

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е. А. Буракова

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
elenburakova@yandex.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

Ключевые слова: катализатор; модель; синтез; углеродные наноструктуры; управление.

Аннотация: Представлен метод управления процессом получения катализатора синтеза углеродных наноструктурных материалов, основанный на предтермической обработке его предшественника физическим (ультразвуковым, электромагнитным, микроволновым и др.) воздействием. Экспериментально показано, что данный метод позволяет без изменения состава катализатора формировать металлоксидные системы, способные синтезировать на своей поверхности наноструктуры с разными характеристиками. Разработана математическая модель, устанавливающая связь между условиями предтермической обработки предшественника и свойствами формируемого катализатора, определяющими морфологию синтезируемых на нем наноматериалов.

Введение

Актуальность реализации направленного синтеза углеродных наноструктурных материалов, в частности углеродных нанотрубок (УНТ), не вызывает сомнений [1], так как несмотря на их промышленное производство задача получения нанопродукта с регулируемыми свойствами остается до сих пор нерешенной [2]. Большинство существующих методов синтеза [3 – 5] приводит к формированию неоднородных наноструктур (большой разброс УНТ по диаметрам), несмотря на это их широко используют в качестве модификаторов различных материалов [6 – 9]. На сегодняшний день отсутствие эффективного управления характеристиками УНТ в процессе их формирования не позволяет материаловедению перейти на новый уровень развития в вопросах создания материалов нового поколения с использованием углеродных наноструктур. Поиск эффективных методов управления свойствами углеродных наноматериалов в процессе синтеза является важной задачей, решение которой позволит организовать производство нанопродукта с заданными характеристиками.

Анализ существующих производств углеродных наноструктурных материалов методом газофазного химического осаждения (ГФХО) на поверхности катализатора показал, что в настоящее время управление характеристиками УНТ осуществляется через состав катализатора и условия реализации ГФХО [10, 11]. Чаще всего нанопродуктом управляют через изменение состава катализатора, при этом условия реализации ГФХО оставляют неизменными. Таким образом, для предприятий, занятых производством УНТ, характерен подход, основанный на использовании одного состава катализатора для синтеза одного типа наноструктур (при одинаковых условиях синтеза).

При таком подходе расширение номенклатуры выпускаемых предприятием наноструктур возможно за счет разработки новой рецептуры катализатора и отработки методики ее получения, либо приобретения нового катализатора. Произвести в сжатые сроки нанопроduct с характеристиками, близкими к требуемым заказчиком (без изменения условий синтеза), возможно только при наличии гибкого управления процессом его формирования. Так как образование и рост УНТ происходит непосредственно на катализаторе, свойства которого определяются условиями его получения, то изучение новых методов управления характеристиками наноструктур через процесс получения каталитической системы, в частности предтермическую обработку его предшественника физическим воздействием, представляется весьма актуальным.

Концептуальное описание процесса получения катализатора синтеза УНТ

При синтезе УНТ методом ГФХО, как правило, в качестве катализатора используют металлоксидные системы, содержащие активные компоненты (3d-металлы), носители и промотеры. Существует разные методы получения катализаторов, но наиболее востребованным является метод термического разложения неустойчивых соединений или метод Пекини [12]. Классическая реализация данного метода заключается в отборе навесок соответствующих реактивов, получении на их основе предшественника катализатора, его термической обработке с целью удаления растворителя и формирования металлоксидной каталитической системы и ее адаптации к процессу ГФХО путем измельчения.

Часто для повышения активности формируемого катализатора на стадии его получения используют химические, механические и физические методы преобразования. Первые две группы методов широко используют в процессе получения катализаторов синтеза УНТ, наиболее востребованными из них являются промотирование и механоактивация. Физические методы преобразования при формировании катализаторов используют крайне редко, однако, единичные работы [13 – 15] демонстрируют, что использование различных физических воздействий на стадии получения катализатора оказывает существенное влияние на его свойства.

Для наблюдаемых эффектов на данном этапе развития пока не существует общепринятого научного объяснения, так как имеющиеся экспериментальные данные и выдвинутые относительно них гипотезы носят противоречивый характер. Предпринятая в [16] попытка объяснить природу наблюдаемых эффектов через моделирование структуры предшественника катализатора синтеза УНТ с использованием метода молекулярной механики позволила сделать предположение о том, что изменение свойств формируемой каталитической системы вызвано перестройкой относительно устойчивых ионных комплексов, образующихся в предшественнике катализатора в результате физического воздействия.

На основе вышесказанного выдвинута гипотеза о том, что обработка предшественника (раствора исходных компонентов) катализатора физическим воздействием является новым методом управления процессом его получения, который может позволить для одного и того же состава катализатора формировать металлоксидные системы с разными свойствами. Для подтверждения данной гипотезы классический процесс получения катализатора методом Пекини дополнен стадией предтермической обработки его предшественника физическим воздействием (рис. 1).

Несмотря на простоту реализации процесса получения катализатора методом Пекини, формирование его является довольно сложным процессом. Так, при формировании катализатора одновременно протекает ряд взаимосвязанных элементарных процессов. Для более детального изучения процесса получения катализатора

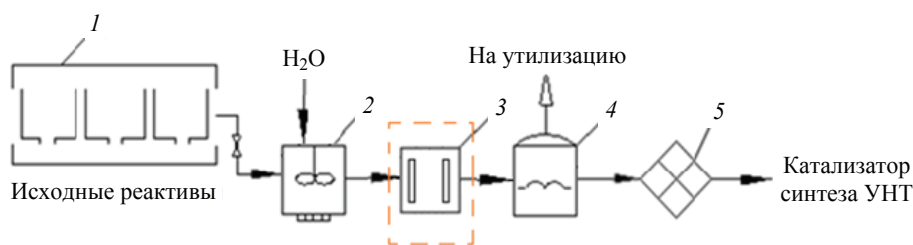


Рис. 1. Схема получения катализатора методом Пекини со стадией предтермической обработки:

1 – емкости для реактивов; 2 – реактор для получения предшественника катализатора; 3 – оборудование для предтермической обработки предшественника (стадия управления); 4 – муфельная печь; 5 – мельница

и оценки влияния различных факторов на его свойства, в том числе предусмотренных новым методом управления, основанным на предтермической обработке предшественника катализатора физическим воздействием, предложена его упрощенная модель (рис. 2).

Согласно данной модели процесс получения катализатора синтеза УНТ можно представить в виде зависимости выходного вектора \vec{y} , характеризующего свойства катализатора, от факторов, определяющих входной \vec{X} , управляющий \vec{U} и возмущающий \vec{F} векторы:

$$\vec{y} = f(\vec{X}, \vec{F}, \vec{U}). \quad (1)$$

Однако, в связи с тем, что катализатор является полупродуктом и сам по себе не представляет интереса, эффективность управления процессом получения катализатора целесообразно оценивать не по его характеристикам (удельной поверхности, дисперсности и др.), а по параметрам, характеризующим синтезированные на нем УНТ (при одинаковых условиях реализации ГФХО). Из этого следует, что обновленный выходной вектор \vec{Y} должен характеризоваться параметрами синтезируемого нанопродукта, в частности внешним диаметром D , нм, степенью дефектности $I_{D/G}$ и удельным выходом наноструктур γ , $\Gamma_{C/\Gamma_{cat}}$:

$$\vec{Y} = \{D, I_{D/G}, \gamma\}.$$

Первые два параметра, характеризующие нанопродукт, выбраны на основе наиболее востребованных у заказчиков. Для оценки внешнего диаметра наноструктур, синтезированных на катализаторах, полученных в соответствии со схемой

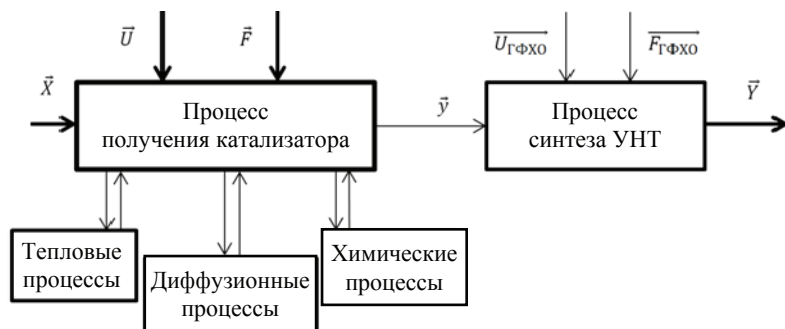


Рис. 2. Модель процесса получения катализатора синтеза УНТ

(см. рис.1), использовали электронный сканирующий микроскоп Merlin (Carl Zeiss, Германия). Методом рамановской спектроскопии, с использованием DXR Raman Microscope (Thermo Scientific, США), по отношению интенсивностей колебаний, вызванных дефектами симметрии графенового слоя I_D и атомов углерода в плоскости графенового слоя I_G , определена степень дефектности синтезированных наноматериалов [17].

Удельный выход наноструктур – параметр, который в большей степени интересен изготовителю, так как чем больше его значение, тем выше производительность линии синтеза наноматериалов. Под удельным выходом наноструктур подразумевается количество нанопродукта, синтезированного в процессе ГФХО на одном грамме катализатора. Данный параметр позволяет судить об активности катализатора в процессе синтеза УНТ.

Таким образом, с учетом изменения состава выходного вектора зависимость (1) принимает вид

$$\vec{Y} = f(\vec{X}, \vec{F}, \vec{U}). \quad (2)$$

При этом входной вектор \vec{X} процесса получения определяется составом катализатора \vec{C} , а именно природой активного компонента, носителя и промотора (в случае его присутствия).

Так как управление характеристиками наноструктур предлагается осуществлять через предтермическую обработку предшественника катализатора физическим воздействием, то в соответствии со схемой (см. рис.1) управляющими факторами могут быть тип физического воздействия P , его продолжительность $\tau_{об}$, удельная мощность $W_{об}$ и др. Поэтому в рамках данной работы состав управляющего вектора \vec{U} целесообразно определять перечисленными выше факторами.

Предварительные исследования влияния таких факторов, как нестабильность атмосферного давления, температуры окружающей среды и других, характеризующих возмущающий вектор, показали, что оно настолько незначительно, что в дальнейшем при изучении процесса получения катализатора факторами, характеризующими \vec{F} , можно пренебречь. На основе установленного состава векторов, характеризующих процесс получения катализатора, зависимость (2) можно представить как

$$\vec{Y}\{D, I_{D/G}, \gamma\} = f(\vec{X}\{\vec{C}\}, \vec{U}\{P, \tau_{об}, W_{об}\}). \quad (3)$$

В связи с тем что управление качественными характеристиками УНТ предлагается осуществлять с использованием нового метода, применение аналитических и экспериментально-аналитических математических моделей для описания данного процесса в настоящее время невозможно.

На данном этапе развития описание процесса управления характеристиками УНТ новым методом, основанным на предтермической обработке предшественника катализатора физическим воздействием, представляется возможным с использованием модели, представленной регрессионными зависимостями, полученными на основе экспериментальных данных. При этом состав катализатора \vec{C} и тип физического воздействия P определяются как дискретные величины, а параметры, характеризующие выходной вектор \vec{Y} , – условиями физического воздействия непрерывно. Исходя из этого, полученные в ходе экспериментального исследования аппроксимационные зависимости предлагается представить в следующем виде:

$$\bar{Y}\{D, I_{D/G}, \gamma\}(C, P, \tau_{об}, W_{об}) = \begin{cases} C=1: & D_1 = f_{D1}(\tau_{об}, W_{об}); \gamma_1 = f_{\gamma1}(\tau_{об}, W_{об}); \\ P=1: & I_{D/G1} = f_{I_{D/G1}}(\tau_{об}, W_{об}); \\ \\ C=1: & D_2 = f_{D2}(\tau_{об}, W_{об}); \gamma_2 = f_{\gamma2}(\tau_{об}, W_{об}); \\ P=2: & I_{D/G2} = f_{I_{D/G2}}(\tau_{об}, W_{об}); \\ \\ C = \dots: & \dots; \\ P = \dots: & \dots; \\ & \dots \end{cases}$$

Для изучения управления процессом получения катализатора синтеза углеродных наноструктурных материалов, основанного на предтермической обработке его предшественника физическим воздействием, проведен комплекс экспериментов, в том числе по изучению влияния физических воздействий на свойства Ni/MgO и Fe-Co/Al₂O₃ катализаторов и, как следствие, на характеристики синтезируемых на них УНТ. Для предтермической обработки предшественника катализатора физическим воздействием использовали ультразвуковую установку ИЛ-100 мощностью 2 кВт и частотой 22 кГц, электромагнитный аппарат В-100К мощностью 4,5 кВт и частотой 50 Гц и реактор для микроволновой обработки частотой 2,45 ГГц и мощностью 0,8 кВт.

Так как физическое воздействие вызывает кратковременное преобразование предшественника, то для закрепления полученного эффекта его сразу же подвергали термическому разложению, после чего измельчали для подготовки к использованию в процессе синтеза УНТ. Условия синтеза наноструктур методом ГФХО для всех образцов катализатора были неизменными (углеродсодержащее сырье – пропан-бутановая смесь).

Частично представленные на рис. 3 результаты проведенных экспериментов являются подтверждением факта управления характеристиками УНТ через процесс получения катализатора (его состав и условия предтермической обработки). Анализ полученных результатов выявил увеличение удельного выхода УНТ, синтезированных на Ni/MgO катализаторах, подвергшихся предтермической обработке физическим воздействием. Это подтверждает влияние физического воздействия на активность формируемого катализатора. Увеличение продолжительности обработки предшественника катализатора исследуемыми типами физического воздействия приводит к формированию катализаторов (без изменения состава), способных синтезировать наноструктуры с меньшим значением внешнего диаметра. В частности, предтермическая обработка предшественников Ni/MgO катализаторов (с разным содержанием активного компонента) ультразвуковым и электромагнитным воздействием позволяет синтезировать более однородный нанопроduct, наблюдается уменьшение разброса внешнего диаметра УНТ (рис. 3, а, б).

Также состав катализатора, тип и условия предтермической обработки его предшественника физическим воздействием оказывают влияние на степень дефектности синтезированных наноматериалов. При этом степень дефектности УНТ, сформированных на поверхности исследуемых никельсодержащих каталитических систем, подвергшихся предтермической обработке их предшественников электромагнитным воздействием в течение 5...60 с, принимает значение в диапазоне 0,66...1,2; ультразвуком – 0,96...1,3.

Все это только подтверждает ранее выдвинутое предположение о возможности управления характеристиками УНТ через процесс получения катализатора. Предлагаемый в работе новый метод управления процессом его получения позволяет, не меняя состава катализатора, формировать металлоксидные системы, способные синтезировать на своей поверхности наноструктуры с разными характеристиками $(D, I_{D/G}, \gamma)$.

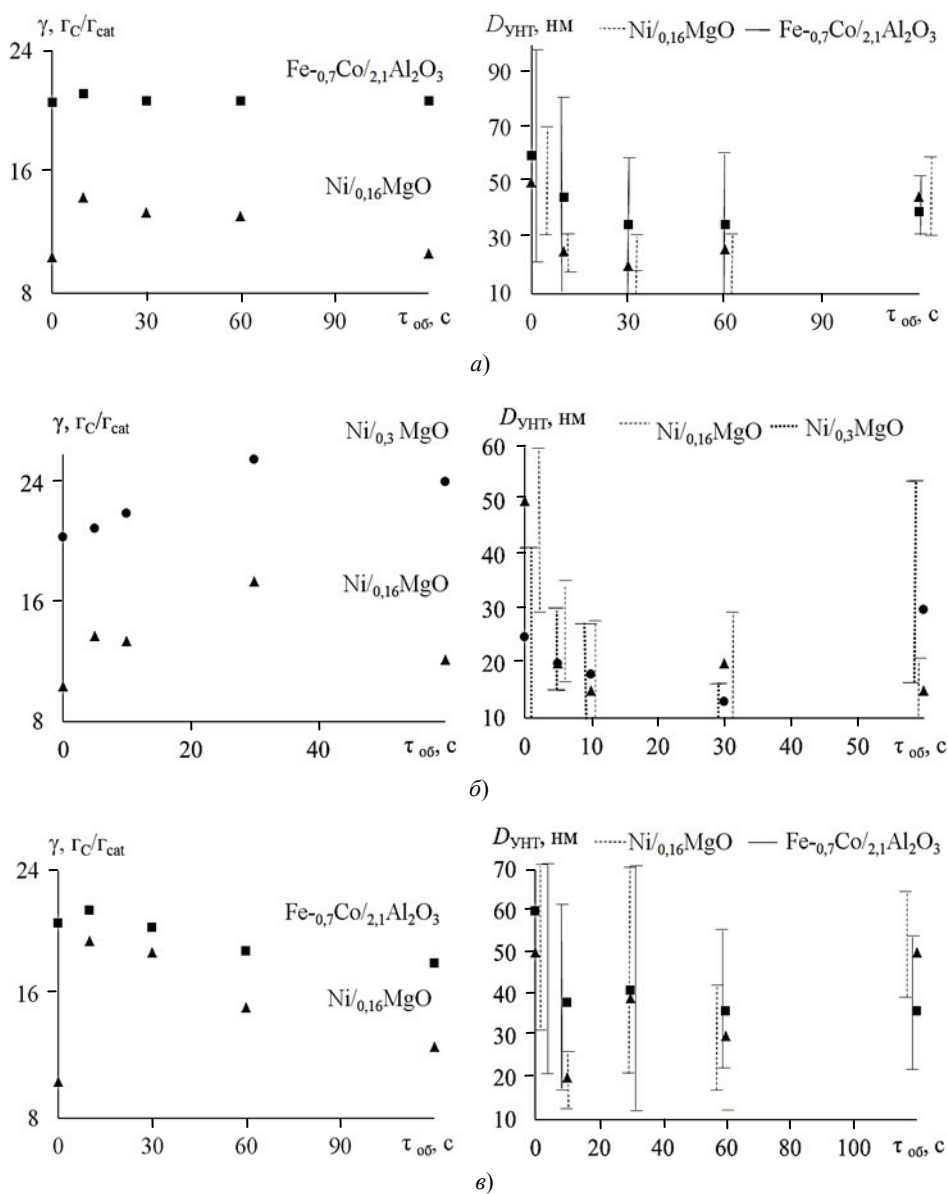


Рис. 3. Влияние физического воздействия в процессе получения катализатора на удельный выход γ и диаметр D синтезируемых на нем УНТ:
a – ультразвукового; *б* – электромагнитного; *в* – микроволнового

Дополнительная обработка полученных экспериментальных данных с использованием TableCurve 2D v5.01 позволила влияние управляющих факторов на характеристики синтезированных УНТ представить в виде аппроксимирующих зависимостей. На их основе для исследуемого процесса разработана математическая модель, фрагмент которой для $Ni_{/0,16}MgO$ ($C = 1$) катализатора, полученного с использованием различных физических воздействий ($P = 0$ – отсутствие предтермической обработки; $P = 1$; $P = 2$ и $P = 3$ – предтермическая обработка предшественника катализатора ультразвуковым, микроволновым и электромагнитным воздействием соответственно), представлен далее

$$\bar{Y}\{D, I_{D/G}, \gamma\}(C, P, \tau_{06}, W_{06}) =$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} C=1: \\ P=1: \end{array} \begin{array}{l} D = 50,0313 + 1,09732\tau_{06} - 6,66974 \cdot 10^{-6} \tau_{06}^3 - 11,42706\sqrt{\tau_{06}}; \\ \gamma = (10,3003 + 12,8194\tau_{06}) / (1 + 0,8442\tau_{06} + 0,00285\tau_{06}^2); \\ I_{D/G} = 0,84729 + 0,75094 \cdot 10^{-3} \tau_{06} + 0,03312\sqrt{\tau_{06}} + 0,45271 \cdot 10^{-\tau_{06}}; \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} C=1: \\ P=2: \end{array} \begin{array}{l} D = 17,1121 + 0,87 \cdot 10^{-3} \tau_{06}^2 + 2,18423\sqrt{\tau_{06}} + 32,88765 \cdot 10^{-\tau_{06}}; \\ \gamma = 10,3113 - 0,69382\tau_{06} + 2,14114 \cdot 10^{-3} \tau_{06}^2 + 4,99532\sqrt{\tau_{06}}; \\ I_{D/G} = 1,25477 + 0,255 \cdot 10^{-3} \sqrt{\tau_{06}^3} - 2,01356 \cdot 10^{-5} \tau_{06}^2 + 0,04523 \cdot 10^{-\tau_{06}}; \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} C=1: \\ P=3: \end{array} \begin{array}{l} D = 50,0297 + 4,06733\tau_{06} - 0,02808\tau_{06}^2 - 22,97618\sqrt{\tau_{06}}; \\ \gamma = 12,7316 + 0,04354\sqrt{\tau_{06}^3} - 9,64083 \cdot 10^{-5} \tau_{06}^3 - 2,42818 \cdot 10^{-\tau_{06}}; \\ I_{D/G} = 1,16577 - 4,7921 \cdot 10^{-3} \sqrt{\tau_{06}^3} + 1,04689 \cdot 10^{-5} \tau_{06}^3 + 0,1342 \cdot 10^{-\tau_{06}}; \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} C = \dots: \\ P = \dots: \end{array} \begin{array}{l} D = 50; \gamma = 10,3; I_{D/G} = 1,3; \\ \dots \end{array} \end{array} \right.$$

Предлагаемый в работе подход к выявлению математических зависимостей параметров, характеризующих выходной вектор \bar{Y} , от управляющих факторов позволяет легко вносить в данную модель информацию о новых составах катализатора и способах его обработки.

Наличие математической модели, устанавливающей функциональную зависимость между управляющими факторами и характеристиками синтезированных УНТ, позволит решать оптимизационную задачу, заключающуюся в определении условий, необходимых для формирования катализатора, обеспечивающего синтез УНТ с заданными характеристиками. При этом критерий оптимизации определяется составом выходного вектора.

Таким образом, достичь реализации направленного синтеза УНТ методом ГФХО на поверхности катализатора можно через управление процессом получения катализатора. Согласно полученной в ходе экспериментов информации, управление возможно не только через изменение состава катализатора, но и через условия реализации процесса его получения, а именно через предтермическую обработку его предшественника физическим воздействием. Предлагаемая схема управления процессом получения катализатора, способствующая реализации синтеза наноструктур с заданными характеристиками, представлена на рис. 4.

На основе предлагаемой схемы организовать управление процессом получения катализатора, способствующее синтезу на его поверхности УНТ с заданными характеристиками (без изменения условий реализации ГФХО), можно через решение оптимизационной задачи, заключающейся в определении состава и/или условий формирования каталитической системы.

Решение данной оптимизационной задачи может позволить перейти к созданию системы поддержки принятия решения, предназначенной для гибкого управления исследуемым процессом. Так, в [18] дано описание информационной системы, созданной на базе модуля поддержки принятия решения при производстве

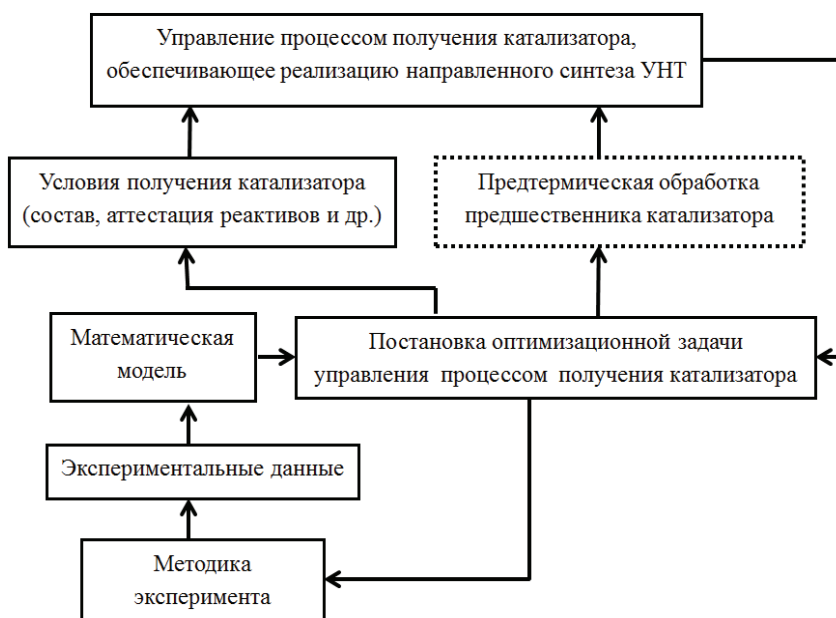


Рис. 4. Схема управления процессом получения катализатора

катализаторов синтеза УНТ [19], позволившей в сжатые сроки определить необходимые условия формирования катализатора, обеспечивающие синтез коаксиальных УНТ с внешним диаметром не более 30 нм (углеродсодержащее сырье – пропан-бутановая смесь).

Заключение

Экспериментально исследован новый метод управления процессом формирования катализатора для синтеза углеродных наноструктурных материалов, основанный на предтермической обработке его предшественника физическим воздействием. На основе полученных данных разработана математическая модель управления характеристиками УНТ (диаметром, степенью дефектности и др.) через состав катализатора, тип и условия реализации предтермической обработки его предшественника физическим воздействием.

Подход, используемый при создании такой математической модели, реализует принцип открытости и позволяет легко вносить в модель информацию о способах воздействия на новые составы катализаторов. Доказано, что предлагаемый метод управления процессом получения катализатора позволяет, не меняя его состава, формировать металлоксидные системы, обеспечивающие синтез УНТ с разными характеристиками (внешним диаметром, удельным выходом, степенью дефектности и другими) при неизменных условиях ГФХО.

Список литературы

1. Лобяк, Е. В. Структура и свойства углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок, синтезированных каталитическим пиролизом с использованием полимолибдатов Co, Ni, Fe : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Лобяк Егор Владимирович. – Новосибирск, 2018. – 138 с.

2. Елумеева, К. В. Каталитическое получение многослойных углеродных нанотрубок с регулируемыми свойствами : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / Елумеева Карина Владимировна. – Новосибирск, 2012. – 158 с.

3. Rakov, E. G. Methods for Preparation of Carbon Nanotubes / E. G. Rakov // *Russian Chemical Reviews*. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 35 – 52. doi: 10.1070/RC2000v069n01ABEH000531
4. Чесноков, В. В. Особенности механизма образования углеродных нанонитей с различной кристаллографической структурой из углеводородов на катализаторах содержащих металлы подгруппы железа / В. В. Чесноков, Р. А. Буянов // *Критические технологии. Мембраны*. – 2005. – № 4 (28). – С. 75 – 79.
5. Ткачев, А. Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур : монография / А. Г. Ткачев, И. В. Золотухин. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
6. Obtaining Nanoporous Ceramic Membranes Modified with Carbon Nanotubes / V. V. Chesnokov, V. A. Bolotov, A. S. Chichkan [et al.] // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2015. – Vol. 23, No. 1. – P. 77 – 82.
7. Effect of Carbon Nanotubes Dispersed in Binder on Properties of Epoxy Nanocomposite / Y. I. Merkulova, S. V. Kondrashov, T. P. D'yachkova [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 88, No. 11. – P. 1848 – 1854. doi: 10.1134/S10704272150110166
8. Получение наномодифицированных композиционных никелевых гальванических покрытий / А. Г. Ткачев, Ю. В. Литовка, И. А. Дьяков, О. А. Кузнецова // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2010. – Т. 18, № 1. – С. 17 – 21.
9. Рухов, А. В. Исследование теплоотдачи наномодифицированных жидкостей / А. В. Рухов, Е. Н. Туголуков, А. Дж. Аль-Шариф // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та*. – 2020. – Т. 26, № 2. – С. 300 – 305. doi: 10.17277/vestnik.2020.02.pp.300-305
10. Co-Production of Hydrogen and Carbon Nanotubes from Real-World Waste Plastics: Influence of Catalyst Composition and Operational Parameters / D. Yao, Y. Zhang, P. T. Williams [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 221. – P. 584 – 597. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.035
11. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом газовых смесей переменного состава / Е. А. Скичко, Д. А. Ломакин, Ю. В. Гаврилов, Э. М. Кольцова // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – № 3-2. – С. 414 – 418.
12. Flahaut, E. Catalytic CVD Synthesis of Double and Triple-Walled Carbon Nanotubes by the Control of the Catalyst Preparation / E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43, No. 2. – P. 375 – 383. doi: 10.1016/j.carbon.2004.09.021
13. Исследование активации металлоксидных катализаторов для синтеза многослойных углеродных нанотрубок / Е. А. Буракова, А. Е. Бураков, И. В. Иванова [и др.] // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та*. – 2010. – Т. 16, № 2. – С. 337 – 342.
14. Роменский, А. В. Механизм образования активных центров катализатора в ультразвуковом поле / А. В. Роменский, И. В. Волохов, А. Я. Лобойко // *Химическая технология*. – 1986. – № 6. – С. 39 – 42.
15. Шелимов, Б. Н. Нетрадиционные методы активации оксидных катализаторов с нанесенными ионами переходных металлов / Б. Н. Шелимов // *Российский химический журнал*. – 2000. – Т. 44, № 1. – С. 57 – 70.
16. Experimental and Simulation Studies to Determine the Mechanisms of Catalyst Formation for the Targeted Synthesis of Carbon Nanotubes / I. Ali, E. Burakova, A. Tkachev [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2021. – Vol. 23, No. 9. – P. 198. doi: 10.1007/s11051-021-05320-3
17. Ferrari, A. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon / A. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61, No. 20. – P. 14095 – 14107. doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095

18. Буракова, Е. А. Информационная поддержка принятия решений при производстве катализатора синтеза углеродных нанотрубок / Е. А. Буракова // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2021. – № 3 (55). – С. 9 – 15. doi: 10.21672/2074-1707.2021.55.3.009-015

19. Свидетельство о гос. рег. программ для ЭВМ № 2022610403. Модуль информационной системы поддержки принятия решения при производстве катализаторов для синтеза углеродных нанотрубок / Е. А. Буракова, Г. Ю. Юрков, А. В. Рухов, Е. С. Бакунин, А. Г. Ткачев, О. С. Неверова (РФ). – Зарегистр. в реестре программ для ЭВМ. – 11 января 2022 г.

Control of the Process for the Formation of a Catalyst for the Synthesis of Carbon Nanostructured Materials

E. A. Burakova

*Department of Equipment and Technology of Nanoproduction,
elenburakova@yandex.ru; TSTU, Tambov, Russia*

Keywords: catalyst; model; synthesis; carbon nanostructures; control.

Abstract: The paper presents a method for controlling the process of obtaining a catalyst for the synthesis of carbon nanostructured materials, based on the pre-thermal treatment of its precursor by physical (ultrasonic, electromagnetic, microwave, etc.) action. It has been experimentally shown that this method allows, without changing the composition of the catalyst, to form metal oxide systems capable of synthesizing nanostructures with different characteristics on their surface. A mathematical model has been developed that establishes a relationship between the conditions of pre-thermal treatment of the precursor and the properties of the formed catalyst, which determine the morphology of the nanomaterials synthesized on it.

References

1. Lobyak Ye.V. *PhD Dissertation (Chemical)*, Novosibirsk, 2018, 138 p. (In Russ.)
2. Yelumeyeva K.V. *PhD Dissertation (Chemical)*, Novosibirsk, 2012, 158 p. (In Russ.)
3. Rakov E.G. Methods for Preparation of Carbon Nanotubes, *Russian Chemical Reviews*, 2000, vol. 69, no. 1, pp. 35-52, doi: 10.1070/RC2000v069n01ABEH000531
4. Chesnokov V.V., Buyanov R.A. [Features of the mechanism of formation of carbon nanowires with different crystallographic structure from hydrocarbons on catalysts containing metals of the iron subgroup], *Kriticheskiye tekhnologii. Membrany* [Critical Technologies. Membranes], 2005, no. 4 (28), pp. 75-79. (In Russ.)
5. Tkachev A.G., Zolotukhin I.V. *Apparatura i metody sinteza tverdotel'nykh nanostruktur: monografiya* [Apparatus and methods for the synthesis of solid-state nanostructures: monograph], Moscow: Mashinostroyeniye-1, 2007, 316 p. (In Russ.)
6. Chesnokov V.V., Bolotov V.A., Chichkan A.S. [et al.] Obtaining Nanoporous Ceramic Membranes Modified with Carbon Nanotubes, *Chemistry for Sustainable Development*, 2015, vol. 23, no. 1, pp. 77-82.

7. Merkulova Y.I., Kondrashov S.V., D'yachkova T.P., Marakhovskii P.S., Yurkov G.Y. Effect of Carbon Nanotubes Dispersed in Binder on Properties of Epoxy Nanocomposite, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, no. 11, pp. 1848-1854, doi: 10.1134/S10704272150110166
8. Tkachev A.G., Litovka Yu.V., D'yakov I.A., Kuznetsova O.A. [Obtaining nanomodified composite nickel plating], *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and surface treatment], 2010, vol. 18, no. 1, pp. 17-21. (In Russ., abstract in Eng.)
9. Rukhov A.V., Tugolukov Ye.N., Al'-Sharif A.Dzh. [Study of heat transfer in nanomodified liquids], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2020, vol. 26, no. 2, pp. 300-305, doi: 10.17277/vestnik.2020.02.pp.300-305 (In Russ., abstract in Eng.)
10. Yao D., Zhang Y., Williams P.T., Yang H., Chen H. Co-Production of Hydrogen and Carbon Nanotubes from Real-World Waste Plastics: Influence of Catalyst Composition and Operational Parameters, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, vol. 221, pp. 584-597, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.035
11. Skichko Ye.A., Lomakin D.A., Gavrillov Yu.V., Kol'tsova E.M. [Experimental study of the kinetic regularities of the synthesis of carbon nanotubes by catalytic pyrolysis of gas mixtures of variable composition], *Fundamental'nyye issledovaniya* [Fundamental Research], 2012, no. 3-2, pp. 414-418. (In Russ., abstract in Eng.)
12. Flahaut E., Laurent Ch., Peigney A. Catalytic CVD Synthesis of Double and Triple-Walled Carbon Nanotubes by the Control of the Catalyst Preparation, *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 2, pp. 375-383, doi: 10.1016/j.carbon.2004.09.021
13. Burakova Ye.A., Burakov A.Ye., Ivanova I.V. [et al.] [Investigation of the activation of metal oxide catalysts for the synthesis of multilayer carbon nanotubes], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2010, vol. 16, no. 2, pp. 337-342. (In Russ., abstract in Eng.)
14. Romenskiy A.V., Volokhov I.V., Lobyko A.Ya. [Mechanism of Formation of Catalyst Active Sites in an Ultrasonic Field], *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 1986, no. 6, pp. 39-42. (In Russ.)
15. Shelimov B.N. [Non-traditional methods of activation of oxide catalysts with supported transition metal ions], *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2000, vol. 44, no. 1, pp. 57-70. (In Russ.)
16. Ali I., Burakova E., Tkachev A. [et al.] Experimental and Simulation Studies to Determine the Mechanisms of Catalyst Formation for the Targeted Synthesis of Carbon Nanotubes, *Journal of Nanoparticle Research*, 2021, vol. 23, no. 9, p. 198, doi: 10.1007/s11051-021-05320-3
17. Ferrari A., Robertson J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon, *Physical Review B*, 2000, vol. 61, no. 20, pp. 14095-14107, doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095
18. Burakova Ye.A. [Information support for decision-making in the production of a catalyst for the synthesis of carbon nanotubes], *Prikaspiyskiy zhurnal: upravleniye i vysokiye tekhnologii* [Caspian Journal: Management and High Technologies], 2021, no. 3 (55), pp. 9-15, doi: 10.21672/2074-1707.2021.55.3.009-015 (In Russ., abstract in Eng.)
19. Burakova Ye.A., Yurkov G.Yu., Rukhov A.V., Bakunin Ye.S., Tkachev A.G., Neverova O.S. *Modul' informatsionnoy sistemy podderzhki primyatiya resheniya pri proizvodstve katalizatorov dlya sinteza uglerodnykh nanotrubok* [Decision Support Information System Module for the Production of Catalysts for the Synthesis of Carbon Nanotubes], Russian Federation, 2022, Certificate of state registration of computer programs No. 2022610403. (In Russ.)

Steuerung des Bildungsprozesses des Katalysators für die Synthese von Kohlenstoff-Nanostrukturmaterialien

Zusammenfassung: Es ist ein Verfahren zur Steuerung des Prozesses zur Gewinnung eines Katalysators für die Synthese von Kohlenstoff-Nanostrukturmaterialien vorgestellt, basierend auf der vorthermischen Behandlung seines Vorgängers durch physikalische (Ultraschall, elektromagnetische, Mikrowellen usw.) Einwirkung. Es ist experimentell gezeigt, dass dieses Verfahren es ermöglicht, ohne Änderung der Zusammensetzung des Katalysators Metalloxidsysteme zu bilden, die in der Lage sind, Nanostrukturen mit unterschiedlichen Eigenschaften auf ihrer Oberfläche zu synthetisieren. Entwickelt ist ein mathematisches Modell, das die Beziehung zwischen den Bedingungen der vorthermischen Behandlung des Vorläufers und den Eigenschaften des gebildeten Katalysators herstellt, die die Morphologie der darauf synthetisierten Nanomaterialien bestimmen.

Commande du processus de formation du catalyseur pour la synthèse des matériaux nanostructurés au carbone

Résumé: Est présentée une méthode pour la commande du processus d'obtention d'un catalyseur de synthèse des matériaux nanostructurés de carbone basée sur le traitement pré-thermique de son prédécesseur par l'action physique (ultrasons, électromagnétique, micro-ondes, etc.). Est montré expérimentalement que cette méthode permet, sans changer la composition du catalyseur, de former des systèmes d'oxyde métallique capables de synthétiser des nanostructures ayant des caractéristiques différentes à sa surface. Est élaboré un modèle mathématique établissant une relation entre les conditions de pré-traitement thermique du précurseur et les propriétés du catalyseur formé, déterminant la morphologie des nanomatériaux synthétisés sur celui-ci.

Автор: *Буракова Елена Анатольевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.