}$
0	0	0	0	0	0
0,5	0	0,5	0,9	0,5	0,5
1	1	1	1,9	1	1,2
1,5	1,8	1,5	2,9	1,5	2,2
2	2	2	2,9	2	2,4
2,5	2,2	2,5	3,2	2,5	2,5
3	2,9	3	4	3	3,2
3,5	3,5	3,5	4,9	3,5	3,5
4	4	4	6	4	4,2
4,5	4,5	4,5	7,4	4,5	6,2
5	5	5	7,4	5	6
5,5	5,3	5,5	8,4	5,5	7,3
7	6,5	6	9,1	6	7,5
7,5	7,5	6,5	10	6,5	8
8	7,9	7		7	8,5
8,5	8,5	7,5	11,4	7,5	9
9	9	8	12,8	8	9,5
9,5	9,5	8,5	13,1	8,5	9,7
10	9,5	9	13,9	9	10,2
10,5	9,9	9,5	14,9	9,5	11,5
11	10,5	10	16,8	10	12,5
11,5	10,9	10,5	17,9	10,5	13
12	11,7	11	17,9	11	14,2
12,5	12,2	11,5	18,6	11,5	15
13	12,4	12	18,9	12	15,5
13,5	13	12,5		12,5	16
14	13,6	13	20,7	13	17,5
14,5	14	13,5	22,1	13,5	18
15	14,1	14	22,7	14	18,7
16	15,2	14,5	23,5	14,5	19
17	16	15	23,9	15	19,5
19	18	16	25,9	16	20,1
20	18,5	17	27,7	17	22,5

21	19,4	18	28,9	18	24
22	20	19	31,1	19	25,2
24	21,8	20	32	20	26,5
26	24	21	33,7	21	27,4
28	26,4	22	34,9	22	28
30	28,2	24	38,4	24	29,3
32	30,1	26	40,9	26	31,5
34	31,5	28	43,9	28	33,5
36	33,7	30	47,4	30	35,2
38	34,4	32	50	32	37,3
43	37,8	34	52,4	34	39,7
48	40,2	36	55	36	41,5
53	42,5	38	57,4	38	43,2
58	44,5	43	63,2	43	46,3
		48	69,2	48	49,8
		53	75	53	53,5
		58	80	58	57,3

**Приложение 4. Свидетельство о государственной регистрации программы
для ЭВМ**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2010613353

**Программное обеспечение для моделирования роста
и образования углеродных нанотрубок, нановолокон
в термохимических процессах («КА_Nano»)**

Правообладатель(ли): *Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)*

Автор(ы): *Кольцова Элеонора Моисеевна,
Абубакарова Евгения Абдулмуталиповна (RU)*

Заявка № 2010611749
Дата поступления 6 апреля 2010 г.
Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ
21 мая 2010 г.



Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам

 **Б.Л. Симонов**

Приложение 5. Свидетельство о государственной регистрации базы данных

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации базы данных
№ 2010620487

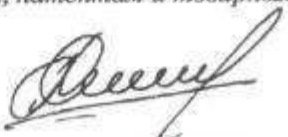
**База данных в области углеродных нанотруб
и композитов на их основе («I.S. Nanotube»)**

Правообладатель(ли): *Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева» (РХТУ им. Д. И. Менделеева) (RU)*

Автор(ы): *Бацелев Филипп Владимирович,
Егоркин Александр Сергеевич, Женса Андрей Вячеславович,
Кольцова Элеонора Моисеевна, Порысева Екатерина Александровна,
Чан Хыу Кве, Абубакарова Евгения Абдулмуталиповна (RU)*

Заявка № 2010620355
Дата поступления 8 июля 2010 г.
Зарегистрировано в Реестре баз данных
7 сентября 2010 г.

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам*


Б.П. Симонов

