

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова  
Химический факультет  
Кафедра физической химии  
Лаборатория катализа и газовой электрохимии

На правах рукописи



ЧЕРНЯК СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**Влияние функционализации носителя на структуру и свойства системы Со/УНТ в гидрировании оксидов углерода**

02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат хим. наук Иванов А.С.

Москва  
2016

# Оглавление

---

1. Введение .....	5
2. Обзор литературы .....	8
2.1. Каталитическое гидрирование оксидов углерода .....	8
2.2. Катализаторы процесса Фишера-Тропша .....	11
2.3. Носители катализаторов процесса Фишера-Тропша.....	13
2.4. Основные параметры кобальтнанесённых катализаторов процесса Фишера-Тропша .....	16
2.4.1. Размер частиц кобальта.....	16
2.4.2. Способность катализатора к восстановлению .....	21
2.4.3. Пористость носителя катализатора.....	23
2.4.4. Массовое содержание кобальта.....	23
2.4.5. Кристаллическая структура кобальта .....	24
2.5. Углеродные нанотрубки (УНТ) – носители для катализаторов процесса Фишера-Тропша .....	25
2.5.1. Свойства, получение, и применение УНТ.....	25
2.5.2. Характеризация УНТ .....	27
2.5.3. Использование УНТ в качестве носителей для катализаторов процесса Фишера-Тропша .....	31
2.6. Функционализация УНТ .....	35
2.6.1. Окисление УНТ.....	35
2.6.2. Влияние азотнокислой обработки на структуру УНТ.....	39
2.6.3. Влияние степени и типа функционализации на структуру и каталитические свойства системы Co/УНТ.....	39
3. Экспериментальная часть .....	44
3.1. Реагенты и оборудование.....	44
3.2. Синтез УНТ и композитов УНТ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	44
3.2.1. Синтез УНТ .....	44
3.2.2. Окисление УНТ и композита УНТ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	45

3.3. Синтез кобальтнанесённых катализаторов .....	46
3.4. Каталитические испытания.....	46
3.4. Методы исследования .....	48
3.4.1. Электронная микроскопия.....	48
3.4.2. Термический анализ .....	49
3.4.3. Температурно-программированное восстановление .....	51
3.4.4. Низкотемпературная адсорбция азота.....	51
3.4.5. Рентгенофазовый анализ.....	52
3.4.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	52
3.4.7. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	52
3.4.8. Магнитометрический метод .....	53
4. Обсуждение результатов.....	54
4.1. Сравнительный анализ каталитических характеристик систем Co/УНТ, Co/УНТ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в процессе ФТ .....	54
4.1.1. Синтез и функционализация носителей катализаторов на основе УНТ .....	54
4.1.2. Характеристики катализаторов Co/УНТ, Co/УНТ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	60
4.1.3. Гидрирование СО в присутствии катализаторов Co/УНТ, Co/УНТ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
4.2. Функционализация УНТ .....	69
4.2.1. Кинетика функционализации УНТ .....	69
4.2.2. Изучение функционализации УНТ методом КР-спектроскопии.....	73
4.3. Влияние функционализации УНТ на структуру и каталитические свойства Co/УНТ в процессе ФТ .....	82
4.3.1. Физико-химические характеристики катализаторов.....	82
4.3.2. Гидрирование СО на катализаторах Co/УНТ .....	85
4.3.3. Влияние функционализации носителя на спекание частиц кобальта в процессе ФТ .....	87
4.3.4. Влияние размера частиц и локализации кобальта на каталитические характеристики Co/УНТ .....	89

4.3.5. Эволюция структуры функционализированных УНТ в процессе синтеза, восстановления и испытания катализаторов в процессе ФТ .....	90
4.4. Влияние кристаллической структуры кобальта на каталитические свойства Со/УНТ в процессах гидрирования оксидов углерода .....	97
4.5. Изучение механизма дефункционализации УНТ .....	106
4.5.1. Результаты РФЭС и ТГА.....	106
4.5.2. Механизм дефункционализации УНТ .....	107
4.5.3. Определение энергии активации разложения функциональных групп .....	113
4.5.4. Окисление УНТ в присутствии следов воздуха.....	115
5. Выводы .....	118
6. Литература.....	119
7. Приложения.....	143



# 1. Введение

**Актуальность работы.** Конверсия природного газа, угля и биомассы в углеводороды, спирты и эфиры является одним из актуальных направлений работы любой промышленной организации, в сферу деятельности которой входит добыча или переработка энергетических ресурсов [1]. Важность развития этого направления обусловлена усложнением нефтедобычи и разработкой новых скважин, необходимостью расширять возможности для получения углеводородного сырья, преимуществом перевода природного газа, угля и биомассы в более ценные химические продукты. Ядром всей технологической схемы выступает каталитическая конверсия синтез-газа в углеводороды – процесс Фишера-Тропша (ФТ), – который реализуется на железо- или кобальтсодержащих катализаторах [2]. Превосходством систем на основе кобальта над железосодержащими является их повышенная стабильность во времени и возможность вести процесс при атмосферном давлении и невысоких температурах [3, 4]. Актуальной проблемой в области реализации процесса ФТ является разработка каталитической системы, обладающей высокой производительностью по целевому продукту и стабильностью во времени.

Не менее важной задачей является эффективная утилизация углекислого газа. Основной вектор исследования в данной области – селективная конверсия  $\text{CO}_2$  в метанол и другие спирты, эфиры и низшие алкены – требует разработки высокоактивных и стабильных каталитических систем [5].

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают характеристиками, позволяющими использовать их в качестве носителей катализаторов [6]. Одним из основных препятствий на пути внедрения УНТ в каталитическую промышленность является отсутствие данных о поведении этого материала в условиях каталитического цикла. Фундаментальное исследование трансформаций УНТ в процессах гидрирования оксидов углерода позволило бы оптимизировать методику приготовления и работы катализатора на их основе. В дальнейшем это может нивелировать недостатки УНТ как носителя и полностью использовать преимущества: химическую инертность, жёсткость структуры, высокую теплопроводность, возможность варьировать свойства поверхности и локализацию металла-катализатора.

Таким образом, ввиду актуальности задачи получения стабильных высокоактивных катализаторов процесса гидрирования оксидов углерода, необходима разработка систем на основе кобальта и УНТ и построение модели поведения таких катализаторов на стадиях их приготовления, активации и непосредственно реакции.

**Фундаментальной проблемой**, в рамках которой выполнена диссертация, является конверсия продуктов переработки природного газа, угля и биомассы в синтетические

углеводороды. Возможное решение данной проблемы – повышение эффективности кобальтовых катализаторов гидрирования оксидов углерода за счёт использования современных наноструктурированных носителей.

**Цель работы** – комплексный физико-химический анализ системы Co/УНТ и её эволюции в процессах гидрирования CO и CO<sub>2</sub>, на основании которого возможен синтез стабильного и высокоактивного катализатора.

В рамках сформулированной цели решались следующие задачи:

- сравнительный анализ характеристик катализаторов на основе УНТ и композитов УНТ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с катализаторами на традиционном оксидном носителе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и определение особенностей протекания процесса ФТ на композитных носителях;
- изучение процессов окислительной функционализации и термической дефункционализации УНТ;
- исследование влияния степени функционализации УНТ на структуру, стабильность и каталитические свойства катализаторов Co/УНТ в гидрировании оксидов углерода;
- исследование эволюции состояния поверхности УНТ на всех стадиях процесса – приготовлении катализатора, его восстановлении и испытании в реакции гидрирования CO; изучение влияния объёмной концентрации кобальта на характеристики УНТ-содержащих катализаторов;
- изучение влияния фазового состояния кобальта на характеристики катализаторов, нанесённых на окисленные УНТ.

**Научная новизна.** Получены новые данные по влиянию состояния поверхности углеродного носителя на структуру, стабильность и активность катализаторов Co/УНТ. Построены качественные модели спекания металлических частиц в процессе гидрирования. Исследовано влияние насыпной плотности углеродного носителя и объёмной концентрации металла на каталитические характеристики системы Co/УНТ. Впервые произведён детальный анализ изменений в структуре УНТ, на основании которого предложена модель трансформации катализаторов на стадиях синтеза и непосредственно процесса ФТ. Предложена модель протекания процесса ФТ на малых частицах кобальта за счёт исследования катализатора с аморфной структурой активной фазы.

Впервые для изучения функционализированных УНТ применены методы неизотермической кинетики и дейтериевый обмен. На основании полученных данных также впервые определены значения энергии активации разложения функциональных групп.

**Практическая значимость работы.** Оптимизированы способы проведения и обработки данных термического анализа УНТ. Разработан подход, который позволяет нивелировать

конструкционные недостатки термоанализатора или учесть связанные с ними ошибки в процессе интерпретации результатов. Используемый в работе способ обработки масс-спектрометрических данных даёт возможность комплексного исследования процесса дефункционализации УНТ.

Сформулированы методические основы получения систем Co/УНТ с заданным размером и структурой частиц кобальта в зависимости от степени окислительной обработки углеродного материала. Определены оптимальные условия синтеза и восстановления катализаторов на основе УНТ.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- результаты сравнения свойств материалов УНТ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , УНТ и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как носителей для кобальтовых катализаторов процесса ФТ;
- результаты изучения структурных и поверхностных трансформаций УНТ при их окислении азотной кислотой;
- механизм термической дефункционализации УНТ и метод оценки энергий активации разложения функциональных групп с использованием данных масс-спектрометрии отходящих газов, получаемых при проведении термоанализа образцов;
- результаты исследования зависимости каталитических свойств системы Co/УНТ в процессах гидрирования оксидов углерода от степени функционализации УНТ;
- качественная модель эволюции носителя и катализатора в системе Co/УНТ в процессе ФТ;
- результаты изучения процессов гидрирования оксидов углерода на малых (<3 нм) частицах кобальта с разной степенью кристалличности.

**Степень достоверности.** Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов, статистической оценкой погрешностей измерений и расчетов, а также воспроизводимостью полученных результатов и их согласованностью при использовании различных методов исследования.

**Личный вклад автора** заключается в синтезе УНТ и композитов УНТ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , функционализации полученных материалов кислородсодержащими группами, приготовлении кобальтнанесённых катализаторов и их каталитических испытаниях в процессах гидрирования CO и CO<sub>2</sub>, а также в обсуждении полученных результатов – их сравнении с описанными в литературе, интерпретации данных физико-химических исследований, формулировании выводов, а также в характеристике образцов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы представлены на российских и международных конференциях: международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010» и «Ломоносов-2013», всероссийских конгрессов по катализу «Роскатализ» (Москва 2011, Самара 2014), XIX Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (Москва, 2012), XXXII Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., 2014), International Conference for Nanomaterials Synthesis and Characterization (Малайзия, 2011), International Conference on Materials and Technology (Словения, 2013), XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" (Казань, 2015), 5th Advanced Functional Materials & Devices (Китай, 2016), "Mechanisms of Catalytic Reactions" (MCR-X, Светлогорск, 2016), "Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience" (Венгрия, 2016).

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликованы 7 статей в журналах из списка ВАК и/или WoS/Scopus.

## 2. Обзор литературы

### 2.1. Каталитическое гидрирование оксидов углерода

Первые эксперименты по каталитическому гидрированию CO и CO<sub>2</sub> проводились ещё в начале XX века. В 1902 году Сабатье и Сендеренс синтезировали метан из смеси оксидов углерода при атмосферном давлении и температурах 180-200°C, используя кобальтовые и никелевые катализаторы [3]. В 1908 году российский химик Е.И. Орлов осуществил синтез этилена из синтез-газа с использованием Ni-Pd/C катализатора [7, 8]. В 1922 году Ганс Фишер и Франц Тропш обнаружили, что при давлении более 100 атм и 400°C на катализаторе, представляющем собой железную стружку с примесью щелочных металлов, из синтез-газа образуются кислородсодержащие алифатические соединения, которые при нагревании трансформировались в углеводороды. В 1923 году этими же учёными показано, что при меньшем давлении (около 7 атм) из синтез-газа напрямую образуются тяжёлые углеводороды при использовании катализаторов Fe/ZnO и Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В 1926 году данные результаты опубликованы Фишером и Тропшем в сообщении [9]. С этого момента началось бурное развитие процесса, испытание разных моделей реакторов и, наконец, внедрение его в промышленность компанией Ruhrchemie в 1936 году.

После II мировой войны производство по Фишеру-Тропшу (в дальнейшем - ФТ) в Германии было остановлено, но южноафриканская компания Sasol построила завод в Сасолбурге [3]. Также в СССР на Новочеркасском заводе с 1950-х до начала 2000-х работала вывезенная из Германии установка по производству углеводородов на Co-Mn-Zr катализаторах мощностью в 50 тыс. тонн в год [10].

В 1980-х годах на фоне топливного кризиса компания Sasol построила ещё два завода в Секунде. В 90-е годы начался ренессанс процесса ФТ, и компании BP, ExxonMobil, Gulf, Shell, и Statoil стали проявлять интерес к производству синтетического топлива на кобальтовых катализаторах [11]. Возрождение интереса было связано с чистотой получаемых топлив и смазочных материалов, практически не содержащих примеси серы и ароматических углеводородов по сравнению с добываемыми из нефти (рисунок 1). Процесс ФТ стал рассматриваться как часть технологий gas-to-liquid (GTL), coal-to-liquid (CTL) и biomass-to-liquid (BTL), связанных с переработкой соответственно природного газа, угля и биомассы в более ценные продукты [3].



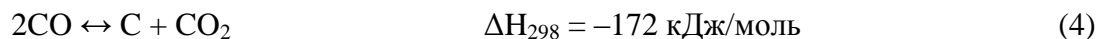
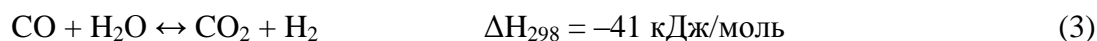
*Рисунок 1 – Сравнение дизельной фракции, полученной с помощью процесса Фишера-Тропша, и обычного дизельного топлива [12]*

В данный момент крупные производства по данной технологии имеют, кроме вышеупомянутой Sasol, компании Shell (Бинтулу, Малайзия и Рас Лаффан, Катар), PetroSA (Моссельбэй, ЮАР) и Shevron (Эскравос, Нигерия), в сумме производя около 400 тыс. баррелей в день [2]. Также практически во всех развитых странах присутствуют более мелкие производства, основанные на процессе ФТ.

В процессе ФТ основными реакциями являются следующие [13]:



При этом возможно протекание побочных реакций конверсии водяного газа (КВГ) (3) и диспропорционирования CO (ДП), сопровождающейся зауглероживанием поверхности катализатора (4):



В литературе предложено множество различных механизмов процесса образования углеводородов, основными двумя из которых на данный момент являются карбидный (прямой) и непрямой (рисунок 2).

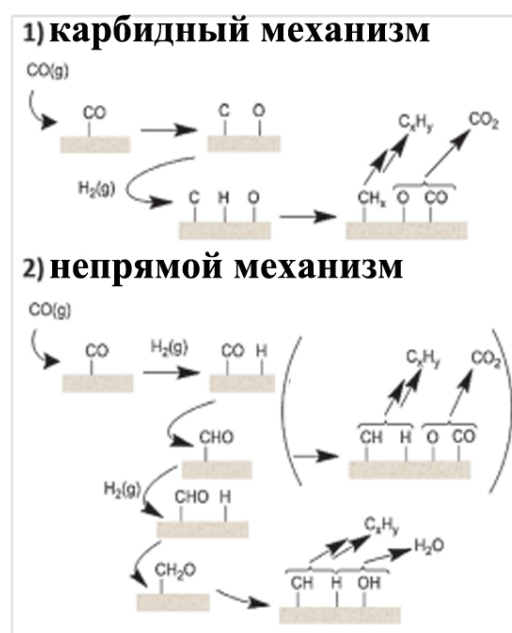


Рисунок 2 – Два основных механизма, предлагаемые для процесса ФТ [4]

В первом случае первичной стадией процесса является диссоциация молекулы CO на поверхности катализатора, её гидрирование и рост цепи на образованном углеродном атоме. Непрямой механизм подразумевает адсорбцию молекулы CO и гидрирование её диссоциированным водородом с последующим отщеплением кислородного атома в виде воды или CO<sub>2</sub> и ростом цепи. Существуют исследования, доказывающие как первый [14, 15], так и второй типы механизмов [16, 17]. Последние данные свидетельствуют о том, что одновременно возможно протекание реакции и по карбидному, и по непрямому механизму [18].

В последние годы одной из самых актуальных проблем стала утилизация углекислого газа, а также процесс транспортировки водородного топлива, что вызвало интенсификацию исследований в области гидрирования CO<sub>2</sub>. Изучение данной реакции началось довольно давно, ещё в 20-е годы XX века [19]. В 1992 году большинство стран подписало протокол о сокращении выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу. Крупнейшими потребителями углекислого газа в промышленности являются производства карбамида, метанола, салициловой кислоты и

кальцинированной соды [20]. Вместе с тем, эти производства используют в качестве источника не атмосферный  $\text{CO}_2$ , а вторичные технологические газы или карбонаты [21]. Одним из путей удаления  $\text{CO}_2$  из заводских выхлопов может быть гидрирование его в метан, лёгкие алкены и другие углеводороды (рисунок 3). Эта реакция рассматривается как часть процесса ФТ с заменой  $\text{CO}$  на  $\text{CO}_2$ . Так как для этого требуется большое количество водорода, в настоящее время данную реакцию предлагается осуществлять с привлечением возобновляемых источников энергии: синтезировать водород электролизом воды, используя солнечную или водную энергию [5].

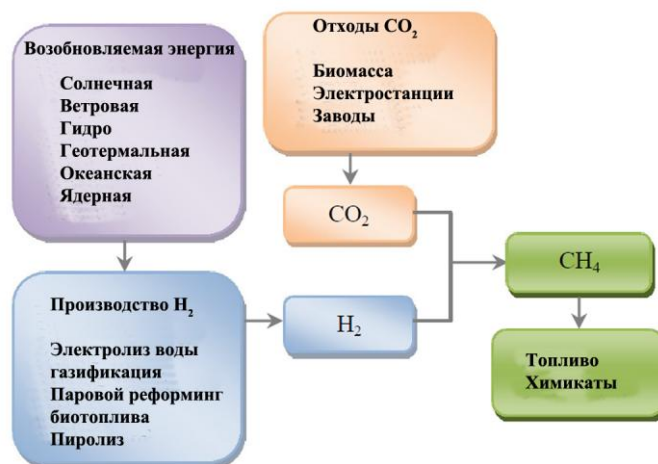


Рисунок 3 – Предполагаемая схема использования  $\text{CO}_2$  с целью получения метана и других ценных продуктов [22]

## 2.2. Катализаторы процесса Фишера-Тропша

Все металлы VIII группы являются катализаторами процесса ФТ. В работе [23] приведена сравнительная характеристика металлов, где показано, что выход тяжёлых углеводородов уменьшался в ряду  $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Pd}$ , а активность – в ряду  $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$ . Таким образом, лишь рутений, железо кобальт и никель могут рассматриваться как промышленные катализаторы процесса ФТ. Вместе с тем, никелевые катализаторы имеют высокую селективность по метану, что делает их непродуктивными в экономическом плане. Рутений является очень дорогостоящим металлом, поэтому его использование нецелесообразно. Железо и кобальт, которые изначально исследовали Фишер и Тропш, имеют оптимальный набор характеристик, который позволяет успешно использовать их в промышленных масштабах. В таблице 1 приведена сравнительная характеристика железных и кобальтовых катализаторов.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика железных и кобальтовых катализаторов процесса ФТ [3]

Параметр	Со-катализаторы	Fe-катализаторы
Цена	Высокая	Низкая
Устойчивость к дезактивации	Высокая	Низкая
Активность при низкой конверсии	Сравнима	
Производительность при высокой конверсии	Высокая, устойчивы к присутствию воды	Ниже, резко негативный эффект от присутствия воды
Максимальная вероятность роста цепи	0,94	0,95
Активность в реакции КВГ (3)	Низкая	Высокая
Температурный диапазон, °С	180-240	200-350
Диапазон давлений	От 1 атм	Более 1 атмосферы
Устойчивость к истиранию	Выше	Ниже
H <sub>2</sub> :CO	2	0,5-2,5

Преимуществом железных катализаторов кроме низкой цены является их слабая зависимость от соотношения водорода и СО в составе синтез-газа, что делает возможным прямую переработку угля и биомассы в топливо [24]. Кобальтовые катализаторы дороже, но устойчивее, а также имеют более высокую производительность при больших конверсиях СО при приблизительно равной вероятности роста цепи с железными. Они работают уже при 1 атмосфере и более низкой температуре, а высокая устойчивость к истиранию позволяет применять трёхфазные (slurry) реакторы. Также кобальт проявляет гораздо меньшую активность в реакции КВГ. Всё это делает использование кобальта более выгодным по сравнению с железом.

Считается, что активным центром в кобальтовых катализаторах является металлический Со. Доказательством этого является активность монокристаллического кобальта в процессе ФТ [25]. Также было показано, что для крупных частиц Со активность катализаторов зависит исключительно от количества поверхностных атомов металла [26, 27], что подтверждено методом *in situ* рентгеновской адсорбционной спектроскопии монодисперсных катализаторов Со/Au и Со/SiO<sub>2</sub> [28].

Состав активных центров на железных катализаторах сложен и до сих пор до конца не установлен. К примеру, в процессе синтеза на катализаторе Fe-Al-Cu-K<sub>2</sub>O обнаружены следующие фазы железа: карбид Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, α-Fe и оксиды Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO<sub>x</sub> [29], каждая из которых, по-видимому, играет свою роль в каталитической реакции [24].



Для увеличения степени восстановления катализатора, а также для варьирования его селективности, активности и стабильности в состав активной фазы добавляют промоторы (металлы и их оксиды). Классическими промоторами для кобальтовых катализаторов являются благородные металлы – платина, рутений и палладий [30]. Они увеличивают долю восстановленного кобальта, тем самым повышая активность, а также улучшают дисперсность металла и его устойчивость к дезактивации [3], увеличивают сорбцию водорода, а также способствуют образованию интерметаллических сплавов [31]. Добавление щелочных металлов (чаще всего – калия), как правило, увеличивает селективность к тяжёлым углеводородам, но снижает конверсию СО и повышает активность в реакции КВГ (3) [32]. Введение щелочных металлов и варьирование их содержания в железных катализаторах позволяет получать системы с сильно различающимися каталитическими характеристиками [33]. Также широко применяется промотирование оксидами металлов, такими как  $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $MnO$  и  $CeO_2$  [3]. Такие промоторы могут изменять структуру и пористость катализаторов, повышать дисперсность и снижать содержание трудно восстанавливаемых фаз кобальта, а также улучшать стабильность катализаторов. В работе [34] было зафиксировано образование оксидов кобальта при добавлении 5% церия, в то время как образец, содержащий 100% Со содержал исключительно металлическую фазу. При этом промотированный церием катализатор оказывался одним из наиболее активных среди всех изученных.

Гидрирование  $CO_2$  в углеводороды также происходит в присутствии металлов VIII группы. При этом данный процесс преимущественно селективен по отношению к метану и используется для каталитической очистки технологических газов от  $CO_2$  [35]. Наибольшей метанирующей способностью обладают рутений, никель и кобальт [21]. Возможно также получение углеводородов  $C_{2+}$  и  $C_{5+}$ . Для синтеза жидкой фракции обычно применяют железные катализаторы, промотированные медью и калием [36, 37]. Промоторы усиливают протекание реакции обратной КВГ, что способствует протеканию процесса, аналогичного ФТ, а селективность к углеводородам  $C_{5+}$  при этом достигает 55-60%. Никелевые катализаторы обычно используются исключительно для метанирования, тогда как кобальт позволяет получать этан, этилен [38, 39] и углеводороды вплоть до  $C_6$  [40], а в сплавах с железом – до 50%  $C_{5+}$  [41].

### **2.3. Носители катализаторов процесса Фишера-Тропша**

Подбор подходящей подложки для катализаторов различных процессов всегда являлся одной из важнейших задач, так как носитель способствует стабилизации активных центров, увеличению поверхности катализатора, контролю над размерами частиц, а в случае процесса

ФТ – улучшению способности к восстановлению металлов и их устойчивости к дезактивации [3]. Также носитель позволяет равномерно распределить тепло, выделяющееся в процессе сильно экзотермичной реакции ФТ. Варьирование пористости носителя позволяет напрямую влиять как на диффузию реагентов к металлу, так и на десорбцию продуктов. Механическая прочность катализатора может быть улучшена путём использования соответствующей подложки, что особенно актуально при использовании slurry-реакторов. Химические свойства поверхности носителя также сильно влияют на поведение катализатора в процессе ФТ [42].

Традиционными носителями для процесса ФТ являются оксидные материалы. Так, Фишер и Тропш в своих первых работах использовали оксиды хрома и цинка. Первым носителем, использованным в промышленном производстве по ФТ на кобальтовых катализаторах, был кизельгур – горная порода, на 80% состоящая из оксида кремния [13]. В таблице 2 представлены катализаторы, используемые в данный момент на самых крупных мировых производствах.

Таблица 2 – Катализаторы и носители процесса ФТ, используемые в промышленности [2]

Компания	Расположение	Катализаторы	Носитель
Sasol	ЮАР	Fe/K	-
Shell	Малайзия	Co	SiO <sub>2</sub> и TiO <sub>2</sub>
Petro-SA	ЮАР	Fe/K	-
Sasol-QP	Катар	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Shell (Pearl)	Катар	Co	TiO <sub>2</sub>
Shevron-Sasol	Нигерия	Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

В промышленности железные катализаторы используются реже и без применения носителя, тогда как кобальт наносится на оксиды алюминия, кремния и титана. Главным преимуществом таких носителей является их низкая цена и высокая доступность. Вместе с тем широко известны недостатки оксидных материалов, главным из которых является взаимодействие носителя с металлом-катализатором с образованием сложных оксидов. Так, оксид алюминия образует с кобальтом трудно восстанавливаемые шпинели, неактивные в процессе ФТ [43]; на катализаторах, нанесённых на оксид кремния, зафиксировано присутствие силикатов [44], а в случае использования оксида титана – титанатов [45, 46]. Руэл и Бартоломью провели сравнительную характеристику оксидов кремния, титана, алюминия и магния и установили, что активность катализаторов, содержащих 3 масс.% Co убывает в ряду Co/TiO<sub>2</sub> > Co/SiO<sub>2</sub> > Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Co/MgO [47]. В последнее время широко используются мезопористые

материалы носителей на основе диоксида кремния SBA-15 [48] и MCM-41 [49], т.к. при варьировании размера их пор можно контролировать размер частиц металла.

Альтернативой оксидным носителям обычно рассматриваются различные углеродные материалы, являющиеся химически инертными и не влияющие на степень восстановления металла. Исторически первыми подобными материалами в данной роли выступали активированные угли (АУ). Так, в работе [47] показано, что кобальтовые катализаторы, нанесённые на АУ марок UU и Spheron, несмотря на высокую дисперсию металла, имеют меньшую активность и селективность, чем системы Co/SiO<sub>2</sub>, Co/TiO<sub>2</sub> и Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но большую, чем Co/MgO. При этом металл-углеродные катализаторы проявили высокую активность в реакции КВГ (3), что объяснялось авторами меньшим размером частиц, способствующих образованию CO<sub>2</sub>. Микропористая структура активированных углей одновременно с высокой (около 1000 м<sup>2</sup>/г) удельной площадью поверхности создаёт трудности для диффузии реагентов и продуктов реакции.

В последние два десятилетия появилось множество новых углеродных материалов, таких как углеродные нановолокна (УНВ) [50], УНТ [51], графен и малослойные графитовые фрагменты (МГФ) [52, 53], углеродные сферы [54], углеродные нановитки [55], а также мезопористые структурированные углеродные темплаты [56]. Большинство из них исследовано в том числе и в качестве носителей для катализаторов процесса ФТ (рисунок 4) [57-60]. Углеродные носители позволяют регулировать степень восстановления кобальта и его дисперсность таким образом, что скорость реакции ФТ на Co/C катализаторах становится выше, чем на оксидных системах [61]. При сравнении кобальтовых и никелевых катализаторов на различных носителях (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, C) гидрирования CO<sub>2</sub> показано, что активность увеличивается в ряду SiO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < C [62]. Углеродные материалы предоставляют возможность варьировать в широких пределах такие параметры, как размер частиц, степень восстановления и объёмную концентрацию нанесённого металла, пористость и состав поверхности носителя, степень инкапсулированности металла в поры и т.д.

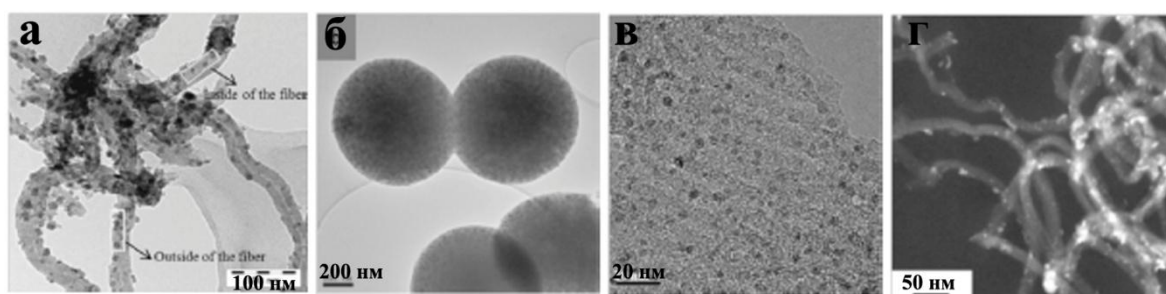


Рисунок 4 – Микрофотографии кобальтовых катализаторов, нанесённых на (а) УНВ [63]; (б) углеродные сферы [59], (в) мезопористый углеродный темплат [57], (г) УНТ [64]

## 2.4. Основные параметры кобальтнанесённых катализаторов процесса Фишера-Тропша

### 2.4.1. Размер частиц кобальта

Одним из важнейших параметров кобальтовых систем является размер частиц металла. Имеющиеся данные по влиянию диаметра кристаллитов кобальта на активность и селективность катализаторов в процессе ФТ довольно противоречивы. В работе [65] подчёркивается различное влияние размерного фактора на характеристики катализаторов в зависимости от используемого носителя. Стоит отметить, что в ряде работ рассматривается диаметр кобальтовых частиц, определяемый методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазовым анализом (РФА), в то время, как в других исследуется дисперсность кобальта, выраженная в % и вычисляемая из данных хемосорбции водорода. Как правило, два этих параметра имеют обратную зависимость друг от друга и переход от одного к другому может быть осуществлён при помощи уравнения  $D = 96/d$ , где  $D$  – дисперсия Co в %, а  $d$  – диаметр частиц Co в нм [66, 67].

Одно из первых исследований, посвященных определению зависимости каталитических характеристик от дисперсности кобальта, проведено в 1984 году [47]. При сравнении различных оксидных и углеродных носителей установлено, что TOF реакции (частота оборотов, количество молекул превращённого CO, приведённое к числу активных центров) и селективность по отношению к длинным углеводородам линейно уменьшались с увеличением дисперсии кобальта от ~2 до ~90% (частицы ~ 1-50 нм). Данная зависимость, не могла быть объяснена с использованием имеющихся данных, но возможными причинами были названы изменения в поверхностной структуре металла и в механизме взаимодействия более мелких частиц с носителем. Иную зависимость TOF от дисперсии кобальта на оксидах кремния, циркония и алюминия наблюдали Иглесиа с коллегами [27]. В их случае скорость реакции зависела исключительно от абсолютного числа активных центров, поэтому показатель TOF не менялся, а активность линейно возрастала при увеличении дисперсии от ~0 до 11% (~10 нм и больше). Авторы сделали вывод о том, что процесс ФТ является структурно-нечувствительным в классическом понимании Будуара, однако отметили, что данный вывод распространяется лишь на определённые размеры кристаллов кобальта. Также ими показано, что характер зависимости TOF от дисперсности металла не зависит от давления в системе. Такую же зависимость получили в работе [68]. Размер частиц металла ~8-18 нм, задаваемый содержанием кобальта, или температурой прокаливания катализатора, не влиял на TOF. Сравнивая свои результаты с работой [47], авторы отмечали различие в типах зависимости и указывали на то,

что в [47] степень восстановления металла далека от 100% во многих катализаторах, тогда как у них она была равна 100% по данным метода РФЭС. Действительно, испытания катализаторов, нанесённых на вольфрам с целью устранить взаимодействие кобальта с носителем, подтвердили независимость TOF от дисперсности активной фазы в диапазоне дисперсий от 0 % (поликристаллический Co) до 100% (монослой Co на вольфраме) [69]. При этом все катализаторы в выбранных условиях проявляли высокую селективность к метану. Стоит отметить, что результатами этой работы было наглядное подтверждение связывания металла на оксидных носителях при малых размерах частиц кобальта и вывод о том, что химическая природа поверхности носителя определяет активность нанесённых катализаторов. Борг с коллегами исследовали влияние размера частиц кобальта и пористости носителя в катализаторах Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом диаметр частиц металла составлял от ~10 до 15 нм порых ~4-25 нм [70]. Селективность по отношению к фракции C<sub>5+</sub> повышалась с ростом пористости носителя и размера частиц кобальта, а TOF практически не менялся с размером металла. Активность катализатора также практически не зависела от диаметра кобальта, незначительно уменьшаясь с ростом размера металла. При этом узость диапазона диаметров исследуемых частиц и разброс значений активности в данной работе затрудняет выявление каких-либо трендов. Позднее также исследовались Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но с более широким диапазоном размеров частиц металла – от 3 до 18 нм [71]. Установлено, что TOF реакции не зависел от размеров частиц во всём диапазоне диаметров, тогда как селективность фракции C<sub>5+</sub> проходила через максимум при ~7-8 нм, а на более крупных принимала чуть меньшие значения. Данное снижение селективности никак не объяснялось.

Барбиер с коллегами исследовали катализаторы Co/SiO<sub>2</sub>, размер частиц в которых варьировался от 3,8 до 9,2 нм [72]. Реакцию вели при 170-200°C и атмосферном давлении. Исследование катализаторов методом EXAFS показало, что весь кобальт при вступлении в процесс ФТ находится в металлическом состоянии. Было обнаружено, что TOF повышался с увеличением размера частиц, тогда как активность имела максимум при 5,5 нм. Вероятность роста цепи повышалась с размером частиц, при 170 и 180°C, а при 200°C выходила на плато на кристаллитах от 5,5 нм и выше, причём с увеличением температуры рост цепи замедлялся. Данные зависимости каталитических характеристик авторы объясняли лучшей координацией молекул CO на крупных частицах металла. Интересно, что степень дезактивации катализатора, имея вулканообразную зависимость, максимальна также при 5,5 нм размере Co, при этом самым стабильным оказался образец с диаметром 9,2 нм. Устойчивость к дезактивации более крупных частиц Co авторы объясняли реакцией малых кристаллитов с носителем с образованием силикатов в процессе синтеза, обнаруженных на отработанных катализаторах с

помощью метода температурно-программированного восстановления (ТПВ), совмещенного с масс-спектрометрией отходящих газов.

Безмер с соавторами предложил использовать Co, нанесённый на химически инертный носитель УНВ с конической структурой и внутренним каналом, в качестве модельного катализатора для исследования размерного фактора в процессе ФТ [63]. Размер частиц Co регулировался путём варьирования его массового содержания и использованием разных методик нанесения – подбором растворителя или прекурсора. Диаметр Co составлял от 2,6 до 27 нм и определялся методами хемосорбции водорода, РФЭС и ПЭМ. Каталитические испытания проводили при 1 бар и 220°C, и при 35 бар и 210, 240°C, причём в обоих случаях характер зависимости параметров от размера частиц Co были одинаковы. Активность катализаторов проходила через максимум при ~6 нм (1 бар) и при ~7-8 нм (35 бар) (рисунок 5а). TOF и селективность по C<sub>5+</sub> повышалась при росте размера частиц от 2,6 до 6 и до 8-10 нм, а затем выходила на плато (рисунок 5б, в). Авторы связывали низкие активность и селективность при высоком давлении на катализаторах с диаметром кристаллитов до 4-6 нм со склонностью малых частиц к окислению в процессе реакции и необходимостью стабилизации активных центров неким минимальным размером частицы, при котором структура и координационное число кобальта будут оставаться неизменными в ходе процесса. Позже, методом изотопного замещения (SSITKA) были установлены причины такой зависимости TOF и селективности от размера частиц: на малых кристаллитах кобальта в процессе реакции наблюдается повышенная концентрация водорода по сравнению с крупными частицами. Это вызывает увеличение выхода метана и рост времени удерживания интермедиатов CН<sub>x</sub>, а сорбированный CO сильнее взаимодействует с поверхностью, снижая число доступных активных центров [73]. В работе [74] также было зафиксировано увеличение концентрации интермедиатов, сильно связанных с поверхностью и блокирующих активные центры, уменьшая TOF реакции. Эффективная константа скорости при этом не зависела от размера частиц, а скорость реакции определялась исключительно количеством доступных активных центров. Исследование катализаторов Co/Au и Co/SiO<sub>2</sub> методом XAS *in situ* выявило ухудшение диссоциативной адсорбции водорода на частицах Co менее 10 нм, что могло вызывать уменьшение TOF метанирования CO на соответствующих образцах [28].

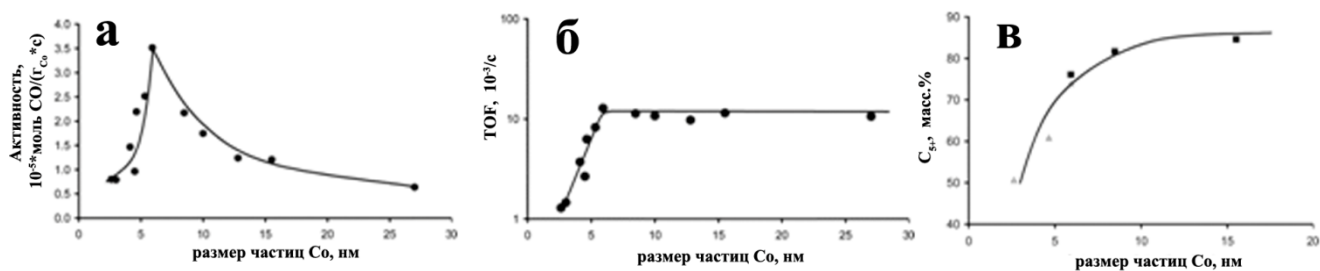


Рисунок 5 – Зависимость активности (а), TOF (б) и селективности (в) от размера частиц [63]

Прието с сотрудниками исследовали влияние размера частиц кобальта, нанесённого на цеолиты ITQ-2, в диапазоне диаметров от 5 до 11 нм [75]. Как и в работе [63], TOF реакции увеличивался с размером частиц и выходил на плато при определённом значении диаметра Со. Вместе с тем, значение оптимального размера частиц по данным [75] было ~10 нм. Селективность по C<sub>5+</sub> также росла при увеличении размера Со от 5 до 10 нм, и продолжала повышаться и в образце сравнения, содержащего 141 нм частицы металла. Активность катализаторов имела вулканообразную зависимость от диаметра кристаллитов, что объяснялось авторами меньшим TOF при малых размерах Со и малой дисперсией на крупных частицах. Схожие зависимости TOF и селективности также наблюдались на углеродных носителях: УНТ, мезопористом углеродном темплате, активированном угле [57]. В [59] активность кобальтовых катализаторов, нанесённых на УНТ и углеродные сферы, резко повышалась при уменьшении размеров частиц металла от 6 до 3 нм. При этом TOF и селективность реакции возрастали при росте диаметра кристаллитов от 3 до 15 нм, а затем выходили на плато. Активность наночастиц Со на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных осаждением из коллоидной суспензии, имела вулканообразный характер с максимумом на катализаторе с диаметром кристаллитов 9,3 нм [76]. Падение активности при изменении размера Со от 9,2 до ~5 нм авторы объясняли плохой способностью к восстановлению малых частиц металла, а при увеличении диаметра кристаллитов от 9,2 и выше – уменьшением дисперсности кобальта.

В работе [77] были изготовлены 4 катализатора, в трёх из которых распределение частиц по размеру было узким и составляло 1-2, 2-4 и 4 нм на функционализированных кислородсодержащими группами УНТ, а в четвёртом размер Со составлял 6-11 нм на нефункционализированных УНТ. Испытания в процессе ФТ выявили вулканообразную зависимость конверсии СО от среднего размера частиц, с максимальным значением при 4 нм. При этом селективность по C<sub>5+</sub> имела точно такую же зависимость и на частицах ~9 нм принимала меньшее значение, чем на 4 нм. Данный эффект авторы объясняли узким распределением частиц по размеру в образце с d<sub>Со</sub> ~ 4 нм, а также его локализацией внутри каналов УНТ, что вкпе с наличием функциональных групп обеспечивало стабильность и высокую производительность данного катализатора. Повышение селективности в ряду образцов с 1, 3 и 4 нм частицами связывали с реадсорбцией α-алкенов на более крупных

кристаллитах Co и, как следствие, продолжением роста цепи. В другой работе по нанесению кобальта на УНТ микроэмульсионным методом продемонстрировано падение активности и селективности при уменьшении размера частиц от 10 до 3 нм [78].

В исследовании катализаторов Co/N-УНТ (азот-допированные УНТ) показано, что TOF реакции увеличивался с уменьшением размера частиц от 7-8 до 4-5 нм, тогда как селективность к C<sub>5+</sub> снижалась [79]. Такая необычная зависимость TOF объяснялась авторами большим количеством внутриканальных частиц металла, которые увеличивают время взаимодействия реагентов, улучшая активность. Ещё одним фактором, который, возможно, влиял на увеличение TOF, было увеличение степени графитизации носителя, что, по мнению авторов, улучшало перенос электронов от металла к CO, способствуя активации последнего.

Исследуя возможность синтеза кобальтового катализатора процесса ФТ с максимальной активностью и селективностью, Ден Бреен с коллегами установили, что оптимальный размер частиц металла на таком катализаторе составляет 4,7 нм [80]. Более того, в работе [81] показано, что TOF реакции на Co/SiO<sub>2</sub> катализаторов выходит на стационарное значение уже при частицах Co 3,5 нм, резко повышаясь при увеличении размера кристаллитов металла от 2,5 до 3,5 нм (рисунок 6а). Селективность по метану имела обратную зависимость от диаметра частиц (рисунок 6б). Также в этой работе определено, что низкие значения TOF на малых (1,5-3,5 нм) частицах кобальта обусловлены окислением металла парами воды.

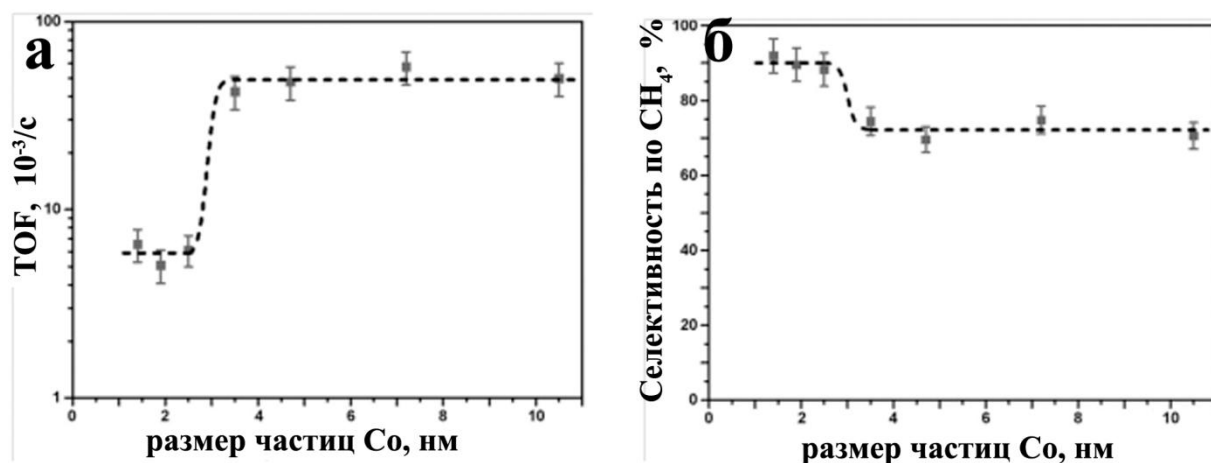


Рисунок 6 – Зависимость TOF (а) и селективности по метану (б) от размера частиц на катализаторах Co/SiO<sub>2</sub> [81]

Таким образом, оптимальный диаметр кристаллитов Co, при котором достигается максимальная активность и селективность катализаторов, варьируется в диапазоне 3,5 – 15 нм. Немаловажную роль в данном случае играет ширина распределения частиц по размеру: чем меньше разброс диаметров, тем ниже оптимальное значение размера кристаллитов. За счёт отсутствия взаимодействия металла с углеродными носителями, оптимальный  $d_{Co}$  в таких катализаторах, как правило, меньше, чем в случае оксидных систем: 4-8 нм против 6-15 нм.



## 2.4.2. Способность катализатора к восстановлению

Способность катализатора к восстановлению или восстанавливаемость влияет на эффективность катализаторов в процессе ФТ. Данный параметр чаще всего зависит от образования химических соединений между носителем и катализатором, а также от пористости носителя. Способность к восстановлению и степень образования металлического кобальта в процентах от исходного оксида, как правило, определяют методом температурно-программированного восстановления (ТПВ), нагревая катализатор в токе чистого или разбавленного инертным газом водорода и следя за его поглощением. Также образование различных форм металла в процессе восстановления водородом отслеживают рентгеновскими методами – дифракцией (РФА), адсорбционной спектроскопией (XAS) и фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). Восстановление нанесенных кобальтовых катализаторов обычно происходит в две стадии (рисунок 7) [82]:

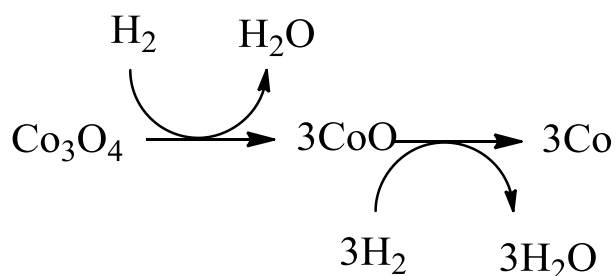


Рисунок 7 – Схема восстановления нанесённого  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до металла

Использование оксидных носителей чаще всего приводит к образованию сложных оксидных соединений, неактивных в процессе ФТ. Сложные оксиды не восстанавливаются при температурах 350-450°C, применяемых при активации катализаторов водородом: температура их восстановления обычно составляет от 500 до 800°C [83]. При этом малый размер частиц кобальта способствует его связыванию с носителем, поэтому отмечается уменьшение степени восстановления металла при диаметре кобальтовых кристаллитов <10-15 нм [82-84].

В работе [71] степень восстановления коррелировала с размером частиц Co (3-18 нм) и принимала значения от 16 до 89%. К сожалению, авторы не привели данных по конверсии или активности катализаторов, но показали, что селективность росла с увеличением диаметра кобальта и, соответственно, степенью его восстановления. В исследовании [69] увеличение степени восстановления кобальта напрямую коррелировало с повышением TOF, содержания металла и размера его частиц. Зависимость TOF от степени восстановления катализаторов Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имела вулканообразную форму [85], максимальное значение достигалось при 15-20%, а селективность к длинным углеводородам увеличивалась линейно при росте

восстанавливаемости. Авторы объясняли такие результаты высокой активностью «подповерхностных» оксидов.

Степень взаимодействия кобальта с оксидом кремния сильно зависит от типа  $\text{SiO}_2$  и условий восстановления. Так, в работе [86] установлено образование силикатов, приводящее к степени восстановления заметно менее 100% (60-90%), при этом увеличение содержания металла с 25 до 64 масс.% повышало данный показатель с 73 до 92%. В [86] исследовалась зависимость конверсии CO от пористости  $\text{SiO}_2$ , температуры и степени восстановления. В случае восстановления при 400°C большую активность демонстрировал катализатор с большим размером пор и меньшей степенью восстановления, тогда как при 500 и 700°C лучше работал кобальт на микропористом  $\text{SiO}_2$  с более высокой степенью восстановления. При этом восстанавливаемость не оказывала заметного влияния на селективность катализаторов. В работе [86] степень восстановления кобальта на  $\text{SiO}_2$  варьировалась от 17,2 до 51,6%, причём имела нелинейный характер зависимости от размера частиц: значение 17,2% было зафиксировано на катализаторе с диаметром  $\text{Co}_3\text{O}_4$  9 нм. При увеличении размера частиц до 13 нм степень восстановления резко возрастала до 51,6%, а с дальнейшим ростом диаметров оксида Co с 13 до 17 нм падала до 38,5%. Селективность и активность катализаторов напрямую коррелировала с восстанавливаемостью и максимальна на образце с частицами 6,6 нм и степенью восстановления 51,6%. Для увеличения степени восстановления кобальта в оксидные катализаторы вводят промоторы в виде благородных металлов [87].

Немаловажную роль в восстанавливаемости катализаторов играет пористость носителя. Кастнер с сотрудниками, исследуя системы  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  с разным размером пор у носителя и размером частиц Co установили, что труднее всего восстанавливается катализатор на носителе с наименьшим размером пор и диаметром кобальтовых кристаллитов [82]. Авторы связывали данную закономерность с увеличением внутри мелких пор локальной концентрации воды, ингибирующей процесс восстановления. К такому же выводу пришли авторы работы [86].

В случае использования углеродных носителей, особенно УНТ и УНВ, восстанавливаемость оксидов кобальта обычно составляет 80-100%, благодаря химической инертности материала подложки [57, 60, 63], и не столь сильно влияет на каталитические характеристики нанесённых катализаторов, в отличие от типа углеродного материала или размера частиц кобальта. Вместе с тем, в [88] продемонстрирована возможность образования карбидов кобальта в случае взаимодействия оксидов кобальта с носителем при прокаливании катализатора  $\text{Co}/\text{УНВ}$  при температурах 300 и 600°C. Данные карбиды восстанавливались до  $\text{Co}^0$  при гораздо более высокой температуре, чем оксиды (~600°C). При изучении кобальтовых и никелевых катализаторов, нанесённых на активированный древесный уголь также было зафиксировано образование металлов и карбидов в процессе отжига образцов при температурах

выше 300°C [89]. В работе [90] данное явление также отмечено на катализаторах Co/УНТ при отжиге в атмосфере азота и 700°C.

### **2.4.3. Пористость носителя катализатора**

Пористость носителя может влиять на каталитические характеристики катализатора как косвенно, так и напрямую. Косвенное влияние обычно выражается в формировании определённого размера частиц путём варьирования диаметра пор, а также в изменении локальной концентрации воды в порах носителя на стадии восстановления катализатора. Вместе с тем, в процессе ФТ геометрические параметры пор могут напрямую влиять как на диффузию реагентов к поверхности металла, так и на массоперенос жидких продуктов реакции.

Косвенный вклад пористости в каталитические свойства рассмотрен ранее в разделах 2.4.1 и 2.4.2. Как правило, размер пор напрямую коррелирует с диаметром частиц металла [70, 91]. Каталитические испытания Co/SiO<sub>2</sub> выявили, что малый размер пор (2 нм) приводит к тому, что кобальт не проникает в них, а локализуется на поверхности, формируя крупные кристаллиты диаметром больше, чем в образце с порами 15 нм [92]. Катализатор с порами носителя 2 нм показал наименьшую активность в процессе ФТ. При этом наиболее оптимальным оказался катализатор с размером пор 10 нм и диаметром частиц Co 6,9 нм. Схожие закономерности наблюдались также в [93]. Размер пор SiO<sub>2</sub> варьировался в диапазоне от 2,2 до 15,7 нм, а самым оптимальным в процессе ФТ оказался катализатор с порами носителя 6,6 нм [94]. В исследовании [70] размер кристаллов Co увеличивался с ростом пор носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также росла и степень восстановления катализатора и селективность по C<sub>5+</sub>. Напротив, активность катализаторов не зависела от геометрических параметров носителя.

Прямое воздействие пористости носителя выражается в том, что жидкие продукты процесса ФТ могут заполнять мелкие поры, в которых локализованы частицы металла, тем самым блокируя доступ реагентов к активным центрам катализатора [3]. Вместе с тем, затруднение десорбции продуктов с поверхности катализатора может привести к их реадсорбции и, как следствие, к увеличению селективности по отношению к тяжёлым фракциям углеводородов [95].

### **2.4.4. Массовое содержание кобальта**

Как правило, при увеличении содержания металла размер его частиц растёт. Именно таким образом в работах [63, 72] исследовали влияние диаметра кристаллитов кобальта на активность и селективность катализаторов.

Обычно увеличение содержания металла вызывает соответствующее увеличение скорости реакции ФТ [32, 66, 86]. При этом TOF реакции на оксидных носителях понижается с уменьшением массовой доли кобальта по причине взаимодействия последнего с носителем [66, 85], тогда как в работе [32] было показано, что TOF на кобальте, нанесённом на активированный уголь, неизменен при содержании металла 7-20%. Исследование влияния массовой доли кобальта, нанесённого на УНТ, выявило одинаковое повышение скорости и количества активных центров с ростом концентрации металла от 15 до 40% [96]. В работе [90] конверсия CO повышалась при увеличении содержания Co на УНТ от 5 до 25 масс.%, а затем снизилась при 35%.

Зависимость селективности от содержания кобальта имеет более сложный характер и данные на эту тему противоречивы. Так, в [32] зафиксировано уменьшение доли тяжёлых углеводородов с увеличением массового содержания металла, что связано, по мнению авторов, с меньшим размером частиц, более активных в образовании данных фракций. Напротив, улучшение селективности  $C_{2+}$  с увеличением доли кобальта наблюдалось в работе [85], объяснявшееся авторами увеличением времени удерживания интермедиатов на поверхности катализатора. Повышение доли фракции  $C_{5+}$  с ростом концентрации металла наблюдалось также в работах [86, 90, 96, 97]. В исследовании [66] изменений в селективности катализаторов, как и в размере частиц Co при варьировании содержания металла зафиксировано не было.

#### 2.4.5. Кристаллическая структура кобальта

Металлический кобальт, как правило, существует в виде кубической (*fcc*), либо гексагональной (*hcp*) фазы [98]. Данные по влиянию фазы на каталитические характеристики металла в процессе ФТ не дают чёткого представления о преимуществе какой-либо структуры, вместе с тем, как правило, большую активность и селективность приписывают гексагональному кобальту. В работах [99, 100] выявлена более высокая активность гексагонального и аморфного кобальта в процессе ФТ, объяснённая авторами большей дефектностью частиц металла с такими кристаллическими структурами. В то же время в исследовании [101] корреляции между концентрацией гексагональной или кубической фаз и скоростью процесса или TOF найдено не было. В случае гидрирования  $CO_2$  эффект кристаллической структуры практически не исследовался, но в работе [102] показано превосходство гексагонального кобальта над кубическим применительно к активности катализатора. Стоит также упомянуть, что частицы с кубической модификацией образуются при восстановлении  $Co_3O_4$ , тогда как гексагональные – из карбида кобальта или при прямом восстановлении нитрата [99, 103].

Влияние степени кристалличности металла на каталитические характеристики кобальтовых систем также являются малоизученной областью. В литературе присутствуют

данные лишь для рентгеноаморфных частиц, при этом истинная структура таких катализаторов не выявлялась. К примеру, Елисеев с коллегами показали, что рентгеноаморфный кобальт, нанесённый на диоксид кремния, обладал каталитическими характеристиками, сравнимыми с образцами, содержащими кристаллический металл [104]. В работе [105] активность катализатора Co/SBA-15, в котором присутствовал рентгеноаморфный металл, оказалась ниже, чем у кобальта, нанесённого на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, ввиду сильной степени взаимодействия аморфного металла с SBA-15 и его низкой восстанавливаемостью.

## **2.5. Углеродные нанотрубки (УНТ) – носители для катализаторов процесса Фишера-Тропша**

### **2.5.1. Свойства, получение, и применение УНТ**

Впервые обнаруженные советскими учёными в 1952 году среди продуктов пиролиза СО на железном катализаторе [106] и структурно охарактеризованные Иджимой в 1991 году [51] (рисунок 8), УНТ в данный момент являются первым углеродным наноматериалом, масштабно производимым в промышленности. Высокая электро- и теплопроводность, жёсткость структуры, большая сорбционная способность, возможность модификации поверхностных свойств позволяют использовать данный материал в самых разных областях производства. В настоящее время УНТ применяются в качестве добавок в полимеры и сплавы, улучшающих их механические и электрические свойства, в устройствах хранения и преобразования энергии, микроэлектронике, в производстве различных покрытий и плёнок, фильтрах для воды, биосенсорах и т.д [107].

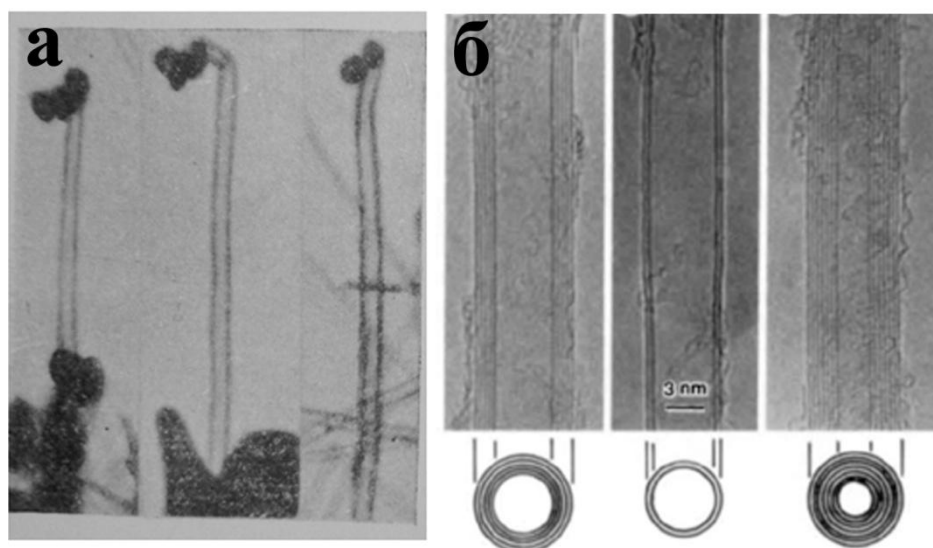


Рисунок 8 – Первые микрофотографии УНТ: а – полученные советскими учёными в 1952 году [106]; б – полученные Ииджимой в 1991 году [51]

По количеству слоёв УНТ делятся на одностенные, двустенные и многостенные. В промышленности широко применяются последние ввиду своей относительно низкой стоимости, тогда как применение одностенных и двустенных, представляющих огромный интерес с точки зрения микроэлектроники, пока ограничено их высокой ценой. По расположению слоёв относительно канала УНТ делятся на цилиндрические (рисунок 8б), конические (рисунок 9а) и бамбукообразные (рисунок 9б). Наиболее распространены цилиндрические УНТ из-за простоты синтеза и возможности их получения в больших количествах.

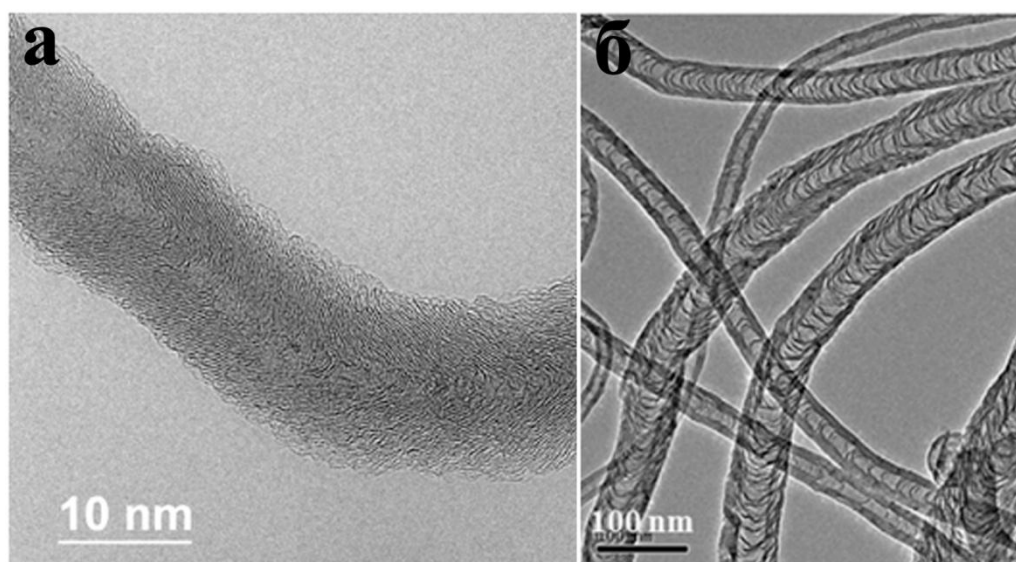


Рисунок 9 – Разные типы структуры многостенных УНТ: а – конические УНТ [108]; б – бамбукообразные УНТ [109]

Существует большое количество методов синтеза УНТ, основными из которых являются метод дугового разряда, лазерная абляция и каталитический пиролиз углеводородов

(химическое осаждение из газовой фазы, chemical vapour deposition, CVD) [6, 110]. Последний метод наиболее распространён благодаря возможности его масштабирования в промышленных масштабах и меньшей требуемой температуре синтеза. В качестве катализаторов используются металлы Fe, Co и Ni, нанесённые на подложку или вводимые в составе прекурсорной смеси [111].

### 2.5.2. Характеризация УНТ

Для исследования синтезированных УНТ используется ряд поверхностных и объёмных методов, применение которых в совокупности даёт представление о структуре материала. Основными из них являются электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и термоанализ.

Сканирующая и просвечивающая *электронная микроскопия* (СЭМ, ПЭМ) применяется для изучения морфологии и структуры УНТ, а также наличие и количество примесей аморфных фракций; приставки энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) к микроскопам позволяют определить состав полученного продукта и количество примесей катализатора роста [6, 112]. В случае использования метода ПЭМ для исследования структуры и состава УНТ кроме стандартной регистрации микрофотографий (рисунок 10а) применяют методы спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS) (рисунок 10б) и электронной дифракции (рисунок 10в). EELS даёт возможность определить распределение элементов с высокой степенью локальности, а электронная дифракция – исследовать локальную кристаллическую структуру. Метод EDX позволяет оценить элементный состав материала (рисунок 10г).

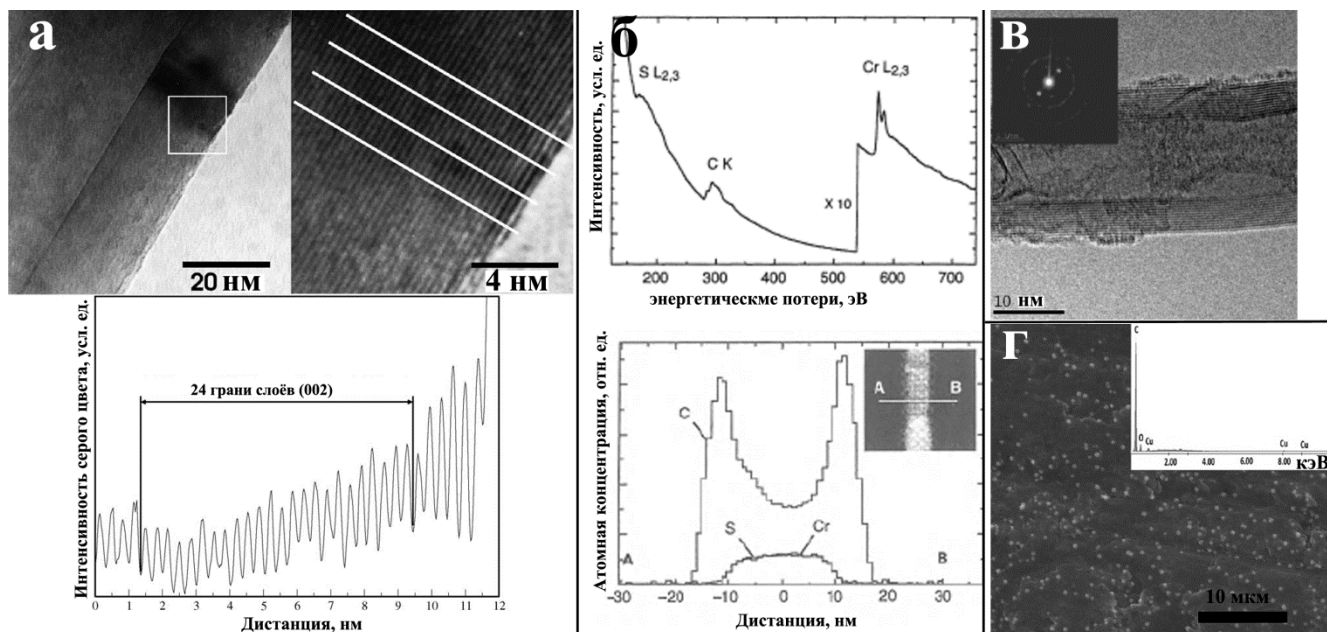


Рисунок 10 – Применение электронной микроскопии для исследования УНТ: расчёт межплоскостного расстояния методом ПЭМ (а) [113]; определение состава и линейного профиля концентраций элементов в отдельной УНТ методом EELS [114]; электронная дифрактограмма УНТ (в) [115] и определение состава композита Cu/УНТ методом EDX с помощью СЭМ (г)[116]

Наличие структурных дефектов и аморфных включений УНТ определяют при помощи КР-спектроскопии. На рисунке 11 приведён характерный КР-спектр многостенных УНТ. Существует несколько характерных линий, применяющихся для идентификации различных дефектов и примесей. D-линия (diamond или disorder) при  $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$  появляется при нарушении симметрии графитовой кристаллической решётки или при возникновении краевого атома либо гетероатома [117, 118]. Данная линия также характерна для алмазоподобных углеродных структур и может свидетельствовать о наличии  $sp^3$ -гибридизованного углерода [119]. Вместе с тем исследователи графита, первыми описавшие его КР-спектр Туинстра и Кёниг заключили, что D-линия в графите возникает не из-за неорганизованного углерода, а исключительно от малых кристаллитов или границ крупных [120]. G-линия при  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$  соответствует плоскостным колебаниям идеальной графеновой структуры [121]. Линия G' возникает при появлении двухфононного перехода и находится на удвоенной частоте линии D с волновым числом  $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ , поэтому часто обозначается 2D. В КР-спектрах одностенных УНТ можно наблюдать появление радиальной дыхательной моды (РДМ) в интервале от 120 до 250  $\text{см}^{-1}$ . Данная мода соответствует сужению и расширению трубки и позволяет определить её диаметр. Отношение интенсивностей линий D и G обычно используется для определения степени



дефектности УНТ. Также для этой цели можно использовать соотношение интенсивностей линий G' и G [122].

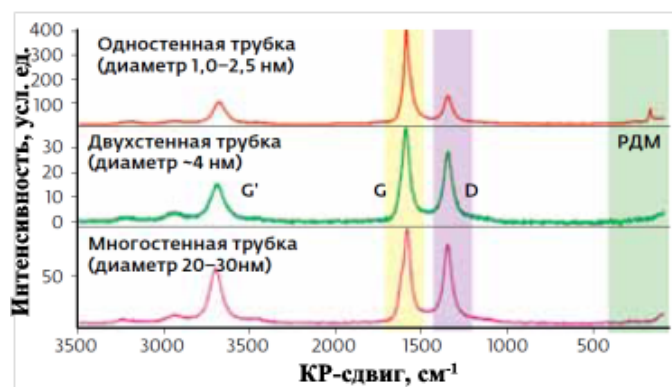


Рисунок 11 – КР-спектры УНТ [122]

Традиционно применяемым показателем изменений свойств структуры углеродных материалов является отношение  $I_D/I_G$ . Вместе с тем, математический анализ области 900-1800  $\text{см}^{-1}$  позволяет выделить ещё три компонента спектра: наряду с линиями D (D1) и G, в спектре присутствуют также линии, обозначаемые D4 (~1100-1250  $\text{см}^{-1}$ ), D3 (~1500  $\text{см}^{-1}$ ) и D2 (D') (~1600-1620  $\text{см}^{-1}$ ) (рисунок 12). Интенсивность линии D2 или (D') обычно напрямую коррелирует с интенсивностью D1 и соответствует графеновым слоям, не включённым в «сэндвичевую» структуру графита, то есть, фактически, может являться показателем отношения количества поверхностных слоёв к внутренним или поверхности к объёму [123, 124]. В работе [125] линия D2 объясняется валентными колебаниями ароматического кольца в малых кристаллитах графита, поверхность которого покрыта кислородсодержащими функциональными группами. В [126] данная линия также приписывается краевым атомам углерода, а в [127] установлено, что её интенсивность растёт с уменьшением размера кристаллита. Понижение диаметра УНТ и перетирание графита приводит к одновременному росту интенсивностей D и D2 [128, 129].

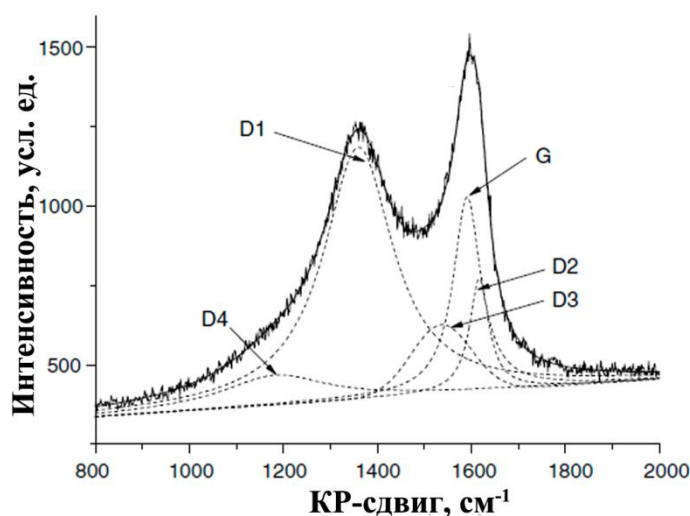


Рисунок 12– Разложение области КР-спектра первого порядка на компоненты [118]

Природа возникновения линии D3 (D'') в диапазоне 1450-1550 см<sup>-1</sup> в спектрах углеродных материалов до сих пор является дискуссионным вопросом, и некоторые авторы приписывают данную компоненту к «артефактам» вычисления, а не к реальной линии [121]. Вместе с тем, в большинстве работ, выделяющих эту линию, её появление связывают с возникновением дефектов укладки слоёв [130, 131], турбостратированию графитовой структуры и изменением межслоевого расстояния d<sub>002</sub> [132, 133]. Также данная компонента появлялась в КР-спектрах различных полиеновых структур (например, полиацетилена, фенилполиенов, полиенкарбоновых кислот) [134-136]. В работе [137] было продемонстрировано, что при уменьшении числа слоёв в графите интенсивность линии при ~1500 см<sup>-1</sup> возрастает, что объяснялось авторами ухудшением устойчивости малослойных фрагментов к изменению межслоевого расстояния.

Наконец, широкая компонента с волновым числом ~1100-1250 см<sup>-1</sup> иногда приписывается аморфизованной части углеродного материала или примесям в графитовой структуре [124, 130, 138]. Стоит отметить, что линия с данным волновым числом, аналогично линии 1500 см<sup>-1</sup>, появляется в КР-спектрах многих полиеновых структур, а также соединений и полимеров, содержащих ароматические кольца (бифенил, трифенил, полипарафенилен) [134, 135, 139]. Феррари и Робертсон при исследовании КР-спектров наноалмаза, заключили, что данная компонента не относится к sp<sup>3</sup>-гибридизованному углерода, а принадлежит полиацетиленовым поверхностным фрагментам, появляясь вместе с линией при ~1450 см<sup>-1</sup> [140]. Авторы объясняли это комбинацией валентных колебаний связи С=С и веерных колебаний С–Н.

*Термогравиметрический анализ* (ТГА) также является одним из основных методов характеристики УНТ. ТГА позволяет вычислять содержание примесей аморфной фракции и катализатора роста, определять термостабильность и теплоту сгорания УНТ [141] (рисунок 13), кинетические параметры реакции разложения [142], а также содержание и тип функциональных групп на поверхности УНТ [143]. Примеси аморфной фракции обычно определяют по потере массы образца УНТ в диапазоне от 200 до 400°C, а содержание катализатора роста УНТ – по остаточной массе образца после нагрева до ~1000°C [144]. Термостабильность и теплоту сгорания находят по температуре максимума кривой дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Содержание функциональных групп вычисляют при проведении ТГА в инертной атмосфере. В этом случае не происходит сгорания углерода и потеря массы соответствует лишь десорбции воды и разложению (или десорбции) функциональных групп.

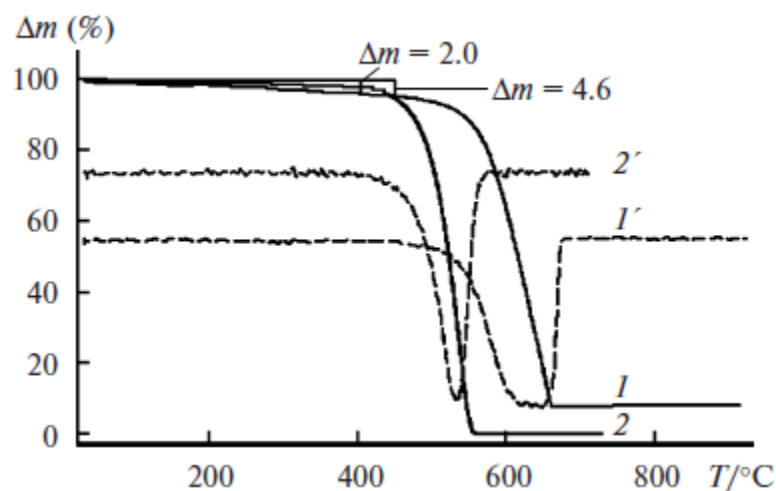


Рисунок 13 – Результаты термоанализа неочищенных (1,1') и очищенных (2,2') УНТ: ТГА (1,2) и ДТГ (1',2') кривые, зарегистрированные в атмосфере воздуха [143]

### 2.5.3. Использование УНТ в качестве носителей для катализаторов процесса Фишера-Тропша

Углеродные носители обладают химической инертностью, позволяющей максимально использовать весь металл-катализатор. Среди всех носителей данной категории наибольший интерес вызывают УНТ, обладающие уникальным набором параметров: кроме инертности, они обладают мезопористостью, являющейся приоритетной характеристикой для процесса ФТ, жёсткой структурой, высокой теплопроводностью и термостабильностью, а также возможностью варьировать поверхностные свойства [6]. В 2004 году Безмер с сотрудниками протестировали в качестве носителей катализаторов ФТ кобальт, нанесённый на конические УНТ [145], и отметили многообещающую производительность такой системы ( $225 \text{ г}_{(\text{CH}_2)} \cdot \text{л}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) и удивительно высокую селективность к фракции  $\text{C}_{5+}$  (86%), учитывая отсутствие промоторов.

В работах [58, 96] проводилось сопоставление кобальтовых катализаторов, нанесённых на УНТ и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в проточном и трёхфазном реакторах. Методами ТПВ и ТПД была показана большая способность к восстановлению и высокая дисперсность катализатора на УНТ. Каталитические испытания в процессе ФТ показали, что конверсия  $\text{CO}$  на образце  $\text{Co}/\text{УНТ}$  в  $\sim 2$  раза превысила аналогичную величину на  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из особенностей катализатора на основе УНТ авторы выделили чуть меньшую селективность к фракции  $\text{C}_{5+}$  и большую активность в реакции КВГ (3).

Сравнение  $\text{Co}/\text{УНТ}$  с  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  проведено в работе [146]. В данном случае на углеродном катализаторе наблюдались более высокие показатели как конверсии  $\text{CO}$ , так и селективности к  $\text{C}_{5+}$ . При этом также зафиксирована большая активность в реакции КВГ. Использование УНТ

сильно сократило период активации катализатора по сравнению с оксидным носителем, а также позволило уменьшить колебания температуры на поверхности катализатора и избежать образования трудно восстанавливаемых соединений (рисунок 14).

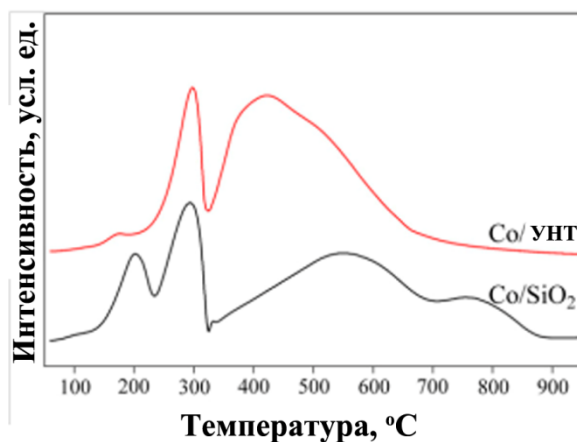


Рисунок 14 – Сравнение данных ТПВ для кобальтовых катализаторов, нанесённых на УНТ и SiO<sub>2</sub> [146]

Результаты сравнения кобальтовых катализаторов, нанесённых на УНТ, углеродные микровитки (УМВ) и УНВ [60], приведены в таблице 3. Было установлено, что кобальт, нанесённый на УНТ, обладает наибольшей способностью к восстановлению. На катализаторе Co/УНТ также зафиксирована самая высокая конверсия CO, а селективность по C<sub>5+</sub> оказалась выше, чем на Co/УНВ, но ниже, чем на Co/УМВ. Авторы установили, что УМВ окислялись в процессе синтеза и реагировали с водородом на стадии восстановления с образованием метана, демонстрируя низкую термостабильность, а частицы Co спекались. Также в таблице 3 приведены данные [57] по сравнению кобальтовых катализаторов, нанесённых на УНТ, АУ и мезопористый темплатный углеродный материал СМК-3. Co/УНТ оказался наиболее активным, а также самым селективным, с наивысшей степенью восстановления 100%. Авторы работы обнаружили частичное разрушение структуры СМК-2 в процессе приготовления катализатора. УНТ оказались самыми термоустойчивым носителем в условиях обработки водородом. УНТ обладали наиболее графитизированной структурой, что могло улучшить перенос электронов в системе [CO – Co – УНТ].

Таблица 3 – Сравнительная характеристика кобальтовых катализаторов на углеродных носителях

Катализатор	Степень восст-я, %	Конверсия СО, %	Селективность к метану, %	Селективность к C <sub>5+</sub> , %
Со/УНТ*	<b>83,7</b>	<b>25,9</b>	<b>30,6</b>	<b>62,0</b>
Со/УНВ*	63,1	23,0	35,1	56,2
Со/УМВ*	68,1	4,4	2,0	80,5
<b>Со/УНТ**</b>	<b>100</b>	<b>64</b>	<b>10,6</b>	<b>87,3</b>
Со/СМК-3**	84	40	15,2	82,2
Со/АУ**	82	60	18,9	77,7

\* T = 225°C; p = 0,8 МПа; Скорость потока 3840 мл/(Г<sub>кат</sub>·ч); Н<sub>2</sub>:СО = 2:1 [60].

\*\* T = 230°C; p = 2 МПа; Скорость потока 6750 мл/(Г<sub>кат</sub>·ч); Н<sub>2</sub>:СО = 2:1 [57].

При всех своих неоспоримых преимуществах, УНТ обладают также и рядом существенных недостатков, препятствующих их широкому применению в качестве носителей для катализаторов. Это высокая цена, низкая насыпная плотность, влекущая за собой низкую объёмную концентрацию нанесённого металла, и отсутствие активных центров на поверхности [147]. И если цена на УНТ постоянно снижается ввиду постоянного увеличения объёмов их производства и появлению новых областей применения [107], то проблема насыпной плотности остаётся открытой. В работе [148] проведено испытание монолитного катализатора на основе УНТ. Для этого пропитанные раствором соли кобальта УНТ смешивались со связующим (фурфуроловый спирт) и спрессовывались в гидравлическом прессе. Полученный катализатор продемонстрировал высокие показатели конверсии и селективности к С<sub>5+</sub>.

Ещё одним перспективным методом для одновременного понижения цены на УНТ и повышения их насыпной плотности является использование композитов УНТ с неорганическими оксидами. УНТ синтезируются на оксидной подложке, затем полученный материал пропитывается солью кобальта и используется как катализатор ФТ. Таким образом, за счёт оксидной матрицы снижается количество УНТ в носителе, увеличивается его плотность по сравнению с чистыми УНТ, а также пропадает дорогостоящая фаза очистки от примесей. В настоящее время существует небольшое количество публикаций на тему использования таких композитов в качестве носителей для катализаторов ФТ. Так, в работе [149] проведена сравнительная характеристика носителей УНТ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, УНТ-MgO, УНТ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и АУ. Катализаторы на композитных материалах продемонстрировали более высокую селективность к тяжёлым углеводородам, вместе с тем конверсия СО на них была ниже, чем на кобальте, нанесённом на УНТ и на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В исследовании композитов на основе одностенных УНТ и

оксида алюминия также установлено снижение скорости реакции и увеличение селективности при переходе от чистых УНТ и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  к их композиту [150]. Подобный композит на основе многостенных УНТ и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  применяли также и в работе [151]. В отличие от предыдущих исследований, в данном случае активность катализатора на композите была в полтора раза выше, а селективность чуть меньше, чем на оксиде, при этом отмечалась высокая стабильность композитного катализатора во времени. Во всех случаях авторы фиксировали улучшение способности к восстановлению у композитных катализаторов по сравнению с оксидными. Также в качестве предпосылок для улучшения каталитических свойств по сравнению с обычными катализаторами на УНТ выделялось улучшение массопереноса реагентов к поверхности катализатора.

Несколько другой подход применяли авторы работы [152], высаживая частицы оксида алюминия на поверхности УНТ, а затем нанося Со на полученный материал. Конверсия на таком катализаторе в два раза превышала аналогичную величину на оксидном, что объяснялось авторами большим количеством кислотных центров на поверхности композита. Селективность по фракции  $\text{C}_{5+}$  была практически одинакова, тогда как доля метана в продуктах была ниже на композитном катализаторе, а  $\text{CO}_2$  – наоборот выше. В исследовании [153] авторы синтезировали кобальтовый катализатор на многокомпонентном носителе, состоящем из УНВ,  $\text{SiO}_2$  и углеродного волокна. Было установлено, что ввод  $\text{SiO}_2$  в структуру носителя повышает скорость реакции ФТ и КВГ, а также стабильность катализатора во времени, при этом селективность по  $\text{C}_{5+}$  оставалась неизменной.

Использование композитов, содержащих оксидную и углеродную компоненту, описано в патентах [154-156], где подобные системы было предложено использовать для увеличения теплопроводности традиционных носителей. Конверсия СО на системах оксид-АУ, оксид-углеродные волокна и оксид-УНТ составляла ~65-90% в зависимости от состава и содержания компонентов. В случае использования АУ и волокон была отмечена невысокая селективность к фракции  $\text{C}_{5+}$  для выбранных условий каталитических испытаний.

Так как поверхность обычных цилиндрических многостенных УНТ имеет строго гидрофобные свойства и не содержит значимого количества активных центров для стабилизации наночастиц металла, для получения дисперсного и стабильного катализаторов в большинстве случаев требуется её модификация. Для этого применяется ряд подходов, заключающихся в функционализации поверхности различными группами или во введении в структуру УНТ атомов азота. Азот-допированные УНТ рассматривались в качестве носителей для катализаторов ФТ в работах [109, 157-159]. По сравнению с обычными УНТ, N-УНТ способствуют более равномерному распределению частиц металла по размерам за счёт присутствия атомов азота в структуре графеновых слоёв, тем самым увеличивая активность

нанесённых катализаторов. Кроме того, N-УНТ сами по себе могут быть электрокатализатором гидрирования  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  [160].

Самым распространённым способом формирования активных центров на поверхности УНТ является её функционализация различными группами и реагентами.

## 2.6. Функционализация УНТ

### 2.6.1. Окисление УНТ

Наиболее широко применяемым методом для функционализации УНТ является их окисление. Такой вид обработки приводит к частичному разрушению верхних слоёв и образованию кислородсодержащих функциональных групп. При этом, выбор окислителя и методики окисления напрямую влияет на количество и тип групп, а также на степень повреждения поверхности УНТ. Данный способ модификации поверхности универсален и может применяться также для дальнейшей прививки различных органических и неорганических фрагментов путём их сшивки с кислородными группами. На рисунке 15 схематично представлено разнообразие групп, образующихся на поверхности УНТ после её окисления.

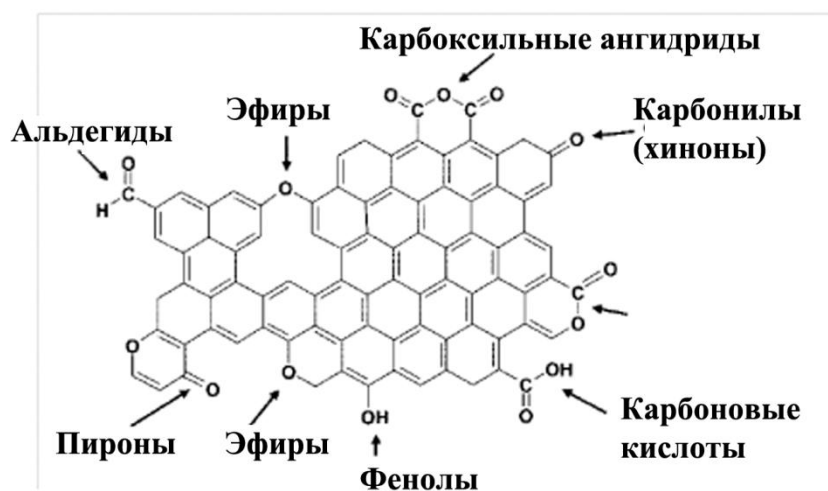


Рисунок 15 – Виды функциональных групп, образующихся на поверхности УНТ после окисления [161]

Наиболее удобным и распространённым лабораторным методом окисления УНТ является обработка их жидкими окислителями. Для этого применяется широкий круг реагентов, таких как азотная кислота, смесь азотной и серной кислот, перманганат калия, дихромат калия, перекись водорода, а также более экзотичные окислители: оксид рутения, персульфаты и гипохлориты, смесь перекиси водорода и сульфата железа (II) [162]. Процесс окисления, как

правило, протекает при кипячении УНТ в течение разного периода времени при различной концентрации активного вещества.

Окисление УНТ в газовой фазе не требует дальнейшей стадии очистки от окислителя, вместе с тем более сложно в техническом плане, так как для осуществления равномерного эффекта по объёму УНТ необходимо эффективное перемешивание последних в процессе обработки и/или сложное оборудование/установка. При этом, как правило, такой тип окисления не приводит к серьёзной деструкции поверхности УНТ, но позволяет достичь достаточно высокого содержания функциональных групп. Типичными газофазными окислительными агентами является озон [163], пары азотной кислоты [64], кислород воздуха [164], плазма кислорода [165]. Также существуют данные о возможности образования кислородных групп во время синтеза УНТ методом CVD путём добавления в исходный углеводород воды [166].

Анализ количества и структуры функциональных групп, как правило, осуществляют с использованием методов ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ДТА и титриметрии. При этом ИК-спектроскопия не позволяет количественно оценить содержание кислорода и групп в окисленных УНТ из-за малой интенсивности полос поглощения, связанной с низким содержанием групп [162]. РФЭС позволяет определить концентрацию не только кислорода, но и отдельных групп. ДТА обычно используют для определения общего количества кислорода в образце. Титриметрические методы также дают возможность оценить как общее содержание групп [167], так и концентрацию их различных типов [168].

К настоящему времени опубликован ряд исследований, посвящённых сравнению воздействия различных реагентов на структуру УНТ (таблица 4).

Таблица 4 – Сравнительная характеристика окислителей УНТ

Окислитель	T, °C	Время окисления	O <sub>рФЭС</sub> <sup>1</sup> , ат.%	C(кисл. центров), ммоль/г	dm TGA <sup>2</sup> , %	Комментарии	Ссылка
Воздух	230	1 ч			7,0	В исходных - 6,9%. После ок-я улучшилась термостабильность.	[169]
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	кип	10 мин			8,5		
HNO <sub>3</sub>	кип	10 мин			13,7		
HCl	комн	2 ч	1,7	1,0		Аммониевая обработка не разрушает УНТ; дефектность УНТ	[167]
HNO <sub>3</sub> 65%	кип	48 ч	23	3,7			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 70:30 конц	комн	5 ч	7,5	2,0			

<sup>1</sup> Концентрация кислорода, определённая методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

<sup>2</sup> Потеря массы при проведении ТГА.



NH <sub>4</sub> OH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50:50 конец	80	5 ч	2,5	1,6		уменьшалась после обработки	
HNO <sub>3</sub> 65% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50:50 конец	кип	1,5 ч	2,4			Меланж уничтожил УНТ и оставил сульфогруппы; после ок-я уменьшилась S <sub>уд</sub> , по РФЭС C1s больше COOH, по O1s – C=O; электропроводность после ок-я снизилась	[170]
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	кип	1,5 ч	1,5				
HNO <sub>3</sub> 30% KMnO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> RuO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	кип 40-45 комн 40-45	20 ч 4 ч 72 ч 24 ч		0,55 0,76 1,30 1,75			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 70:30 конец	70	30 мин					
HNO <sub>3</sub> конец H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конец царская водка KMnO <sub>4</sub> /H <sup>+</sup> KMnO <sub>4</sub> /OH <sup>-</sup> OsO <sub>4</sub> /NaIO <sub>4</sub>	кип кип кип кип кип комн	24 ч 24 ч 24 ч 24 ч 24 ч 24 ч		0,42 1,12 1,27 1,38 1,67 0,09		Во всех случаях наблюдалось открытие концов УНТ	[172]
KMnO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  KMnO <sub>4</sub> /фазовый переносчик	кип  комн	3 ч  16 ч	24  31,7			РФЭС: в основном, гидроксилы. За счёт фазового переносчика выход увеличился с 35 до 65%	[173]
NaOCl 40%	100	20 мин УЗ, 40 мин обраб		3,0		Титрование: количество фенолов>лактонов> карбоксиллов	[174]
FeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	комн	24 ч	22,3			В исходных УНТ было 4,3% O, в	[175]

						окисленных осталось 2,7% железа. 75% O – гидроксилы.	
HNO <sub>3</sub> 30%	кип	6 ч			15,1	Диапазон T при TGA: комн-900°C. В исходных - 8,4%	[176]
HNO <sub>3</sub> 55%	кип	6 ч			18,8		
HNO <sub>3</sub> 65%	кип	6 ч	12				[79]
Воздух	550	15 мин				Больше всего дефектов на УНТ при смеси кислот: одинаковое I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> при обработке в HNO <sub>3</sub> 48 ч и меланже 6 ч	[177]
HNO <sub>3</sub> 65%	кип	6 ч					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> (1:1)	кип	6 ч					
HNO <sub>3</sub> 30%	140	90 мин	4,3			Кислоты и KMnO <sub>4</sub> - больше COOH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> и O <sub>3</sub> – C=O, персульфат - примерно поровну, (чуть больше COOH)	[178]
HNO <sub>3</sub> 70%	140	90 мин	9,5				
KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150	5 ч	9				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	70	8 ч	10,2				
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	80	4 ч	4,5				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70	96 ч	4,5				
O <sub>3</sub>		1 ч	4,7				
Воздух	500	1 ч			6,4	Потеря массы: до 850°C, в исходных УНТ - 2%	[179]
HNO <sub>3</sub> 68%		30 мин			4,5		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>		30 мин			4,9		
HNO <sub>3</sub> 32%	кип	6 ч			4,3	Потеря массы: до 800°C, в исходных УНТ - 1,4%	[180]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37%	70	6 ч УЗ			1,1		
O <sub>3</sub> (плазма)					2,9		
O <sub>3</sub> (жидкий)					3		
Плазма кислорода			6,9			РФЭС: в основном гидроксилы и по C1s, и по O1s	[165]
HNO <sub>3</sub>	кип	90 мин	13				[181]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	кип	90 мин	14,5				
HNO <sub>3</sub> пары	125	5 ч	13,7				
HNO <sub>3</sub> пары		2 ч		0,45			[64]
O <sub>3</sub>		30 мин	8%	1,5		РФЭС: COOH >OH> C=O, по титрованию: COOH >OH>лактоны, но сначала больше гидроксидов (0-30 мин)	[163]

Наибольшие степени окисления, как правило, достигаются путём обработки УНТ  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  и  $\text{KMnO}_4$ , во время которой на поверхности образуются преимущественно карбоксильные группы [167, 171, 178, 180].  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  являются более слабыми окислителями, причём в случае перекиси преобладают карбонильные и фенольные группы [178, 182], а в случае озона – карбоксильные [163]. Жидкая концентрированная азотная кислота выделяется среди всех окислителей наилучшим балансом между количеством привитых групп, деструкцией УНТ и длительностью обработки. В отличие от  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  и  $\text{KMnO}_4$ , окисление  $\text{HNO}_3$  не оставляет в структуре УНТ сульфо-групп или соединений марганца.

### 2.6.2. Влияние азотнокислой обработки на структуру УНТ

Обработка  $\text{HNO}_3$  приводит к образованию преимущественно кислотных групп: карбоксильных и гидроксильных [183]. Такая функционализация эффективна для создания металл-нанесённых катализаторов, в том числе и катализаторов процесса ФТ, так как кислотные группы координируют ионы кобальта на стадии пропитки, тем самым обеспечивая равномерное распределение металла по поверхности УНТ, повышая его дисперсность [184]. Общий характер изменений в структуре УНТ при увеличении времени окисления или концентрации  $\text{HNO}_3$  заключается в повышении содержания кислородных групп, а также дефектности и удельной площади поверхности. Как правило, при длительном окислении наблюдается сильная деструкция УНТ [79] (рисунок 16).

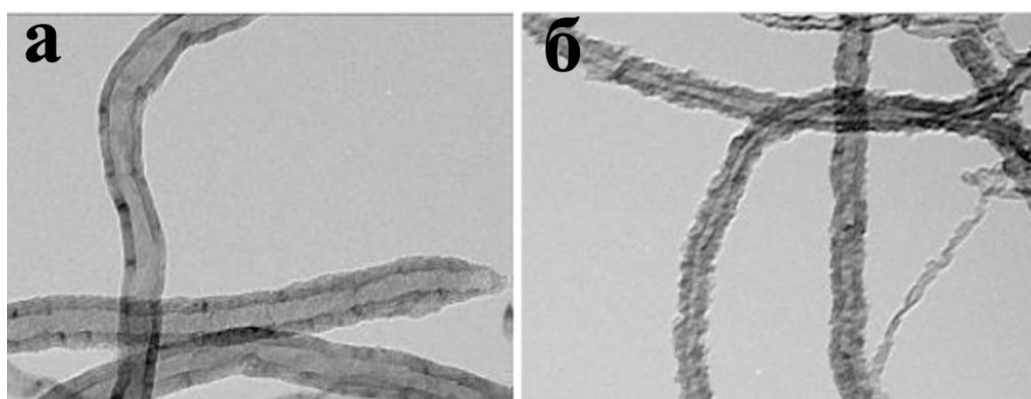


Рисунок 16 – Микрофотографии ПЭМ УНТ до (а) и после (б) окисления УНТ азотной кислотой [176]

### 2.6.3. Влияние степени и типа функционализации на структуру и каталитические свойства системы $\text{Co}/\text{УНТ}$

Методика и длительность окисления УНТ могут кардинально изменять их свойства, что влияет на структуру и каталитические характеристики металланесённых катализаторов [185].

Влияние длительности обработки азотной кислотой в жидкой и газообразной фазе на структуру УНТ и каталитические свойства Co/УНТ подробно рассмотрено в работах [64, 79]. Фу с сотрудниками отмечали, что при увеличении времени кипячения азот-допированных УНТ в азотной кислоте поверхность трубок становилась более шероховатая, при этом их удельная площадь поверхности и объём пор сперва сильно возрастали, а затем так же сильно снижались [79]. Падение значений параметров авторы объясняли разрушением структуры УНТ. Также в данной работе отмечено, что соотношение  $I_D/I_G$  в КР спектре увеличивалось после 2 часов окисления, а затем практически не менялось вплоть до 20 ч. Содержание кислорода равномерно росло со временем обработки. Размер частиц кобальта, нанесённого на окисленные в течение разного времени УНТ, снижался с ростом длительности обработки вплоть до 15 ч от 6-7 до 4 нм, а затем, по данным ПЭМ и температурно-программированной десорбции водорода ( $H_2$ -ТПД), повышался до 7,3 и 4,7 нм, соответственно, при 20 ч обработки. В то же время, определение диаметра частиц Co методом РФА показало равномерное уменьшение их размера от 10,2 до <4 нм. Каталитические испытания данных катализаторов в процессе ФТ продемонстрировали увеличение TOF с уменьшением размера частиц. Столь нехарактерный результат (см. главу 2.4.1) авторы объясняли внедрением частиц кобальта внутрь раскрытых каналов окисленных УНТ, что должно повышать время контакта реагентов с поверхностью активных центров. Конверсия CO резко возрастала уже после 2 ч обработки носителя и принимала максимальные значения в случае катализатора, нанесённого на окисленные 15 ч УНТ (рисунок 17). Образец на окисленных в течение 20 ч УНТ продемонстрировал небольшое снижение конверсии. Причинами повышения конверсии авторы называли «нарезание» УНТ при окислении и, как следствие, облегчение массопереноса реагентов, а также адсорбцию водорода на функциональных группах и улучшение электронного обмена между Co и CO, способствующее облегчению активации оксида углерода. Селективность катализаторов по  $C_{5+}$  изменялась в очень узком диапазоне (79-84%) и проходила через минимум, коррелируя с размером частиц кобальта.

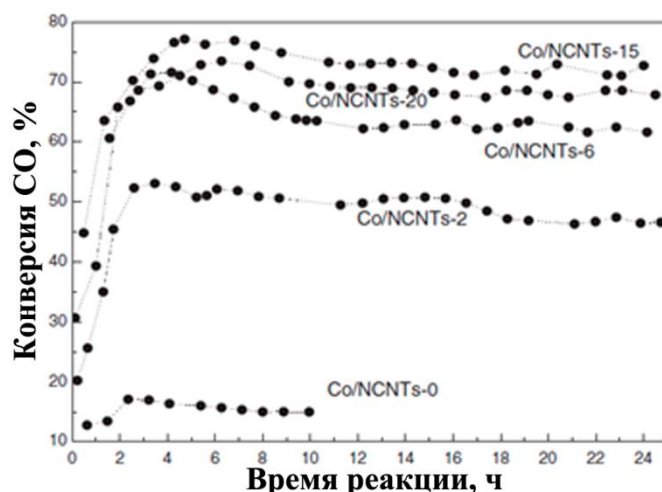


Рисунок 17 – Конверсия CO в зависимости от времени окисления носителя в катализаторах Co/N-УНТ [79]

Эшеманн с коллегами исследовали влияние обработки УНТ парами азотной кислоты на структуру носителя и свойства катализаторов Co/УНТ [64]. Для этого УНТ окисляли парами  $\text{HNO}_3$  в течение 0.5-4 ч и сравнивали с неокисленными УНТ и УНТ, обработанными кипячением в жидкой  $\text{HNO}_3$  в течение 2 ч. Газофазное окисление не привело к сильному изменению структуры УНТ, сделав их поверхность лишь слегка шероховатой, тогда как кипячение привело к практически полной деструкции носителя. В то же время,  $S_{\text{уд}}$  повысилась в обоих случаях примерно до одинаковой величины – 250 и 270  $\text{м}^2/\text{г}$  соответственно (200  $\text{м}^2/\text{г}$  у исходных). Количество кислотных центров, измеренное титрованием, росло до 2 ч окисления, а затем практически не менялось. Исследование образцов методом КР-спектроскопии подтвердило результаты ПЭМ: в случае газофазной обработки соотношение  $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$  увеличивалось очень слабо – с 1,2 до 1,4, зато после кипячения в  $\text{HNO}_3$  возросло до 39, доказывая практически полное исчезновение графитовой структуры. Интересно, что размер частиц оксида кобальта в отожжённых катализаторах во всех случаях варьировался в узком диапазоне от 3-5 нм. Каталитическая активность кобальта на неокисленных трубках оказалась выше, чем на функционализированных, вне зависимости от типа обработки носителя. Авторы объясняли столь нетривиальный результат реадсорбцией  $\alpha$ -алкенов на гидрофобной поверхности неокисленных УНТ в процессе гидрирования, а также наличием гексагональной фазы кобальта, по некоторым данным более активной, чем кубическая [99, 100]. Селективность также была наивысшей именно на катализаторе с необработанными трубками, при этом образец на жидкофазно окисленных УНТ оказался наименее активным и селективным. В то же время, катализаторы, нанесённые на окисленные УНТ, продемонстрировали более высокую стабильность при температурном воздействии за счёт закрепления частиц металла на поверхности носителя (рисунок 18).

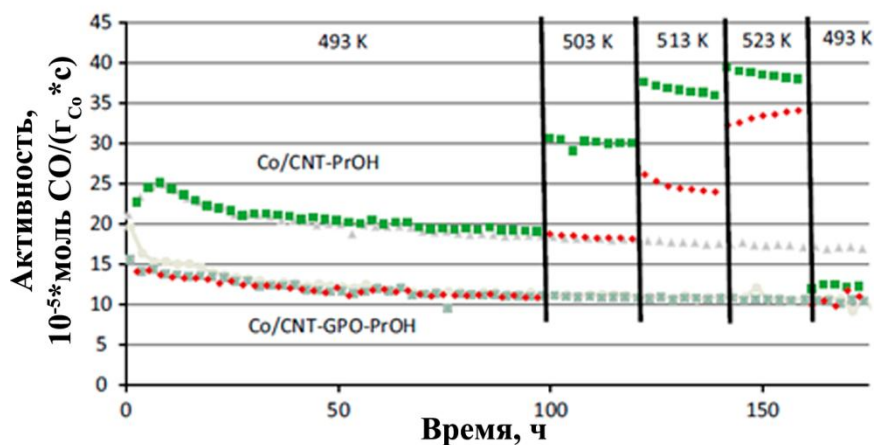


Рисунок 18 – Устойчивость к нагреву активности кобальтовых катализаторов, нанесённых на необработанные (зелёные символы) и окисленные (красные символы) УНТ [64]

В работе [186] УНТ окисляли азотной кислотой при разных температурах – 25 и 100°C в течение 14 ч, наносили на них кобальт и сравнивали с катализатором на неокисленных УНТ. Каналы трубок в данном случае также открывались в течение обработки, росла удельная поверхность и объём пор при незначительном снижении среднего радиуса пор. Методом КР спектроскопии установлено, что окисление при низкой температуре практически не привело к изменению дефектности, в отличие от высокотемпературной обработки, значительно увеличившей соотношение  $I_D/I_G$ . Размер частиц кобальта снизился также лишь в случае окисления при 100°C. Интересно, что в данной работе зафиксировано улучшение степени восстановления оксидов кобальта в металл при окислении носителя, что противоречит стандартному представлению о затруднении восстановления из-за уменьшения размера частиц и пор носителя [64, 69, 70, 79, 85]. Авторы объясняли это явление открытием каналов и «нарезанием» УНТ при окислении.

Влияние типа функционализации на структуру и каталитические характеристики Co/УНТ исследовалось в работе [185]. В качестве модифицирующих агентов использовались: 30% раствор  $H_2O_2$  с последующей обработкой газообразным озоном; прокаливание при 400°C в токе  $NH_3$ ; обработка смесью 25% раствора  $NH_3$  и 30% раствора  $H_2O_2$ . Методом ПЭМ было установлено, что первая и третья методика модификации поверхности носителя приводят к практически одинаковому, достаточно широкому (4-12 нм) распределению частиц металла по размеру, тогда как обработка газообразным аммиаком способствует образованию частиц в узком диапазоне 6-9 нм за счёт встраивания атомов азота в структуру УНТ и активации поверхности. В данной работе также отмечено снижение температуры восстановления оксидов кобальта при функционализации носителя, объяснённое авторами явлением спилловера водорода на функциональных группах. Конверсия СО принимала наивысшее значение на

образце, УНТ в котором были обработаны газообразным аммиаком. Авторы объясняли данный факт наивысшей долей внутриканальных частиц кобальта, так нахождение металла внутри УНТ увеличивает время контакта реагентов с активными центрами и может локально увеличить давление газовой смеси внутри канала. Вместе с тем, селективность на данном катализаторе была наихудшей, а наиболее селективным к тяжёлой фракции оказался катализатор на нефункционализированных УНТ. Наиболее стабильным оказался также катализатор на азот-допированных УНТ.

Таким образом, функционализация УНТ преимущественно приводит к увеличению конверсии СО на нанесённом катализаторе. Вместе с тем, селективность может как улучшиться, так и ухудшиться из-за влияния размера частиц кобальта. Стоит также отметить, что слишком длительное окисление УНТ может повлечь за собой разрушение структуры носителя и, как следствие, ухудшение каталитических характеристик.

## 3. Экспериментальная часть

### 3.1. Реагенты и оборудование

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ч, «Вектон»), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ч, «Вектон»), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ХЧ, «Химреактив»), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ХЧ, «Engelgard»), гексан (ЧДА, «Русский химик»), бензол (ЧДА, «Русский химик»), кислота соляная (ХЧ, «Мета-хим»), лимонная кислота (ХЧ, «Химреактив»), аминоксусная кислота (Ч, «Вектон»), кислота азотная (ОСЧ, «Химмед»), перекись водорода (ХЧ, «Вектон»), этиловый спирт (96%, «СпиртМед»); газы: водород (99,98%, НИИКМ), аргон (99,998%, НИИКМ), гелий (99,998%, ПГС), азот (99,98%, НИИКМ), монооксид углерода (99,98%, НИИКМ), углекислый газ (99,98%, НИИКМ).

Печь муфельная («Технотерм»), печь трубчатая («Carbolite»), сушильный шкаф («Binder»), роторный испаритель, плитка с магнитной мешалкой, формователи потоков («Мета-Хром»).

### 3.2. Синтез УНТ и композитов УНТ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.2.1. Синтез УНТ

Многостенные УНТ синтезировали методом каталитического пиролиза гексана из газовой фазы в присутствии порошкового катализатора Со-Мо/МgО. Катализатор готовили следующим образом: к сухой смеси 200,00 г Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 7,40 г Со(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и 13,68 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, прибавляли 48 мл водного раствора, содержащего 33,20 г глицина и 45,36 г лимонной кислоты. Полученную смесь интенсивно перемешивали до получения вязкой массы тёмно-малинового цвета, помещали в фарфоровую чашку и отжигали при температуре 230°С в течение 5 часов. В результате был получен порошок светло-коричневого цвета. Для удаления органических остатков его дополнительно отжигали в течение 5 часов при температуре 500°С. Полученный катализатор загружали в трубчатый кварцевый реактор диаметром 150 мм и осуществляли синтез УНТ при температуре 750°С на установке, схема которой приведена на рисунке 19. Азот барботировали через промывалку с гексаном со скоростью 300 мл/мин в течение 5 ч, после чего полученный продукт охлаждали в токе азота (300 мл/мин) до 400°С, а затем в атмосфере воздуха до комнатной температуры для очистки от аморфных образований. Для удаления примесей Со-Мо/МgО УНТ кипятили в концентрированной HCl в течение 3 часов, фильтровали и отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН. Для фильтрации и промывания использовали тefлоновую фильтровальную воронку с мембранным фильтром (диаметр пор 0,2 мкм), соединенную с колбой Бунзена, подключённой к вакуумному насосу. Образец «УНТч».



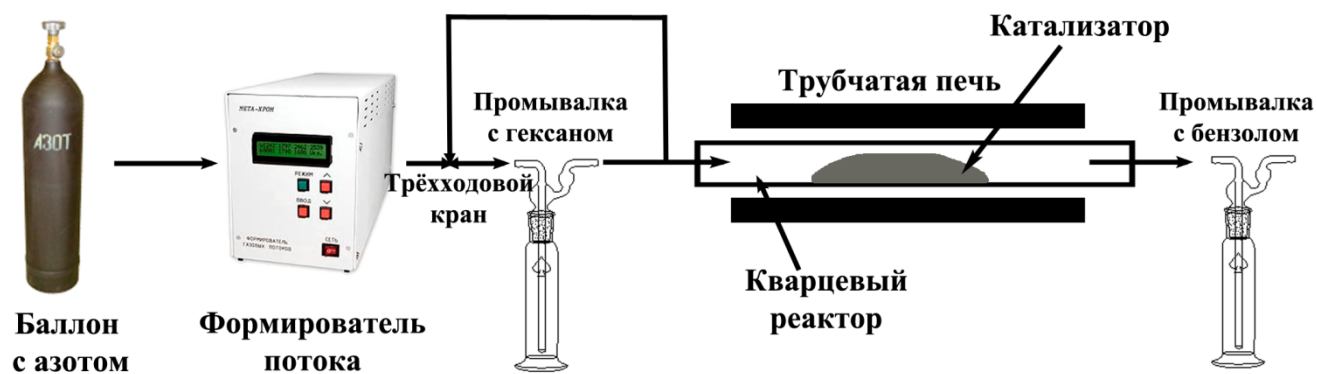


Рисунок 19 – Схема установки для синтеза УНТ

Для синтеза композитов УНТ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовалась методика, описанная в [187]. Навеску 3,78 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  пропитывали раствором 0,77 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в EtOH при тщательном перемешивании и помещали в УЗ-ванну, где растворитель упаривали при  $70^\circ\text{C}$ . После упаривания растворителя образец помещали в нагретую до  $130^\circ\text{C}$  печь и выдерживали 12 часов. Композиты синтезировали на установке, схема которой приведена на рисунке 20. Полученные прекурсоры помещали в кварцевый реактор диаметром 25 мм, нагревали его в трубчатой печи в токе 300 мл/мин азота до  $650^\circ\text{C}$  и пропускали метан со скоростью 300 мл/мин в течение 5 ч [184]. После синтеза полученный продукт охлаждали в токе азота (300 мл/мин) до  $400^\circ\text{C}$ , а затем в атмосфере воздуха до комнатной температуры. Образец «AlУНТ».

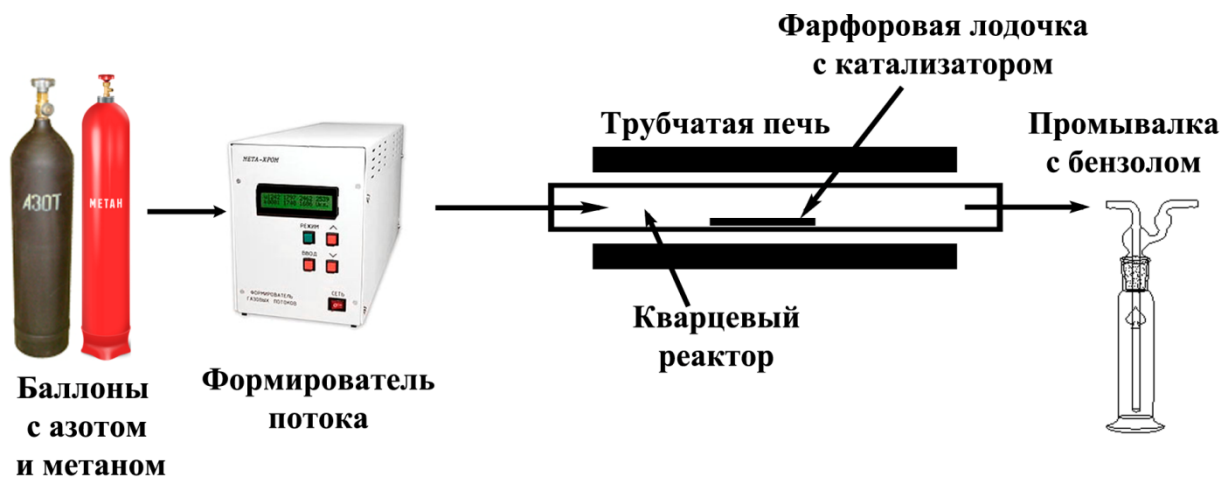


Рисунок 20 – Схема установки для синтеза композита  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -УНТ

### 3.2.2. Окисление УНТ и композита УНТ- $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 3.2.1.1. Окисление УНТ

УНТч подвергали обработке концентрированным раствором азотной кислоты с обратным холодильником и перемешиванием магнитной мешалкой, варьируя соотношение объёма

кислоты к массе УНТ, время и температуру обработки (таблица 5). После этого УНТ фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при 110°C.

Таблица 5 – Условия окисления УНТ

V(HNO <sub>3</sub> ): m(УНТ), мл/г	t, ч	T, °C	Образец
30	6	120	УНТок, УНТ120
20	1	120	УНТ1
	3		УНТ3
	6		УНТ6
	9		УНТ9
	12		УНТ12
	15		УНТ15
30	6	90	УНТ90

#### 3.2.1.2. Окисление композита УНТ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Так как композит УНТ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержал оксидную матрицу, которая может растворяться при обработке в сильных кислотах, в качестве окислителя для УНТ в данном случае была выбрана перекись водорода. Образец AlУНТ массой 2,74 г помещали в круглодонную двугорлую колбу на 500 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой с раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> концентрацией 18,5%. Смесь нагревали при постоянном перемешивании магнитной мешалкой в течение 3 часов, при этом H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> прикапывали по мере прекращения активной видимой реакции. Затем H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> сливали, а оставшуюся смесь тщательно промывали водой на вакуумном фильтре и помещали в сушильный шкаф при температуре 90°C. Образец «AlУНТок».

### 3.3. Синтез кобальтнанесённых катализаторов

Все катализаторы готовились методом пропитки. В качестве носителей использовали образцы УНТч, УНТок, УНТп, AlУНТ, AlУНТок и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Каждый носитель пропитывали раствором Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в EtOH при тщательном перемешивании и помещали в УЗ-ванну, где растворитель упаривали при 70°C. После этого образец помещали в нагретую до 110°C печь и выдерживали 16 часов. Полученные катализаторы обозначали как «xCo/S», где x – массовое содержание кобальта в пересчёте на систему металл–носитель; S – обозначение носителя.

### 3.4. Каталитические испытания

Каталитические испытания проводили в вертикальном проточном кварцевом реакторе диаметром 10 мм, помещенном в трубчатую печь (рисунок 21).

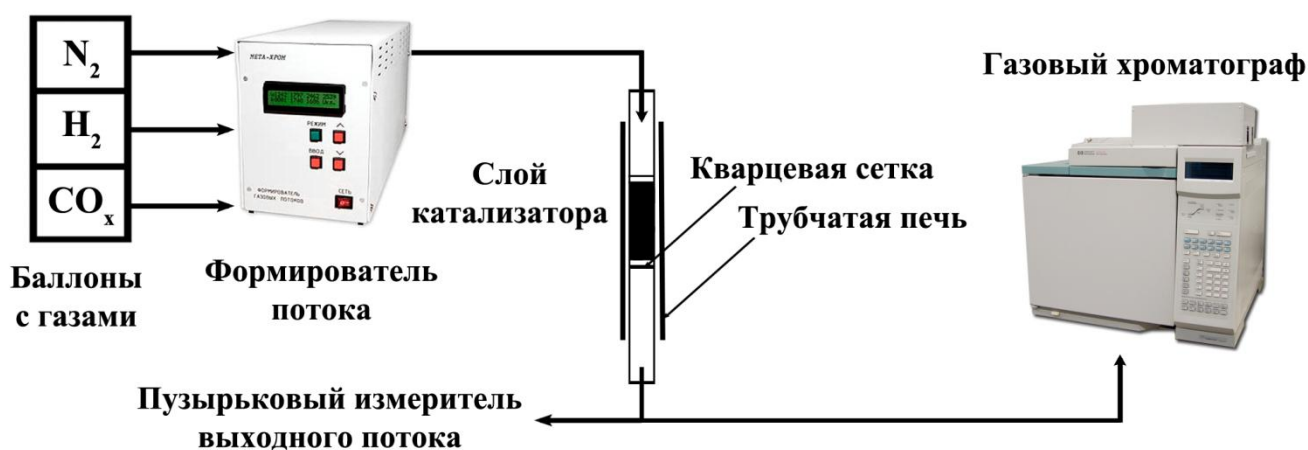


Рисунок 21 – Схема каталитической установки

В случае гидрирования CO (процесс ФТ) катализатор нагревали в токе азота 30 мл/мин до 400°C и подвергали предварительному восстановлению в токе водорода (скорость потока 40-60 мл/мин) в течение 4 ч. Условия проведения процесса ФТ представлены в таблице 6. Соотношение скоростей газов задавали с помощью формирователя газовых потоков фирмы «Мета-Хром» (Россия). Азот использовали в качестве внутреннего стандарта.

Таблица 6 – Условия проведения каталитических испытаний в процессе ФТ

Режим, №	Соотношение потоков H <sub>2</sub> :CO:N <sub>2</sub>	Скорость подачи газовой смеси, л·г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup>	Масса катализатора после отжига в N <sub>2</sub> , г	Время проведения реакции, ч	Поток H <sub>2</sub> при восстановлении, мл/мин
1	1,75:1:0,5	1,7	1,32	40	40
2	2:1:0,5	2,2	1,00	70	60
3	2:1:0,7	1,1	1,69	70	40

Продукты реакции исследовали на газовом хроматографе «Agilent Technologies 6890N». Разделение углеводородов осуществляли на капиллярной колонке DB-Petro, а их анализ – на пламенно-ионизационном детекторе. Разделение CO<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub> проводили в колонке HayeSep с наполнителем порapak R, детектор по теплопроводности. Расчёт конверсии CO (X<sub>CO</sub>), селективности (S) и выхода конденсированной фракции C<sub>5+</sub> (Y<sub>C5+</sub>) проводили по формулам [184]:

$$X_{CO} = (1 - N(CO_{\text{ВЫХ}})/N(CO_{\text{ВХ}})) \cdot 100\%;$$

$$S(CO_2) = N(CO_2)/(N(CO_{\text{ВХ}}) - N(CO_{\text{ВЫХ}})) \cdot 100\%;$$

$$S(CH_4) = N(CH_4)/(N(CO_{\text{ВХ}}) - N(CO_{\text{ВЫХ}})) \cdot 100\%;$$

$$S(C_2-C_4) = N(C_2-C_4) \cdot S(CH_4)/N(CH_4);$$

$$S(C_{5+}) = 100\% - S(CO_2) - S(CH_4) - S(C_2-C_4).$$

$$Y_{C_{5+}} = X_{CO} \cdot S(C_{5+}) / 100.$$

Активность катализаторов определяли по формуле:

$$A = X_{CO} \cdot N(CO_{вх}) / (m_{Co} \cdot t \cdot 100) \cdot 10^5.$$

Значение частоты оборотов реакции (TOF) вычисляли по формуле:

$$TOF = v_{CO} \cdot X_{CO} / N(Co_{пов}),$$

где  $v_{CO}$  – скорость реагирующего CO в молекул/с, а  $N(Co_{пов})$  – число поверхностных атомов кобальта. Последнее определяли, исходя из сферического приближения для частиц кобальта, половина поверхности которых доступна для реагентов.

Гидрирование CO<sub>2</sub> проводили на той же установке. Катализатор нагревали в токе азота 30 мл/мин и восстанавливали водородом (40 мл/мин) в течение 4 ч. Процесс вели при температуре 300°C, соотношение скоростей газов H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:He = 4:1:0,5 и массе катализатора 1,5 г. Конверсию CO<sub>2</sub> ( $X_{CO_2}$ ) и селективность (S) рассчитывали по формулам:

$$X_{CO_2} = (1 - N(CO_{2ввх}) / N(CO_{2вх})) \cdot 100\%;$$

$$S(CH_4) = N(CH_4) / (N(CO_{2вх}) - N(CO_{2ввх})) \cdot 100\%;$$

$$S(CO) = N(CO) / (N(CO_{2вх}) - N(CO_{2ввх})) \cdot 100\%;$$

Для исследования эволюции носителя на разных этапах каталитических испытаний, образец 15Co/УНТ9 отмывали от металла при УЗ обработке в концентрированной HCl, отмывали до нейтрального pH и фильтровали на вакуумном фильтре. Эта же методика применялась для катализатора, подвергнутого отжигу («N2-УНТ»), восстановлению («H2-УНТ»), а также для отработанного образца («ФТ-УНТ»).

## 3.4. Методы исследования

### 3.4.1. Электронная микроскопия

Морфологию и состав образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «JEOL JSM-6390LA», оснащённом приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX). Образец помещали на двухсторонний углеродный проводящий скотч, наклеенный на медно-цинковый столик, после чего вакуумировали в камере прибора. Регистрацию микрофотографий проводили при ускоряющем напряжении 5-25 кВ и рабочей дистанции 8-10 мм; спектры EDX фиксировали при 20 кВ и рабочей дистанции 10 мм.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали микроструктуру образцов. Использовали прибор «JEOL 2100F» с ускоряющим напряжением 200 кВ. Пробы диспергировали в метаноле ультразвуковой обработкой и наносили на медную

сетку. Катализаторы предварительно отжигали в токе азота 30 мл/мин при 400°C, восстанавливали в токе водорода 40 мл/мин также при 400°C в течение 4 ч и пассивировали смесью 2 об. % O<sub>2</sub>/Ar. Отработанные катализаторы также пассивировали кислородно-аргоновой смесью после окончания реакции при комнатной температуре.

Расчёт среднего размера частиц металла и диаметра УНТ проводили в программе Image-Pro Plus. В случае определения среднего размера частиц измеряли не менее 500 частиц для каждого катализатора. Для вычисления среднего диаметра УНТ обрабатывали не менее 100 УНТ.

### 3.4.2. Термический анализ

Термические свойства УНТ исследовали методом дифференциального термического анализа (ДТА) в атмосфере воздуха или аргона с использованием прибора Netzsch STA 409 PC и квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aoelos для определения состава отходящих газов (ДТА-МС). Скорость нагрева составляла 10°C/мин для воздушной атмосферы и 2-50°C/мин для инертной.

В ходе работы установлено, что, несмотря на кислородные ловушки, проведение ДТА образцов УНТ сопровождается частичным окислением углерода при высоких температурах по причине присутствия следов воздуха в камере термоанализатора и не исчезает при регулировке прокладок и фланцев. Для минимизации влияния воздуха на получаемые термограммы и масс-спектры были выбраны следующие условия проведения ДТА в инертной среде: скорость подачи аргона – 8 мл/мин; скорость нагрева - 40°C/мин. Также для полного исключения процесса горения УНТ из термограмм и сигналов МС в инертной среде применена следующая методика проведения анализа и обработки полученной информации: образец окисленных УНТ (УНТ12) нагревали от комнатной температуры до 1200°C, затем охлаждали в камере анализатора и повторяли процедуру, не извлекая образец из прибора. Полученные при повторном нагреве термограммы (ТГ), дифференциальные термограммы (ДТГ) и сигналы МС вычитали из данных первого нагрева. В случае сигналов МС ионные токи приводили на массу образца в соответствующий момент времени, получая зависимость удельного ионного тока от температуры. На рисунке 22а приведены кривые ТГ и ДТГ обоих нагревов, а на рисунке 22б – уточнённые кривые после вычитания и сглаживания.

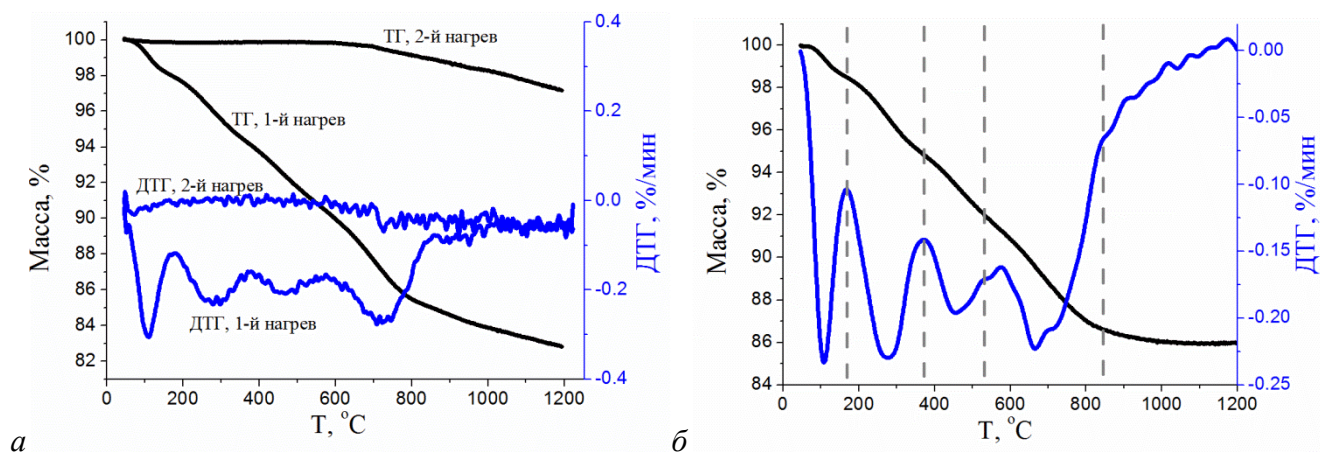


Рисунок 22 – Результаты проведения ДТА: ТГ и ДТГ кривые до (а) и после вычитания и сглаживания (б)

На рисунке 23 представлены приведённые кривые сигнала масс 32 ( $O_2$ ), 28 ( $CO$ ) и 44 ( $CO_2$ ) при разных скоростях нагрева 10 и  $40^\circ C/min$ . Заметно, что после увеличения скорости нагрева поглощение кислорода практически исчезало, при этом сигнал  $CO$  сильно изменялся, что свидетельствует об окислении  $CO$  при низких скоростях нагрева.

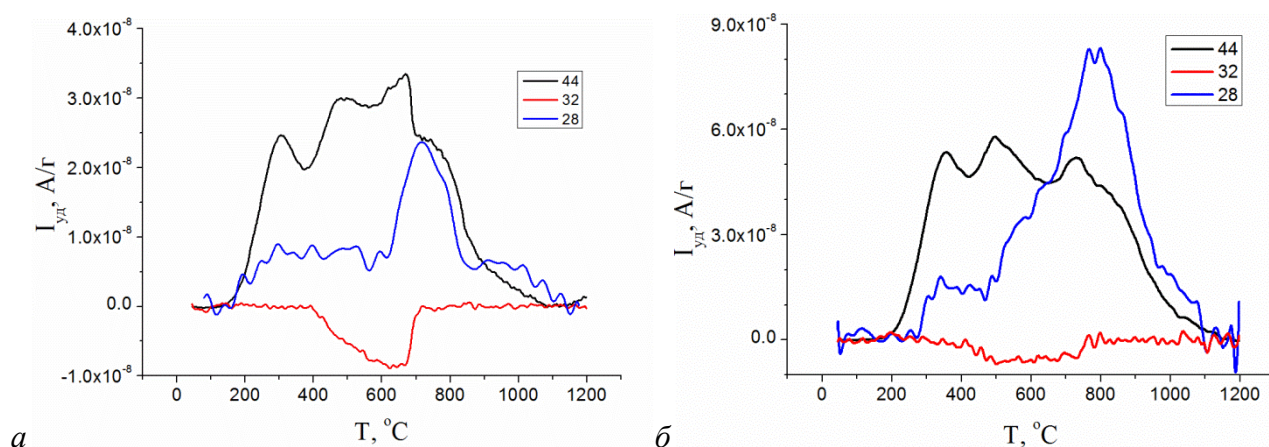


Рисунок 23 – Приведённые МС сигналы масс 28, 32 и 44 при скоростях нагрева 10 (а) и  $40^\circ C/min$  (б)

Так как в процессе термообработки УНТ в инертной среде происходит выделение воды, для более точного определения стадий данного процесса осуществлён дейтерийный обмен: суспензию УНТ12 в  $D_2O$  подвергали УЗ-воздействию в течение 6 ч, а затем сушили на роторном испарителе. На рисунке 24 показаны МС сигналы масс 18 и 19 при скорости нагрева  $40^\circ C/min$ . Сигнал  $HDO$  имеет более сложную форму, чем  $H_2O$ , несмотря на гораздо меньшую интенсивность.

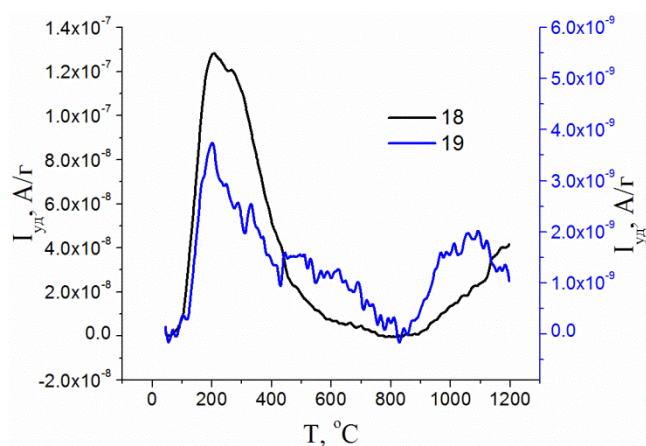


Рисунок 24 – Приведённые сигналы масс 18 ( $H_2O$ ) и 19 ( $HDO$ ) образца УНТ12

На основании данных ТГ и ДТГ (рисунок 22б) образец УНТ12 был подвергнут отжигу при 160, 370, 530 и 840°C в камере термоанализатора. Для этого образец помещали в прибор, нагревали со скоростью 10°C/мин до требуемой температуры и выдерживали в течение 2 ч. Полученные образцы обозначали как «УНТt», где t – температура отжига в °C.

Для характеристики отдельных стадий выделения газов, приведённые МС сигналы 19, 28, 30 и 44 подвергали математическому разложению на компоненты в программе Origin. Как правило, для этого использовалась функция Гаусса, в некоторых случаях применяли ассиметричную бигауссову функцию [188]. Последняя использовалась, в частности, для процесса окисления УНТ примесным воздухом, так как кривая поглощения кислорода имела явную ассиметричную форму (рисунок 23а).

### 3.4.3. Температурно-программированное восстановление

Кривые термопрограммированного восстановления (ТПВ) регистрировали на лабораторной установке, включающей систему подготовки газов, реактор с трубчатой печью и детектор по теплопроводности. Восстановление осуществляли смесью газов 5%  $H_2/Ar$ . Скорость потока составляла 23 мл/мин. Скорость линейного нагрева составляла 12°C/мин. Катализаторы предварительно подвергали термообработке в инертной атмосфере для разложения остаточного нитрата кобальта. Для этого образцы нагревали в токе азота 30 мл/мин до 400°C со скоростью 10°/мин, а затем медленно (3°/мин) охлаждали до комнатной температуры.

### 3.4.4. Низкотемпературная адсорбция азота

Удельную площадь поверхности, средний размер пор и их объём определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе «AUTOSORB-1C/MS/TPR» («Quantachrome»).



Дегазацию вели при температуре 250°C в течение 3 ч. Расчёт параметров осуществляли с использованием моделей БЭТ, ВЖН и DFT.

### 3.4.5. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом порошковом дифрактометре «STADI-P» производства «STOE GmbH», установленном в геометрии Брэгга-Брентано, при использовании  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения с длиной волны  $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ . Средний размер кристаллитов определяли по максимумам при 36.9° для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и при 44.2° для  $\text{Co}^0$ , используя уравнение Шерера:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где  $K$  – коэффициент формы (0,9);  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте;  $\theta$  – угол диффракции. Катализаторы предварительно подвергали термообработке в инертной атмосфере для разложения остаточного нитрата кобальта, для чего образцы нагревали в токе азота 30 мл/мин до 400°C со скоростью 10°/мин, а затем медленно (3°/мин) охлаждали до комнатной температуры.

### 3.4.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) использовали для определения состава поверхности УНТ, а также для исследования содержания и типа поверхностных функциональных групп. Спектры регистрировали на приборе Axis Ultra DLD (Kratos, Великобритания) с использованием монохроматического  $\text{Al K}\alpha$  излучения (1486,6 эВ). Обзорные РФЭС спектры получали при энергии пропускания анализатора равной 160 эВ и шаге 1 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали с энергией пропускания анализатора 20 эВ и шагом 0,05 эВ.

### 3.4.7. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для определения структурных характеристик и дефектности УНТ использовали КР спектроскопию. Спектры регистрировали на приборе LabRam HR800 UV (Horiba Jobin Yvon), снабжённом монохроматором с турелью дифракционных решёток. Регистрацию спектров образцов проводили с использованием дифракционной решётки 2400 штрихов/мм. Время накопления интенсивности спектра составляло 50 мс. В качестве источника возбуждения спектра использовали газовый аргоновый лазер (длина волны 514,5 нм) мощностью ~ 5мВт с водяным охлаждением.



Для исследования структурных изменений, происходящих с УНТ в процессах функционализации и дефункционализации, в настоящей работе проведён математический анализ области колебаний первого порядка – от 800 до 1900  $\text{см}^{-1}$ . Данный участок подвергнут разложению на 5 компонент, имеющих форму Лоренца (Рисунок 25) в программе Origin. Согласно исследованиям [123, 131] такое математическое описание пиков является наиболее корректной для описания КР спектров. Отнесение компонент рассмотрено в главе 2.5.2. Для каждого образца было зафиксировано от четырёх до пяти КР спектров с целью получения достоверных значений всех параметров и расчета стандартных отклонений.

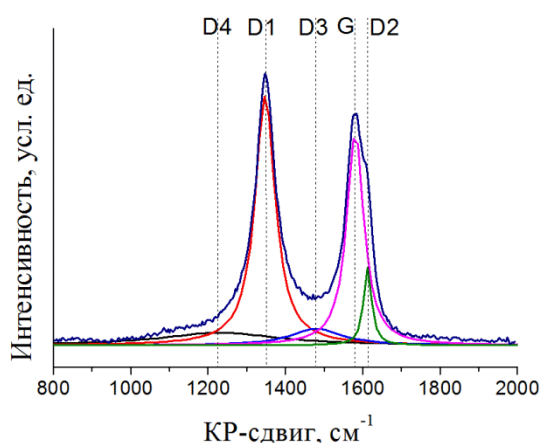


Рисунок 25 – Разложение области 800-1800  $\text{см}^{-1}$  КР-спектра образца УНТ6 на компоненты

### 3.4.8. Магнитометрический метод

Катализаторы в количестве 0.02 г восстанавливали в токе водорода 50 мл/мин при скорости нагрева 8 °/мин до 400°C в измерительной ячейке вибрационного магнитометра и выдерживали при этой температуре до постоянного значения намагниченности. Ячейка вибрационного магнитометра представляет собой проточный кварцевый микрореактор, позволяющий исследовать химические превращения в условиях *in situ* [189]. Постоянное значение намагниченности означает в данном случае окончание процесса восстановления.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Сравнительный анализ каталитических характеристик систем Co/УНТ, Co/УНТ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе ФТ

Для исследования влияния функционализации поверхности и введения оксидной матрицы в УНТ на свойства носителей синтезированы и испытаны следующие материалы: чистые УНТ, окисленные УНТ, композит УНТ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и окисленный композит УНТ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученные образцы сравнивались с традиционным оксидным носителем – чистым Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [184, 190].

#### 4.1.1. Синтез и функционализация носителей катализаторов на основе УНТ

По данным СЭМ, после окисления УНТ уплотнялись, а их внешний диаметр оставался неизменным и составлял 10-30 нм (рисунок 26). Компактизация объясняется образованием водородных связей между функциональными группами и полярностью поверхности УНТок.

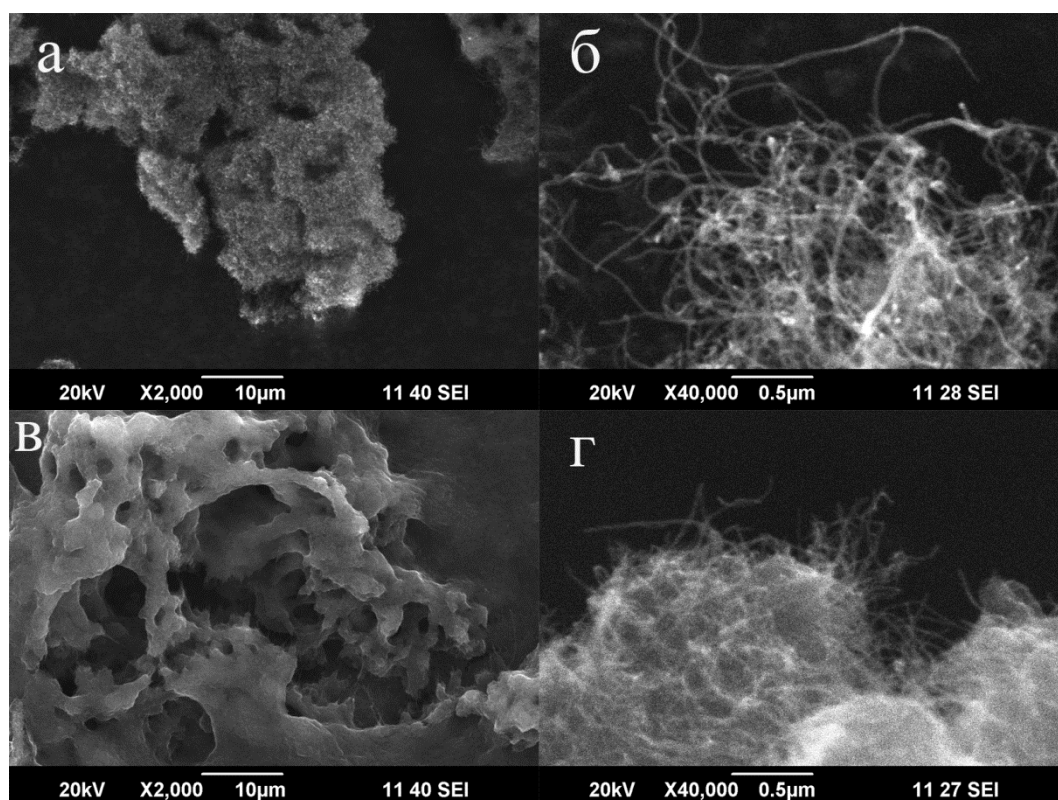


Рисунок 26. Микрофотографии СЭМ УНТч (а, б) и УНТок (в, г)

Композит AlУНТ состоял из глобул оксида алюминия диаметром 40-100 мкм, покрытых слоем УНТ, внешний диаметр которых составлял 10-20 нм (рисунок 27а, б). В окисленном AlУНТок (рисунок 27в, г) оксидная матрица также покрыта УНТ диаметром 10-20 нм, в то же время углеродная оболочка после окисления стала менее объёмной и более плотной, как и в

случае УНТч и УНТок. Оксид алюминия представлял собой гранулы диаметром 40-100 мкм с индивидуальными частицами размером 0,02-1 мкм (рисунок 27е, ж).

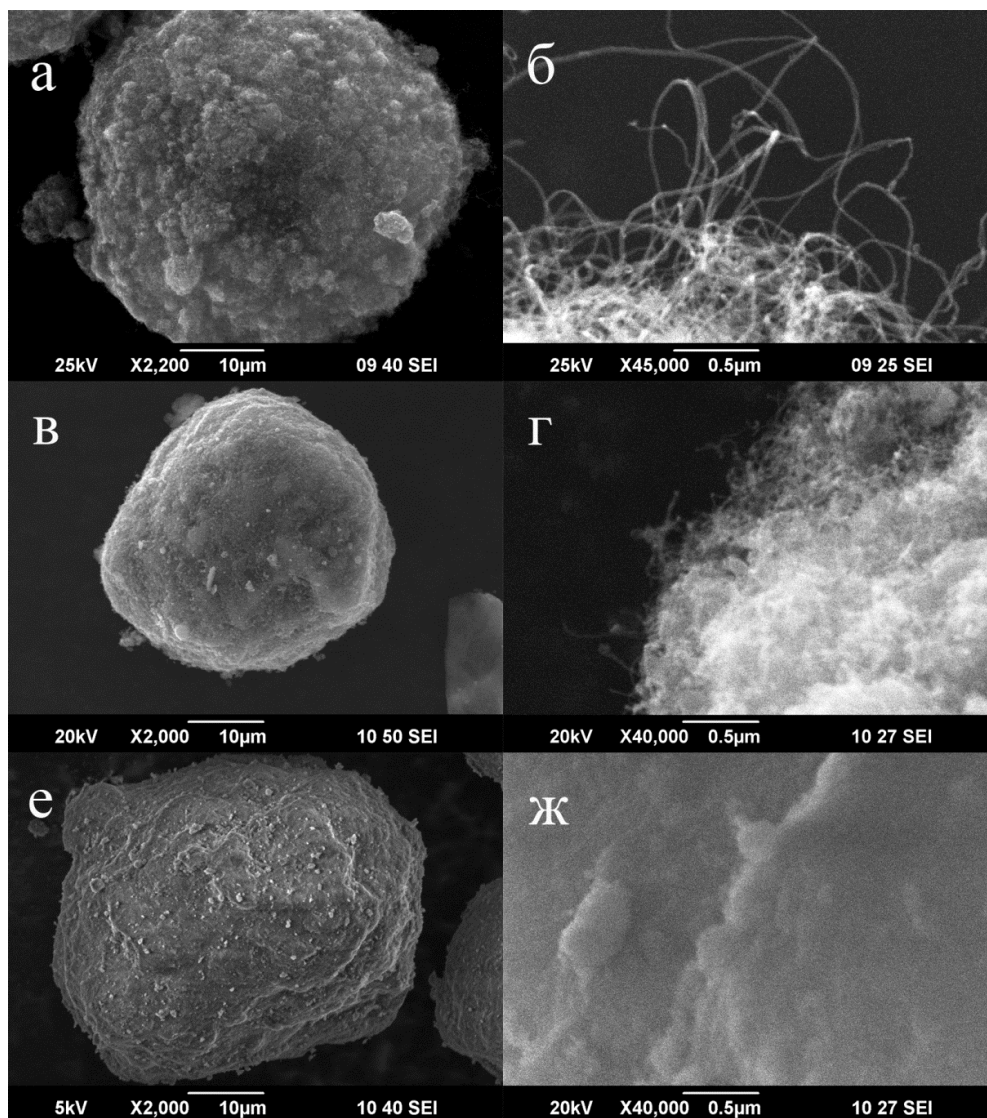


Рисунок 27 – Микрофотографии СЭМ AlУНТ (а, б), AlУНТок (в, г) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Методом ПЭМ показано, что после окисления поверхность УНТ содержит характерные дефекты, как в случае УНТок, так и в случае AlУНТок (рисунок 28). На микрофотографиях УНТч и AlУНТ видна цилиндрическая структура УНТ с преимущественно ровными краями, тогда как для УНТок и AlУНТок характерны многочисленные разрывы внешних стенок и волнистый рельеф поверхности.

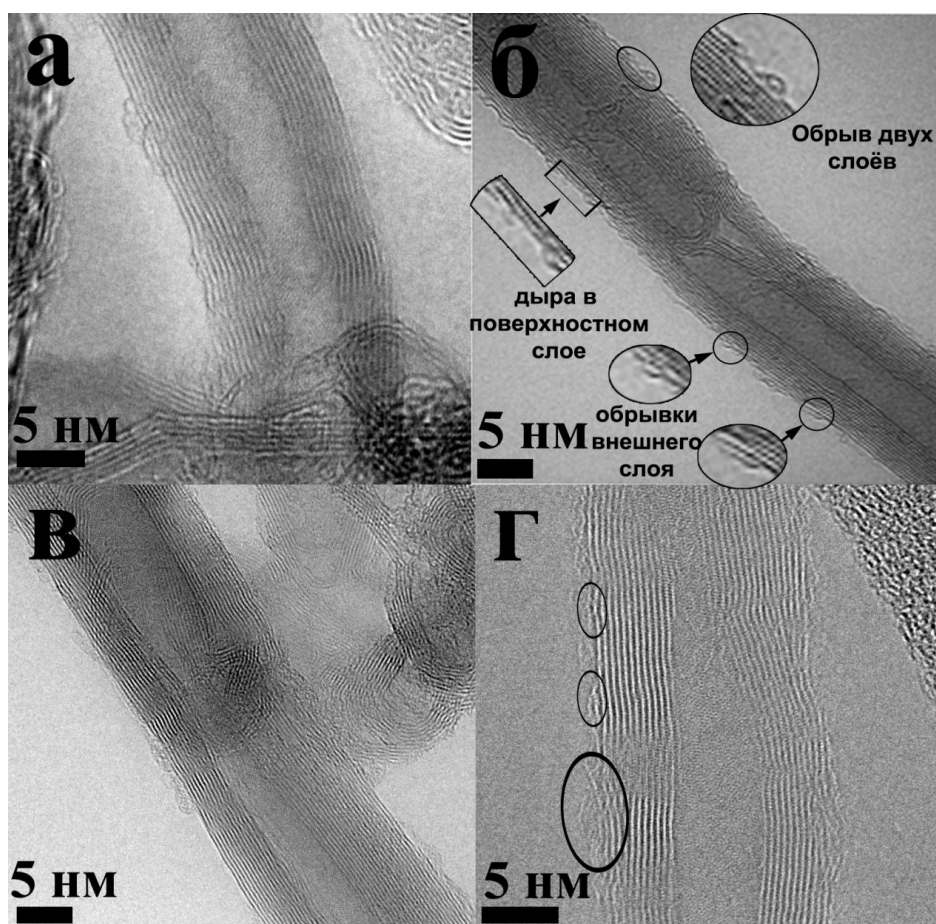


Рисунок 28 – Микрофотографии ПЭМ УНТч (а), УНТок (б), AlУНТ (в) и AlУНТок (г)

Удельная площадь поверхности ( $S_{уд}$ ) всех носителей находилась в диапазоне от 152 до 212  $m^2/g$ , причём наибольшее значение наблюдалось у окисленных УНТ, а наименьшее – у окисленного композита AlУНТок (таблица 7). Средний радиус пор ( $R_{пор}$ ) УНТ снижался при их окислении, при этом увеличивалось количество микропор, а объём мезопор уменьшался (Рисунок 29). В процессе окисления УНТ также возрастали  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$ , в то время как при обработке AlУНТ данные параметры практически не изменялись. Неизменность  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  при окислении композита связана с тем, что большую часть массы образца определяет оксидная матрица, сохраняющаяся в процессе обработки.

Таблица 7. Результаты сорбтометрии носителей

Носитель	$S_{уд}, m^2/g$	$R_{пор}, nm$	$V_{пор}, cm^3/g$
УНТч	192±10	18,8	0,19
УНТок	212±11	1,9	0,82
AlУНТ	156±8	4,9	0,46
AlУНТок	152±8	3,7	0,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	195±10	8,2	0,56

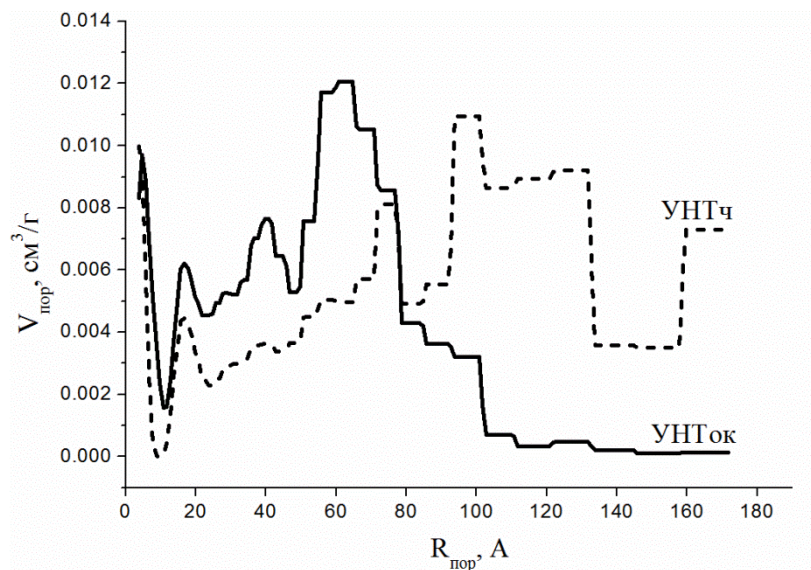


Рисунок 29 – Распределение объема пор по размерам в образцах УНТч и УНТок

По данным ТГА (рисунок 30, таблица 8) содержание углеродной компоненты в композитах составило ~ 12 масс.%. УНТч термически более устойчивы, чем УНТ в составе композита, что является следствием наличия в структуре последнего частиц катализатора роста УНТ, которые выступают также в роли катализатора их горения [191]. Максимум на ДТГ-кривой сгорания УНТ в композитах находился при температуре 490 °С, а в интервале 540-675 °С наблюдался небольшой пик, связанный со сгоранием УНТ, расположенных в удалении от катализатора роста и сильно графитизированного углерода [176].



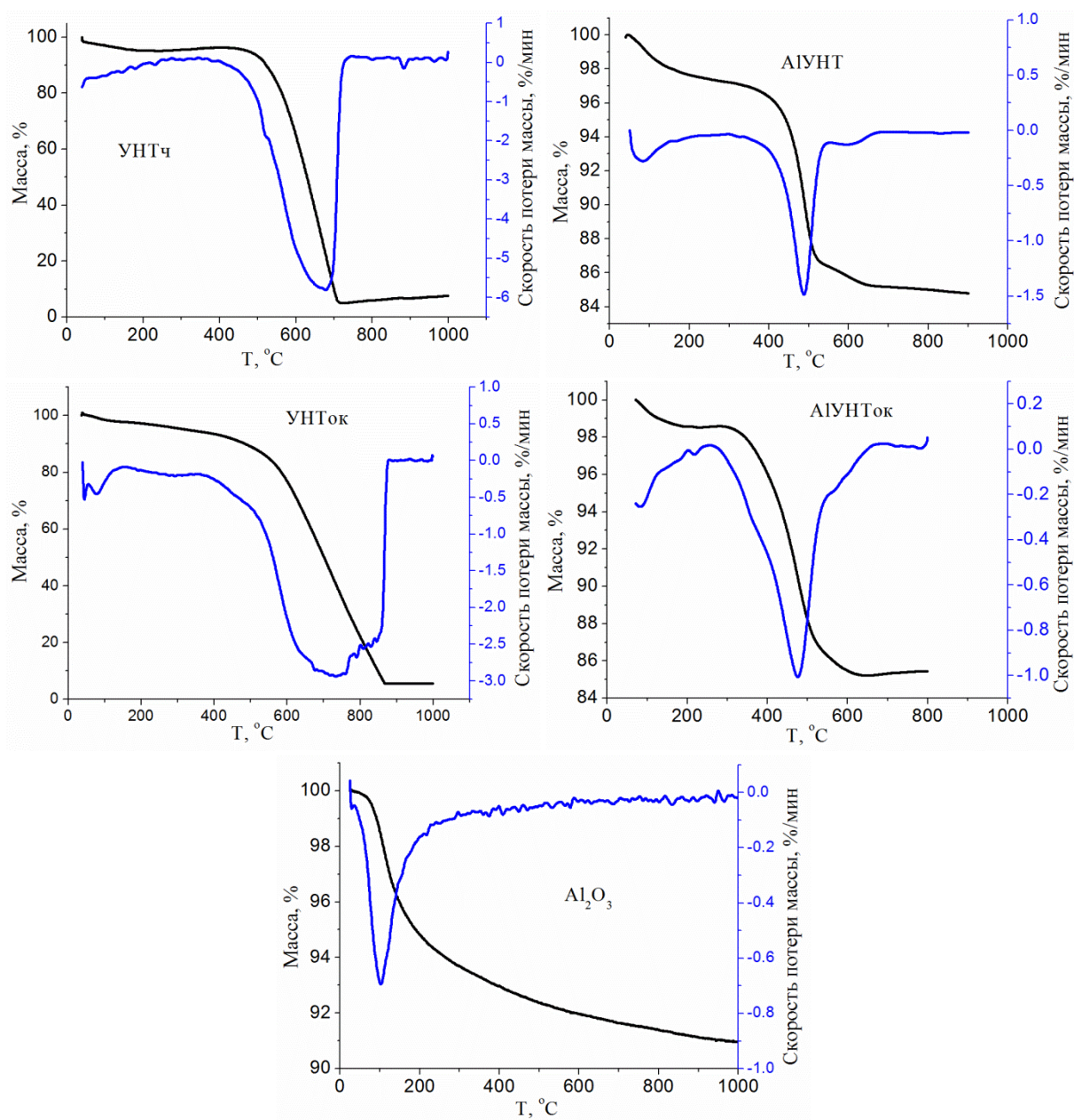


Рисунок 30 – Данные ТГА и ДТГ носителей катализаторов

Таблица 8 – Интерпретация данных ТГА носителей

Образец	Диапазон потери массы, °С	Интерпретация
УНТ	До 200	Десорбция воды
	475-710	Сгорание УНТ
УНТок	Комн-150	Десорбция воды
	150-350	Дефункционализация
	350-525	
	525-865	Сгорание УНТ
AlУНТ	Комн-200	Десорбция воды
	375-550	Сгорание УНТ
	550-675	Сгорание УНТ
AlУНТок	Комн-200	Десорбция воды
	250-375	Дефункционализация
	375-540	Сгорание УНТ
	540-670	Сгорание УНТ
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Комн-400	Десорбция воды

Интервал сгорания окисленных УНТ по сравнению с исходными расширился в сторону высоких температур. Это связано с компактизацией УНТ при обработке азотной кислотой, и, как следствие, затруднением доступа воздуха к углероду, находящемуся внутри агломератов. Также ранее было установлено, что с увеличением количества карбоксильных групп повышается устойчивость УНТ к горению благодаря появлению водородных связей [192]. В образцах УНТок и AlУНТок в диапазоне от 150°С до начала сгорания УНТ появлялись дополнительные пики на кривой ДТГ. Они соответствуют отрыву кислородсодержащих функциональных групп [143].

УНТч, УНТок, AlУНТ и AlУНТок исследованы методом РФЭС (таблица 9). После окисления наблюдалось повышение поверхностного содержания кислорода на 7,7 ат.% у УНТ и на 4,2 ат.% у композитов. Наличие следов молибдена при отсутствии кобальта в образце УНТч можно объяснить низкой растворимостью оксидов молибдена в растворе HCl при очистке УНТ.

Таблица 9 – Состав поверхности образцов по данным РФЭС

Носитель	Содержание элементов, ат.%			
	С	О	Al	Mo
УНТ	99,4	0,5	-	0,1
УНТок	91,8	8,2	-	-
AlУНТ	90,6	5,7	3,7	-
AlУНТок	86,4	9,9	3,7	-

В таблице 10 приведены данные деконволюции спектров C1s образцов. При окислении УНТ на поверхности появляются преимущественно карбоксильные и гидроксильные группы, а так же увеличивается содержание углерода с энергией связи 285.0 эВ. В работах [163, 193] данная компонента приписывается  $sp^3$ -углероду. Вместе с тем, аморфный  $sp^3$ -углерод лабилен к окислению и столь сильное (в 4 раза) увеличение его содержания после длительной обработки УНТ выглядит странным. Авторы работы [194] при исследовании полиэфиров методом РФЭС заключили, что энергия связи ароматических атомов углерода  $C_{Ar}-C(O)$ , смещена по сравнению с обычными  $sp^2$ -гибридизованными атомами и расположена между ними и связями C-O в спектре C1s. Также ранее показано, что в полиимиде энергия ароматического атома углерода, связанного с группой  $-C(O)N$ , смещается на  $\sim 0,5$  эВ в сторону больших энергий [195]. В нашем случае такая интерпретация данной компоненты выглядит предпочтительной, так как фактически определяет атомы углерода, с которыми непосредственно связаны группы  $-C(O)R$  [196]. При окислении наблюдается синхронное увеличение содержания таких атомов углерода и функциональных групп.

Значительных изменений по сравнению с AlУНТ в образце AlУНТок обнаружено не было, что связано с затруднением интерпретации данных из-за уширения пиков и сдвига их в сторону больших энергий, т.к. сильное различие электропроводности УНТ и  $Al_2O_3$  не позволило скомпенсировать возникающий в композитах дифференциальный заряд.

Таблица 10 – Энергии связи компонент спектра C1s, соответствующие им типы связей и доли компонент, ат.%

Носитель	Тип и энергия связи, эВ				
	C=C, 284,4	$C_{Ar}-C(O)$ , 285,0	C-O, 286,4	C=O, 287,2	O=C-O, 288,3–288,7
CNT	98,2	1,1	0	0	0,1
CNТок	85,0	4,4	2,0	0,2	2,6
AlCNT	89,5	0	0,7	0,2	0,2
AlCNТок	84,5	0,6	0,6	0,3	0,4

#### 4.1.2. Характеристики катализаторов Co/УНТ, Co/УНТ- $Al_2O_3$ и Co/ $Al_2O_3$

Кобальтосодержащие катализаторы, нанесённые на УНТч, УНТок, AlУНТ, AlУНТок и  $Al_2O_3$ , синтезировали методом пропитки. Расчётное массовое содержание кобальта во всех случаях составило 15%.

Данные ТПВ приведены на рисунке 31. Образцы (кроме  $15Co/Al_2O_3$  и  $15Co/AlУНТ$ ) предварительно были прокалены на воздухе при 270 °С в течение 3 ч.



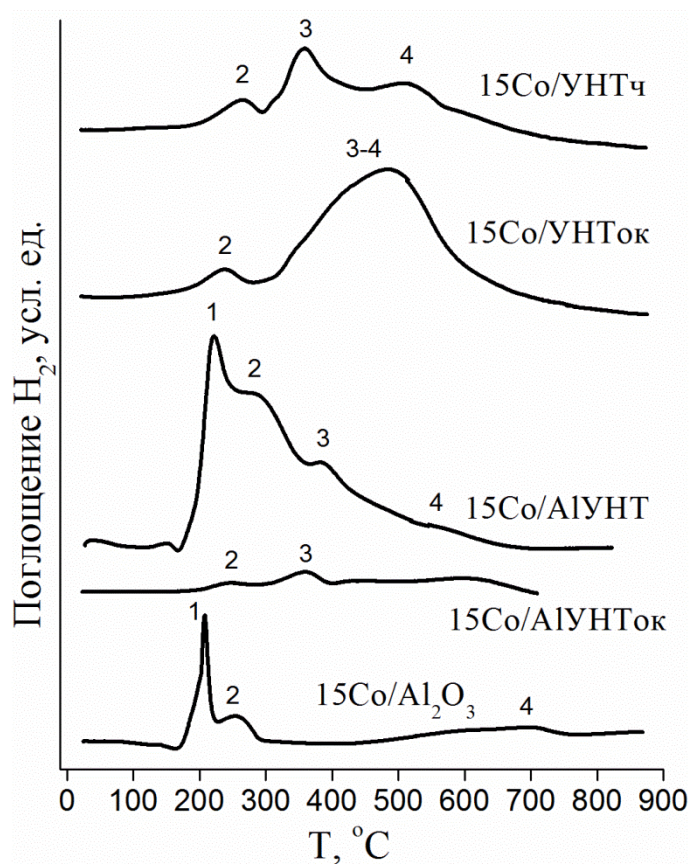


Рисунок 31 – Кривые ТПВ кобальтовых катализаторов

Пики 1 при 207 и 221 °С в случае 15Co/AlУНТ и 15Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относились к восстановительному разложению нитрата кобальта [62, 197]. Данный процесс является сильно экзотермичным, поэтому из-за сильных локальных перегревов возможно образование CoO и Co<sup>0</sup> [184], а также сложных оксидов кобальта и алюминия в случае 15Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кривая ТПВ катализатора 15Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по внешнему виду и положению пиков схожа с данными ТПВ нитрата кобальта [62], но с дополнительным пиком при 450-750 °С, соответствующим восстановлению шпинелей. В случае катализатора 15Co/AlУНТ на кривой ТПВ присутствовал пик при 366 °С, относящийся к переходу CoO→Co<sup>0</sup> [198, 199]. Этот пик и отсутствие поглощения водорода при высоких температурах по сравнению с 15Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> демонстрирует эффект наличия покрытия из УНТ, присутствие которых препятствует образованию сложных оксидов. Пик 4 на кривой 15Co/AlУНТ и других углеродсодержащих катализаторов относится к газификации УНТ [78].

Пик 2, возникающий при 231-271 °С на всех образцах, соответствует образованию CoO из Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [57, 199], а пик 3 – восстановлению CoO в Co<sup>0</sup>. Идентичность положений пика 3 для 15Co/УНТч и 15Co/AlУНТ может быть объяснена схожей природой их поверхности (неокисленные УНТ и в том, и в другом случае), несмотря на разные условия синтеза УНТ.

Кривая ТПВ катализатора 15Co/AlУНТок обладала низкой интенсивностью, что могло быть связано с недоступностью частиц оксида кобальта для водорода. Причиной для

затруднения доступа может являться крайне малый размер частиц, а также их инкапсулирование в поры и каналы УНТ.

При анализе  $^{15}\text{Co}/\text{УНТок}$  наблюдалось слияние пиков 3 и 4, вызванное уширением диапазона восстановления  $\text{CoO}$  в сторону высоких температур. Кастнер с коллегами [82] исследовали кобальтовые катализаторы, нанесённые на оксиды кремния с различным распределением пор по размерам. Было установлено, что малый размер пор носителя затрудняет удаление воды, повышая её концентрацию на поверхности в катализаторе, что ингибирует процесс  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ . Образец УНТок обладал наименьшим средним радиусом пор среди всех носителей (таблица 7), что, по-видимому, и явилось причиной уширения пика 3 и слияния его с пиком 4. Образование воды при восстановлении оксидов кобальта протекает по схеме, приведённой на рисунке 7. Из одной молекулы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на первом этапе образуется 1, а на втором – 3 молекулы воды. Именно поэтому эффект ингибирования сильнее проявляется на стадии восстановления  $\text{CoO}$  в металл.

На рисунке 32 приведены микрофотографии ПЭМ восстановленных катализаторов и гистограммы распределения частиц кобальта по размеру. При окислении поверхности углеродных носителей размер частиц резко снижался, а ширина распределения диаметров уменьшалась. Это связано со стабилизацией частиц кобальта кислородсодержащими поверхностными группами [77, 200]. Размер частиц катализатора  $^{15}\text{Co}/\text{УНТч}$  варьировался в диапазоне до 30 нм при среднем значении в 8,5 нм (рисунок 32а-в), в то время как в случае  $^{15}\text{Co}/\text{УНТок}$  диаметр не превышал 12 нм при среднем значении в 4,4 нм (рисунок 32г-е). Стоит отметить, что размер частиц в катализаторе  $^{15}\text{Co}/\text{AlУНТ}$  (рисунок 32ж-и) был больше, чем в  $^{15}\text{Co}/\text{УНТч}$ , благодаря более высокой объёмной концентрации кобальта и меньшей  $S_{\text{уд}}$  AlУНТ.

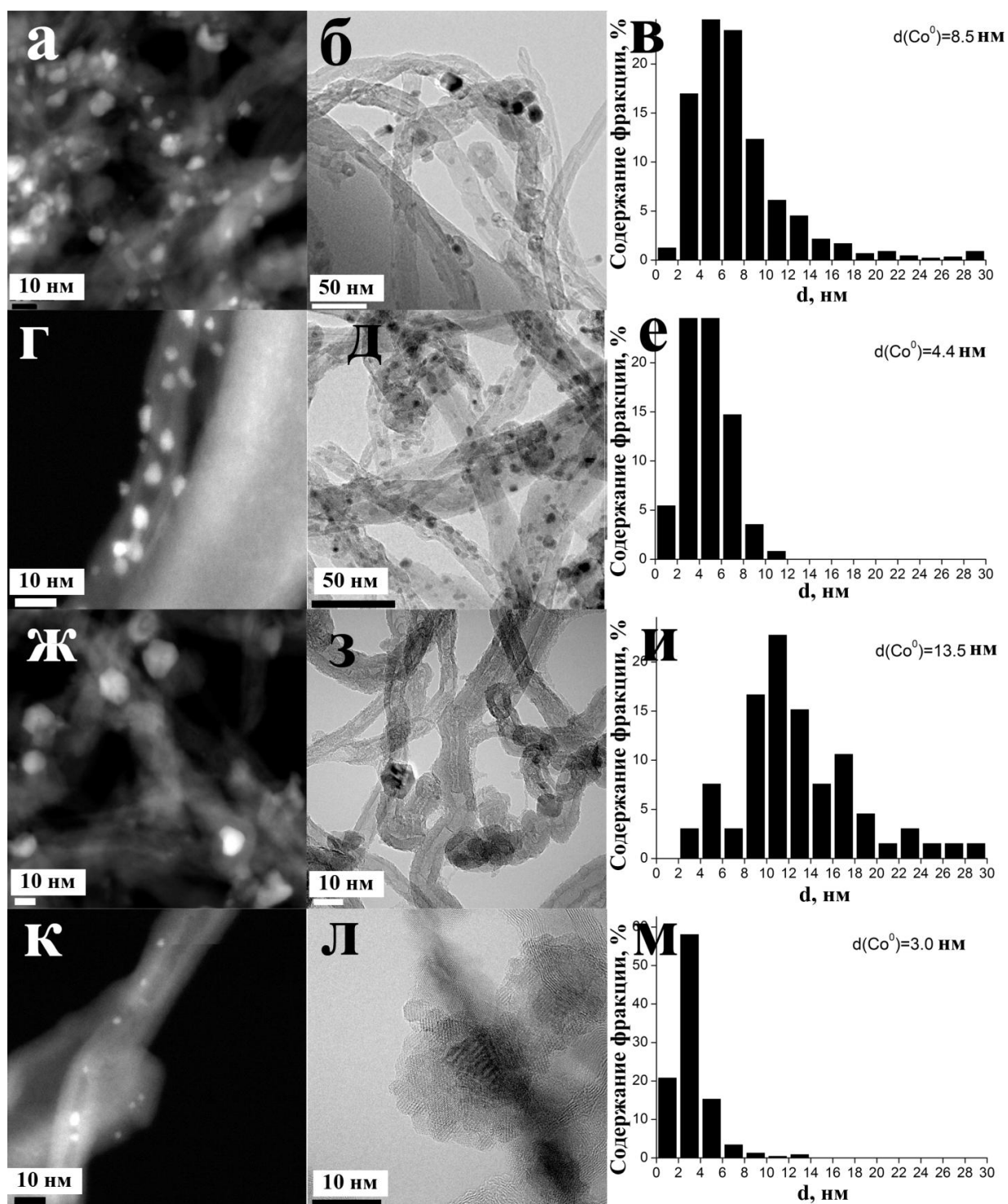


Рисунок 32 – Микрофотографии ПЭМ катализаторов  $15\text{Co}/\text{УНТч}$  (а-в),  $15\text{Co}/\text{УНТок}$  (г-е),  $15\text{Co}/\text{AlУНТ}$  (ж-и),  $15\text{Co}/\text{AlУНТок}$  (к-м)

В  $15\text{Co}/\text{AlУНТок}$ , наряду с отдельными наночастицами  $\text{Co}$  (рисунок 32к), обнаружены также агломераты до 100 нм (рисунок 32л), состоящие из отдельных частиц размером  $\sim 3$  нм. В  $15\text{Co}/\text{УНТок}$  не было найдено подобных агломератов. Вероятно, это связано с тем, что стабильность металлических частиц на функционализированном углеродном носителе определяется не только общим содержанием поверхностного кислорода, но и характером функциональных групп, а также наличием структурных дефектов. При окислении УНТ

перекисью водорода преимущественно образуются гидроксильные или карбонильные группы [178, 182], а обработка азотной кислотой приводит к образованию карбоксильных групп и поверхностных дефектов в УНТ [183, 201], что препятствует спеканию частиц металла. Частицы кобальта находились на внешней поверхности УНТ в случае катализаторов 15Co/УНТч и 15Co/AlУНТ, а в 15Co/УНТок и 15Co/AlУНТок – как снаружи, так и внутри каналов из-за частичного раскрытия последних в ходе окисления.

При исследовании AlУНТ методом ПЭМ установлено, что поверхность  $Al_2O_3$  покрыта УНТ и углеродной оболочкой, образующейся при пиролизе метана (рисунок 33). Она экранирует  $Al_2O_3$  от дальнейшего взаимодействия с Co при приготовлении катализатора. Таким образом, металл полностью локализован на углеродной поверхности в случае композитных систем [184].

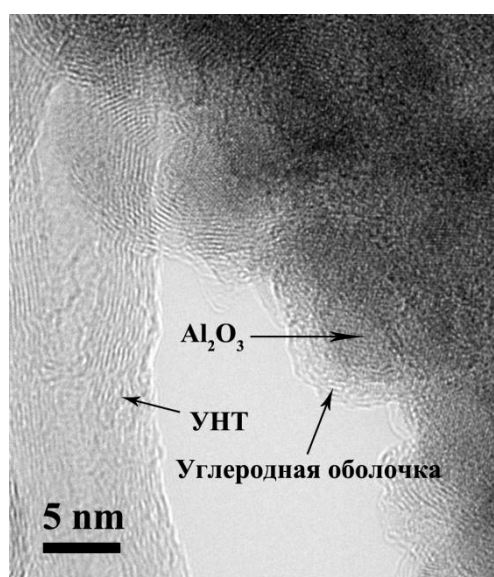


Рисунок 33 – Микрофотография ПЭМ носителя AlУНТ

При исследовании катализатора 15Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом ПЭМ возникли трудности с распознаванием отдельных частиц Co (рисунок 34а, б), поэтому для определения его местоположения использовали метод EDX. Установлено, что в местах локализации Co присутствуют также Al и O (рисунок 34б, в). Поскольку параметры кристаллической решётки для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> чрезвычайно близки, а максимумы сильно уширены ввиду малого размера ОКР, представляется невозможным разделить данные фазы по результатам метода РФА. Вместе с тем, полученные данные EDX вкупе с высокотемпературным пиком на кривой ТПВ могут являться косвенным доказательством образования комплексных оксидов шпинельного типа. По данным ПЭМ и EDX можно лишь оценить размер частиц кобальтсодержащей фазы – около 10-15 нм.

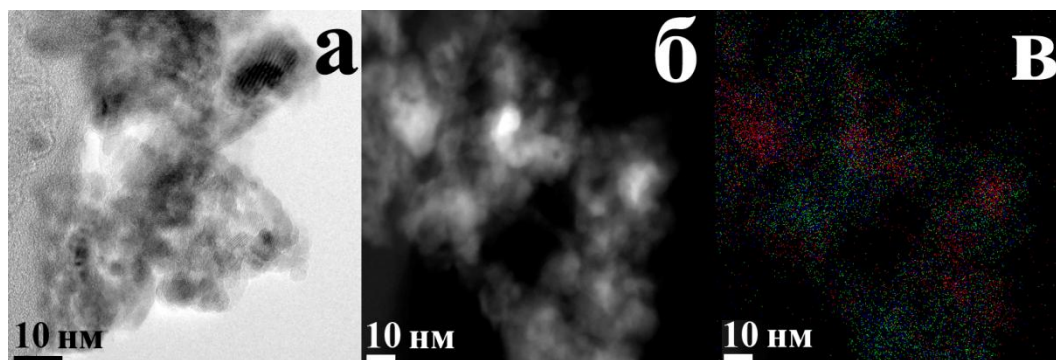


Рисунок 34 – Результаты ПЭМ для катализатора  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : светлопольная (а) и темнопольная (б) микрофотографии и карта EDX (в), относящаяся к области (б). Красным выделены сигналы от кобальта, зелёным – от алюминия, а синим – от кислорода.

На дифрактограмме восстановленного и пассивированного образца  $15\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствуют максимумы, соответствующие  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$  (рисунок 35). Средний размер кристаллитов  $\text{CoO}$ , определённый по формуле Шерера, оказался равным  $\sim 5,7$  нм. Заниженное значение по сравнению с данными ПЭМ объясняется наличием агломератов частиц и трудностью определения размеров  $\text{Co}$ -содержащей фазы по микрофотографиям.

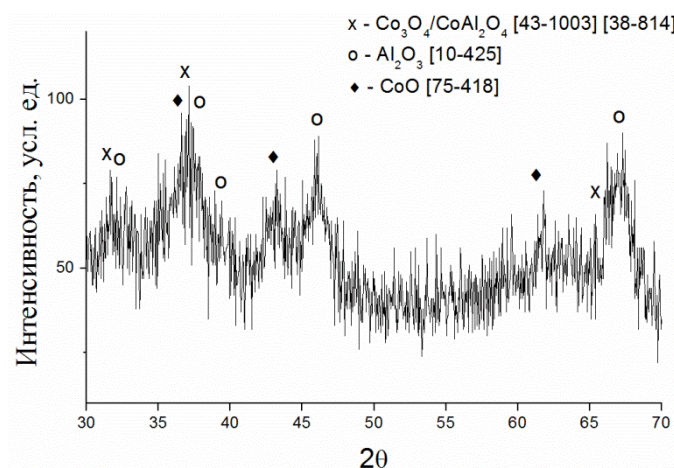


Рисунок 35 – Рентгенограмма восстановленного и пассивированного катализатора  $15\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 4.1.3. Гидрирование $\text{CO}$ в присутствии катализаторов $\text{Co}/\text{УНТ}$ , $\text{Co}/\text{УНТ}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Катализаторы  $15\text{Co}/\text{УНТч}$ ,  $15\text{Co}/\text{УНТок}$ ,  $15\text{Co}/\text{AlУНТ}$ ,  $15\text{Co}/\text{AlУНТок}$  и  $15\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  исследованы в процессе гидрирования  $\text{CO}$  (процесс ФТ). Конверсия  $\text{CO}$   $X_{\text{CO}}$  и селективность по метану  $S(\text{CH}_4)$  возрастали при увеличении температуры (таблица 11). Подобная зависимость также зафиксирована в работе [149]. Наибольшее увеличение  $X_{\text{CO}}$  наблюдалось в диапазоне  $205\text{--}220^\circ\text{C}$  для образцов  $15\text{Co}/\text{УНТок}$  и  $15\text{Co}/\text{AlУНТок}$ . Вероятно, диффузия реагентов к поверхности катализатора являлась причиной такой закономерности: именно  $\text{AlУНТок}$  и

УНТок обладают наименьшим размером пор, что затрудняет движение реагентов к металлу. Более того, в окисленных носителях кобальт частично инкапсулирован в каналы УНТ, что также создаёт диффузионный барьер, преодолимый при росте температуры реакционной среды.

Таблица 11 – Конверсия CO и селективность катализаторов гидрирования CO при 190, 205 и 220 °C, P = 1 атм, GHSV = 1700 мл/(г<sub>кат</sub>·ч), H<sub>2</sub>:CO = 1,75:1

Катализатор	T, °C	X <sub>CO</sub> , %	A, 10 <sup>-5</sup> моль CO/(г <sub>Co</sub> ·с)	Селективность, %			
				S(CO <sub>2</sub> )	S(CH <sub>4</sub> )	S(C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	S(C <sub>5+</sub> )
15Co/УНТч	190	3,0	0,13	6	9	8	77
	205	4,6	0,21	6	18	14	62
	220	8,9	0,40	5	25	15	55
15Co/УНТок	190	8,3	0,37	6	6	4	84
	205	10,3	0,46	9	16	10	65
	220	18,3	0,82	8	28	13	51
15Co/AlУНТ	190	10,5	0,47	5	19	12	64
	205	14,7	0,66	5	23	13	59
	220	19,6	0,88	5	33	14	48
15Co/AlУНТок	190	4,2	0,19	6	25	36	33
	205	7,1	0,32	8	37	30	25
	220	17,8	0,80	8	50	27	15
15Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190	6,7	0,30	3	15	10	72
	205	9,4	0,42	4	20	16	60
	220	12,3	0,55	4	27	21	48

X<sub>CO</sub> уменьшалась в ряду 15Co/AlУНТ > 15Co/УНТок > 15Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 15Co/AlУНТок > 15Co/УНТч, а S(C<sub>5+</sub>) – в ряду 15Co/УНТок > 15Co/УНТч > 15Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 15Co/AlУНТ > 15Co/AlУНТок [184]. Наибольшие значения S(CO<sub>2</sub>) наблюдались на 15Co/УНТок и 15Co/AlУНТок. На активность и селективность кобальтовых катализаторов влияет ряд факторов: размер частиц металла/дисперсность, степень взаимодействия металла с носителем

(способность к восстановлению), пористость и химический состав поверхности последнего. Также необходимо учитывать объёмную концентрацию кобальта из-за сильного различия насыпной плотности носителей, которая уменьшается в ряду  $Al_2O_3 > AlУНТ \approx AlУНТок > УНТок \gg Co/УНТч$ .

Среди исследуемых в данной главе катализаторов не наблюдалось заметной корреляции между размером частиц и каталитическими характеристиками: самые активные катализаторы  $15Co/AlУНТ$  и  $15Co/УНТок$  содержали частицы размером 13,5 и 4,4 нм соответственно, а  $15Co/УНТч$  со средним размером 8,5 нм продемонстрировал наименьшую активность. Фу с коллегами исследовали углеродные носители УНТ, АУ и мезопористый углеродный темплат и показали, что конверсия СО и селективность кобальтовых катализаторов сильно различались, несмотря на почти одинаковый средний размер частиц (~5 нм) [57]. Вместе с тем, низкие активность и селективность катализатора  $15Co/AlУНТок$  связаны с малым размером частиц кобальта (< 3 нм) наряду с наличием крупных агломератов металла и его низкой степенью восстановления. Диаметр частиц 4-8 нм является оптимальным для достижения наилучших значений характеристик катализаторов, нанесённых на окисленные УНТ [59, 63, 80], что объясняет высокие  $X_{CO}$  и  $S(C_{5+})$  для образца  $Co/УНТок$  со средним размером частиц 4,4 нм.

Кроме увеличения дисперсии кобальта после окисления носителя, при сравнении катализаторов  $15Co/УНТч$  и  $15Co/УНТок$  стоит отметить другую важную роль процесса функционализации УНТ – увеличение их насыпной плотности. Как уже сказано выше, низкие значения этого параметра являются одной из главных проблем неокисленных УНТ. К примеру, 2 г  $Co/УНТч$  занимают примерно 10-15 мл объёма, тогда как  $Co/УНТок$  – всего 3-4 мл. С учётом понижения размера частиц кобальта, его объёмная концентрация и покрытие поверхности УНТ сильно возрастают в случае катализатора  $15Co/УНТок$  по сравнению с  $15Co/УНТч$ . В нашем случае мы повышали насыпную плотность УНТ двумя методами: окислением ( $УНТок$ ) и введением оксидной компоненты ( $AlУНТ$ ). Катализаторы, нанесённые на эти носители, продемонстрировали наилучшую конверсию и выход фракции  $C_{5+}$  ( $Y_{C_{5+}}$ ) (рисунок 36). Таким образом, можно заключить, что увеличение объёмной концентрации кобальта является важным фактором, в особенности для углеродных носителей, потому что обеспечивает быструю диффузию реагентов к металлу, что также отмечено в [151]. В случае  $15Co/AlУНТ$  это могло привести к локальному перегреву и повышению  $S(CH_4)$ . Высокая объёмная концентрация кобальта привела к увеличению размера его частиц в  $15Co/AlУНТ$  по сравнению с  $15Co/УНТч$  от 8,5 до 13,5 нм, что по данным [202] способствует лучшей диссоциации молекул СО. В то же время, образец  $15Co/AlУНТок$ , несмотря на высокую насыпную плотность, проявил низкие активность и селективность. По-видимому,



определяющую роль здесь играли малый размер частиц и низкая степень восстановления этого катализатора [184].

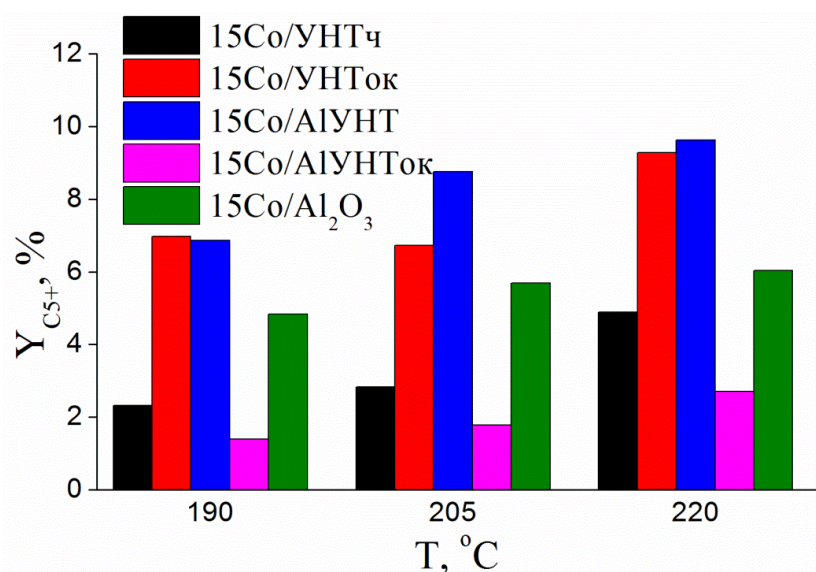


Рисунок 36 – Выходы фракции  $C_{5+}$  в процессе гидрирования СО

Наивысший выход фракции  $C_{5+}$  был зафиксирован в присутствии катализаторов 15Co/AlУНТ и 15Co/УНТок. Оба этих образца показали более высокий  $Y_{C_{5+}}$ , чем 15Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По-видимому, это объясняется лучшей способностью к восстановлению оксидов кобальта, нанесённых на данные углеродные носители (рисунок 31) [184]. Немаловажным фактором в увеличении выхода фракции  $C_{5+}$  в случае использования углеродных носителей по сравнению с оксидным может являться более высокая теплопроводность углеродных материалов. Преимущество в теплопроводности гибридных систем над оксидными носителями отмечено в патентах [155, 156]. В [156] конверсия СО и выход фракции  $C_{5+}$  на композитных УНТ-оксидных системах также значительно превышали образцы сравнения, что согласуется с нашими результатами.

Локализация частиц кобальта (внутри или снаружи канала) является ещё одним фактором, влияющим на каталитические свойства системы Co/УНТ. Ранее сообщалось, что внутриканальный кобальт способствует более высокой селективности  $S(C_{5+})$  при чуть меньшей  $X_{CO}$  по сравнению с внешнеканальным металлом [203]. В то же время, по данным [204],  $S(C_{5+})$  была близка в обоих случаях. Данные из таблицы 11 не выявляют зависимости активности и селективности от локализации кобальта: катализаторы с внутриканальным кобальтом 15Co/УНТок и 15Co/AlУНТок показали противоположные характеристики, как и в случае внешнеканального кобальта на неокисленных УНТ.

Имеющиеся в литературе данные о селективности к CO<sub>2</sub> достаточно противоречивы. Образование CO<sub>2</sub> в процессе ФТ происходит через побочные реакции (3) (КВГ) и (4) (ДП). Тавасоли с соотрудниками объясняли увеличение выхода CO<sub>2</sub> повышением скорости процесса



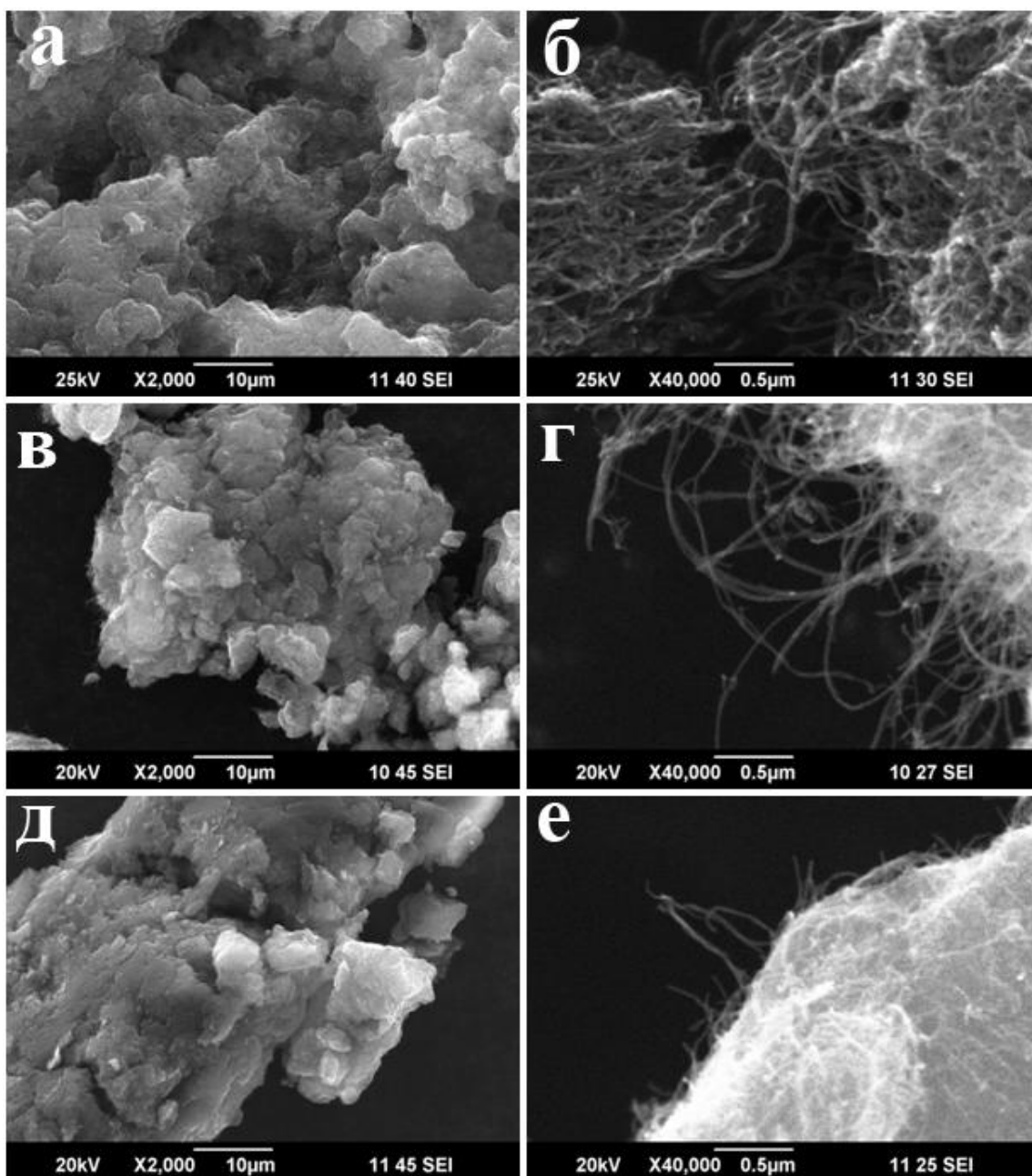
ФТ [96], т.к. это приводит к росту концентрации воды в реакционной смеси и способствует реакции КВГ. Напротив, в работе [63] было обнаружено, что  $S(\text{CO}_2)$  выше при низких конверсиях  $\text{CO}$ , а корреляции  $S(\text{CO}_2)$  с размером частиц не прослеживалось. В настоящей работе зависимости  $S(\text{CO}_2)$  от конверсии не обнаружено. Максимальные значения данная величина принимала на катализаторах с наименьшим размером частиц. В условиях проведения реакции и  $\text{Co}$ , и дефекты на поверхности носителей могут выступать в роли активных центров процесса ДП [205]. Также нельзя исключать процесс (3) КВГ, которому способствует инкапсулированный в полости УНТ  $\text{Co}$  [54]: воде, образующейся в процессе ФТ, сложно покинуть реакционную среду в случае катализа на инкапсулированных частицах  $\text{Co}$ , что увеличивает скорость реакции (3) КВГ.

## **4.2. Функционализация УНТ**

Как показано выше, окисление поверхности УНТ влияет на свойства нанесённых катализаторов, поэтому в этом разделе подробно исследован процесс функционализации и его влияние на структуру и физико-химические свойства УНТ [206-208].

### **4.2.1. Кинетика функционализации УНТ**

Образцы УНТ<sub>ч</sub> и УНТ<sub>п</sub> исследованы методом СЭМ (рисунок 37). Диаметр УНТ практически не менялся в процессе окисления и составлял от 10 до 30 нм. При этом агломераты с увеличением продолжительности обработки становились всё более плотными, а их края сглаживались. Исходные УНТ легко различимы между собой в массиве, тогда как в сильно окисленных образцах можно выделить лишь отдельные, выступающие УНТ. Данные эффекты обусловлены функционализацией поверхности УНТ кислородсодержащими группами, способствующими образованию водородных связей, а также полярностью этих групп.



*Рисунок 37 – Микрофотографии СЭМ УНТч (а,б), УНТ1 (в,г) и УНТ15(д,е)*

Методом ПЭМ показано, что окисление УНТ разрушает структуру поверхностных слоёв (рисунок 38а, б), и в конечном итоге приводит к сильной деструкции первоначальной структуры материала (рисунок 38в). Это явление типично для окисления в азотной кислоте как УНТ, так и азот-замещённых УНТ [79, 176, 177, 186, 193]. В то же время, в каждом образце присутствовали как сохранившие исходную структуру, так и дефектные УНТ, но в случае УНТч большинство трубок имели чётко различимую структуру, а в образце УНТ15 они были преимущественно разрушены.

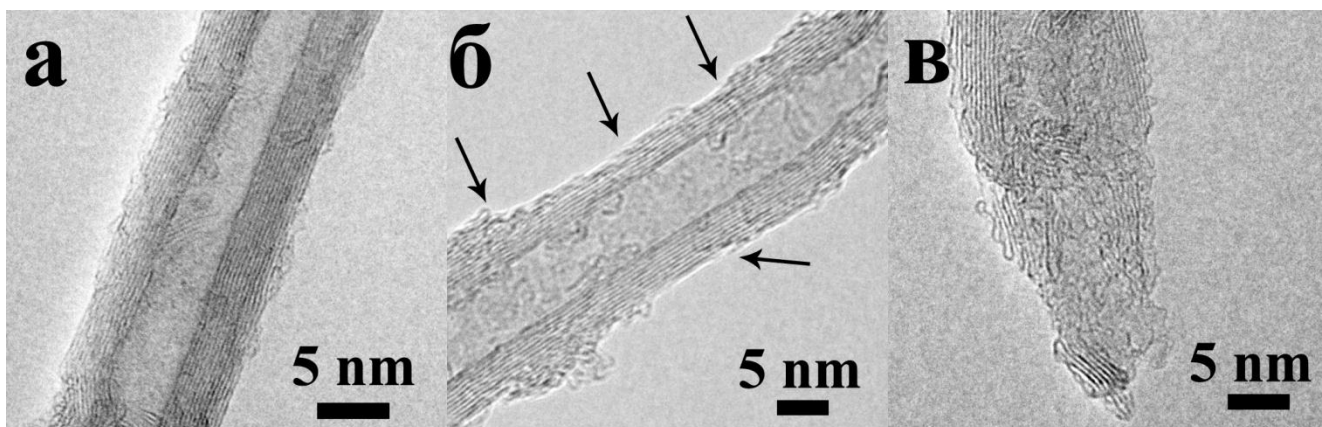


Рисунок 38 – Микрофотографии ПЭМ образцов: УНТ<sub>ч</sub> (а), УНТ<sub>б</sub> (б) и УНТ<sub>15</sub> (в)

Изменения текстурных характеристик УНТ в процессе окисления представлены на рисунке 39.  $S_{уд}$  принимало максимальное значение после 9 ч обработки, а затем снижалось. Данный спад, по-видимому, вызван разрушением структуры УНТ. Подобную зависимость также получали в [79] при исследовании окисления N-УНТ (см. главу 2.6.3). Вместе с тем, в [79] максимум площади достигался уже при 2 ч окисления, тогда как в нашем случае для этого потребовалось намного большее время. Скорее всего, такое различие обусловлено бамбуковой структурой N-УНТ, трансформацию которой в цилиндрическую в начале окисления ведёт к резкому повышению  $S_{уд}$ . Ещё одной причиной разницы во времени достижения максимальной площади поверхности может быть более высокая дефектность N-УНТ. Скачок объёма пор на первом часу обработки, вероятно, вызван частичным открытием каналов, а также удалением остаточных количеств катализатора роста УНТ. Дальнейшее снижение  $V_{пор}$  объясняется компактизацией УНТ (рисунок 37) и блокировке части пор. Подобное изменение  $V_{пор}$  также зафиксировано в работе [176].

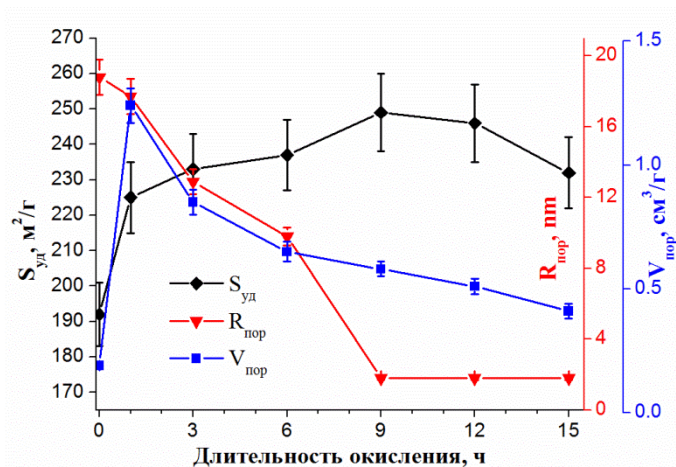


Рисунок 39 – Данные сорбтометрии УНТ<sub>ч</sub> и УНТ<sub>п</sub> в зависимости от времени окисления

Спектры КР исходных и окисленных УНТ приведены на рисунке 40а. Соотношение линий D и G ( $I_D/I_G$ ) в КР-спектрах обычно используется для описания степени упорядоченности структуры – чем оно больше, тем выше дефектность углеродного материала (см. главу 2.5.2). Согласно данным ПЭМ (рисунок 38), во время обработки поверхностные слои УНТ частично разрушались, что приводило к образованию большого количества краевых углеродных атомов, этому же способствует и «нарезание» УНТ на более мелкие фрагменты. Изменение соотношения  $I_D/I_G$  демонстрирует увеличение дефектности УНТ в процессе окисления (рисунок 40б). Значение  $I_D/I_G$  стабилизировалось после 9 ч обработки, поскольку скорость полной деструкции сильно дефектных УНТ становилась сопоставима со скоростью образования новых дефектов.

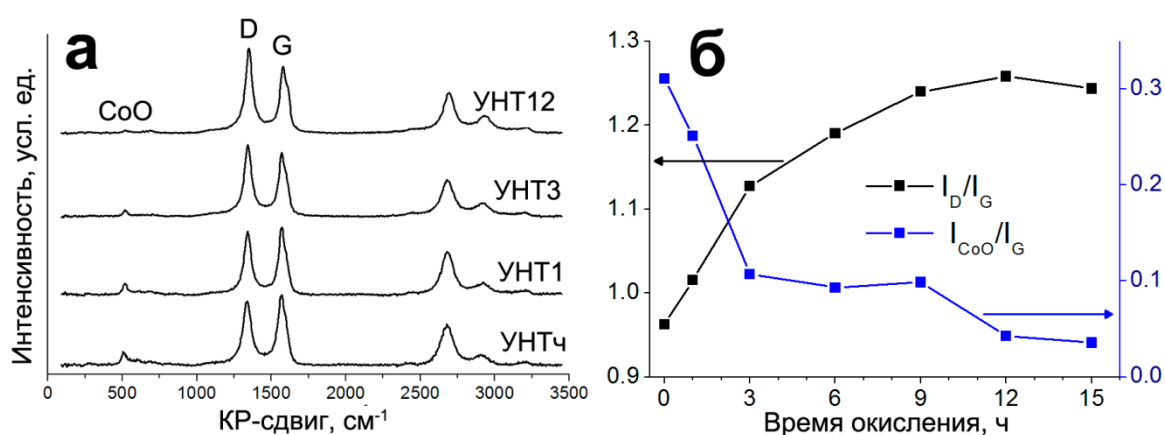


Рисунок 40 - КР-спектры исходных и окисленных УНТ (а); соотношения  $I_D/I_G$  и  $I_{\text{CoO}}/I_G$ , определённые по данным КР-спектроскопии (б)

КР спектроскопия может также использоваться для контроля чистоты УНТ: линия при  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  соответствует CoO [209] (рисунок 40а). Соотношение интенсивности этой линии к интенсивности G выбрано как параметр, отражающий присутствие примесей CoO в исследуемых УНТ. Содержание оксида ожидаемо снижалось в процессе окисления. После 12 ч обработки  $I_{\text{CoO}}/I_G$  принимало значения, близкие к нулю. Стоит отметить, что это соотношение интенсивностей отражает только содержание CoO, но не карбидов кобальта/молибдена, которые также могут присутствовать в УНТ.

Содержание кислорода в УНТ является параметром, описывающим степень окисления материала. Методом РФЭС в настоящей работе определяли поверхностную концентрацию кислорода (рисунок 41), которая росла в течение 9 ч окисления, а затем выходила на плато по причине выравнивания скоростей образования функциональных групп и их десорбции в виде  $\text{CO}_2$  по реакции:



Стоит отметить, что наиболее интенсивное окисление происходило в первые 3 часа обработки, что отражалось на результатах потери массы образца (рисунок 41), РФЭС, КР, и  $S_{уд}$ .

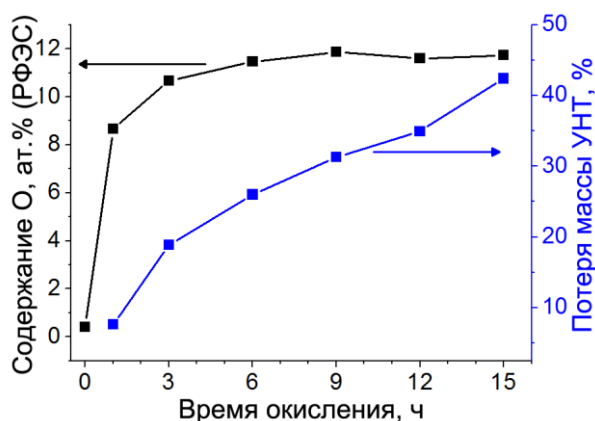


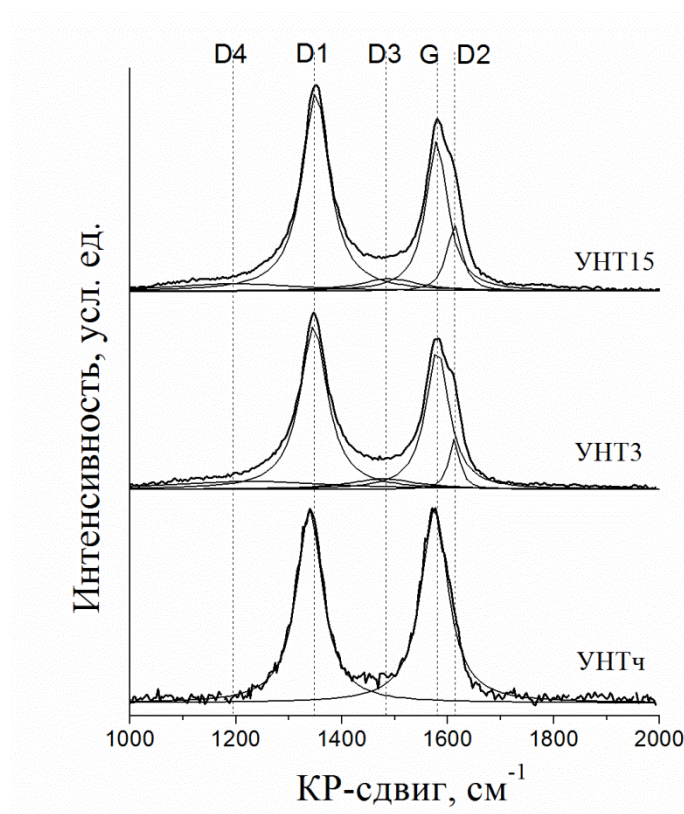
Рисунок 41 – Зависимость содержания кислорода и потеря массы УНТ от времени окисления

Для более точного описания трансформаций, происходящих со структурой УНТ и функциональными группами на их поверхности в процессе окисления, произведён математический анализ КР-спектров.

#### 4.2.2. Изучение функционализации УНТ методом КР-спектроскопии

В работе [118] математический анализ КР-спектров различных марок сажи и графитов не выявил корреляций параметров линий, отношений их интенсивностей и типом материала. Это обусловлено различием в природе и однородности выбранных углеродных систем. В нашем случае данный метод исследования репрезентативен т.к. химической обработке подвергнут один и тот же образец УНТ [208].

Область первого порядка ( $\sim 900-1800 \text{ см}^{-1}$ ) зарегистрированных спектров КР образцов УНТч и УНТн была подвергнута математической обработке. Выделяли 5 компонент, имеющих форму Лоренца: G ( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ), D1 ( $\sim 1355 \text{ см}^{-1}$ ), D2 ( $\sim 1600-1620 \text{ см}^{-1}$ ), D3 ( $\sim 1450-1500 \text{ см}^{-1}$ ) и D4 ( $\sim 1100-1250 \text{ см}^{-1}$ ) (отнесение компонент см. в главе 2.5.2). Для каждого образца определяли площадь, ширину на полувисоте и интенсивность линий. Пример разложения спектров образцов УНТч, УНТ3 и УНТ15 приведён на рисунке 42.



*Рисунок 42 – КР спектры первого порядка образцов УНТ<sub>4</sub>, УНТ<sub>3</sub> и УНТ<sub>15</sub>. Показано разложение на компоненты и обозначение линий*

На рисунке 43 приведены зависимости относительных площадей линий от времени окисления УНТ. Уменьшение доли площади компоненты G говорит о снижении общего количества фрагментов с недефектной графитовой структурой при увеличении времени обработки УНТ. Происходит уменьшение числа незатронутых окислением слоёв УНТ. Также наблюдалось увеличение доли компонент D2, D3 и D4 в течение первых часов обработки, при этом доля D1 оставалась неизменной. Для объяснения полученных результатов были рассмотрены зависимости ширины и интенсивности.



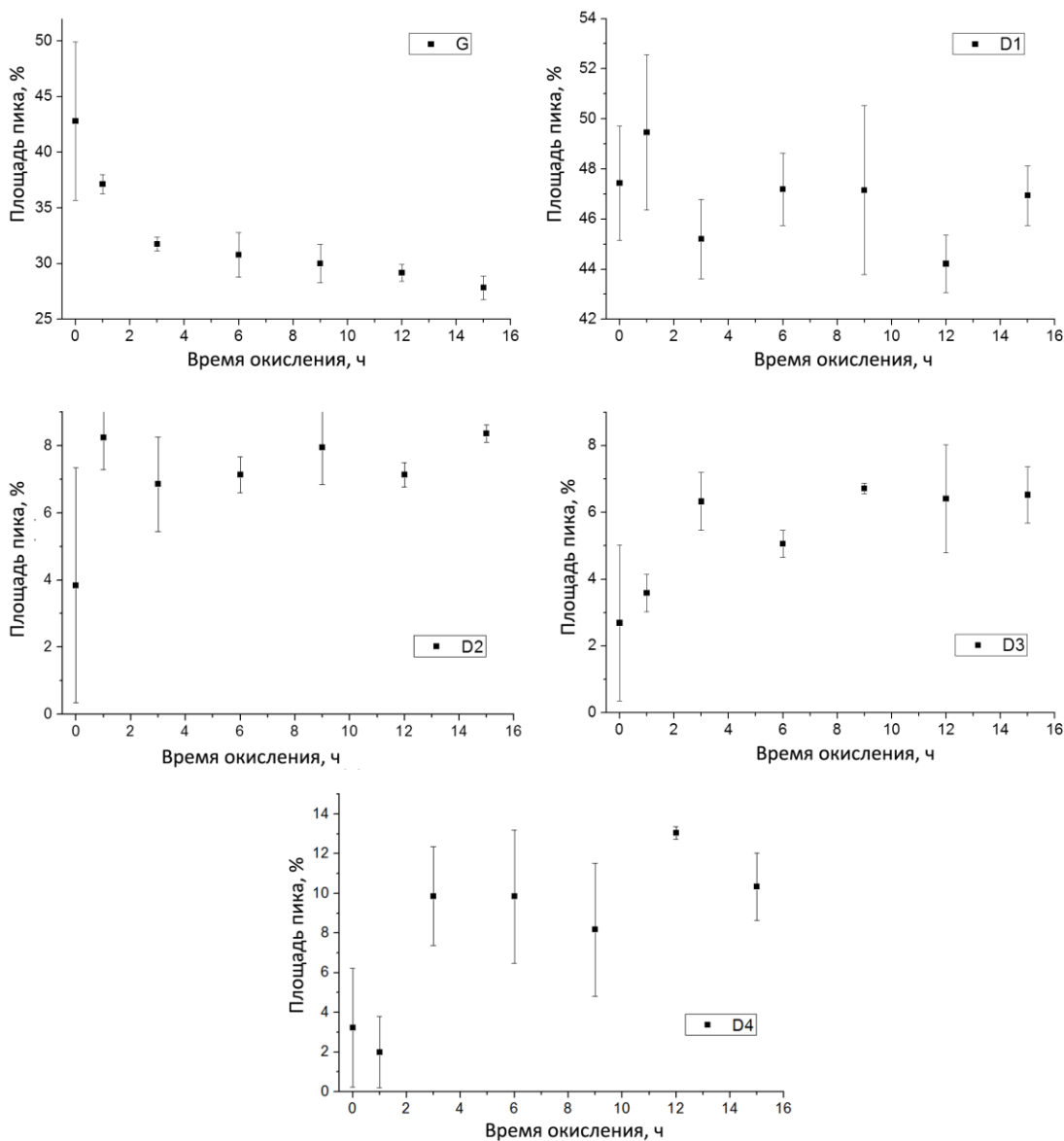


Рисунок 43 – Доли площадей компонент, выраженные в % от площади КР-спектров в области 800-1900  $\text{см}^{-1}$

Ширина линии G на полувысоте рассматривается как один из главных показателей близости строения углеродных материалов к идеальной структуре графита [121, 210]. Уширение линии G в работе [211] объяснялось отклонением значений углов связей между  $sp^2$ -углеродными атомами от соответствующего параметра в идеальной графеновой ячейке. В случае УНТ такое явление характерно для искривлений центральной продольной оси и для концов трубок за счёт присутствия пяти- и семичленных углеродных циклов. В настоящей работе ширина линии G на полувысоте снижалась в течение 9 ч окисления, а затем слегка увеличивалась (рисунок 44а).

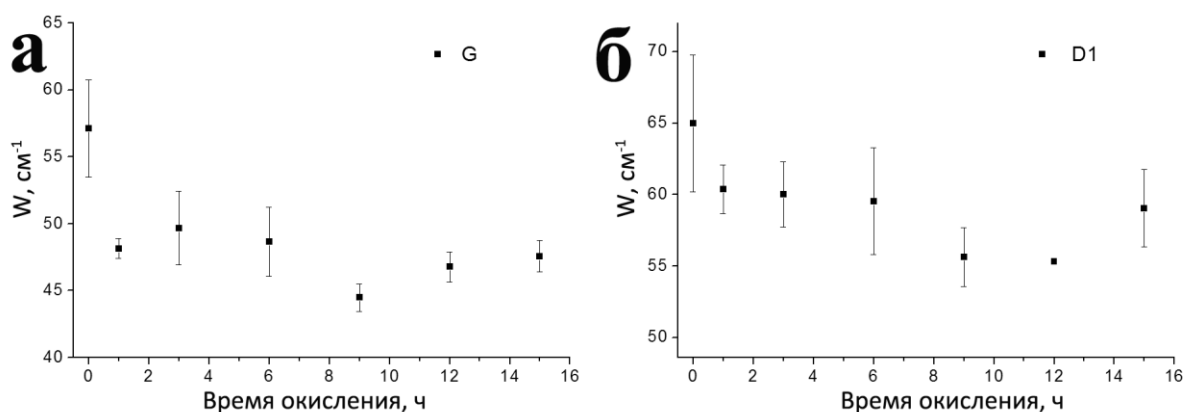


Рисунок 44 – Ширина на полувысоте ( $W$ ) линий  $G(a)$  и  $D1(b)$  в зависимости от времени окисления УНТ

Можно предположить, что причиной этого послужило окисление наиболее дефектных искривлённых фрагментов УНТ, которое привело к нарезке трубок и открытию их каналов и к выравниванию значений углов связей  $C(sp^2)-C(sp^2)$  в слоях, незатронутых кислотой (рисунок 45). Наряду с удалением искривлений УНТ, нельзя также исключать и преимущественное окисление наиболее дефектных УНТ в течение первого часа обработки. При окислении в течение более чем 9 ч ширина линии  $G$  слегка возрасла, что может быть объяснено сильным разрушением графитовой составляющей УНТ, что также подтверждается данными ПЭМ и наличием максимума на графике зависимости  $S_{уд}$  от времени окисления УНТ (Рисунки 38 и 39). Стоит отметить, что ширина  $G$  находилась в диапазоне  $40-50\text{ см}^{-1}$  и сопоставима со значениями для идеального и размолотого графита, определёнными в работе [129]. Ещё одним фактором, который может влиять на ширину линии  $G$  в настоящей работе, может выступать наличие остаточного  $sp^3$ -углерода. Ранее показано, что максимальная концентрация  $sp^3$ -C в углеродном материале ведёт к максимальному уширению  $G$ -линии [211]. В нашем случае в образце УНТч могло остаться какое-то количество аморфного  $sp^3$ -углерода, несмотря на отжиг в кислороде после синтеза. Присутствие данной фракции не проявлялось на кривых ТГ и ДТГ (рисунок 30), по-видимому, по причине малой чувствительности термического анализа к небольшим количествам этой компоненты. При этом обработка азотной кислотой привела к быстрому и полному удалению аморфной фазы. Действительно, наиболее сильное сужение линии  $G$  наблюдалось именно после 1 ч окисления (рисунок 44а). Таким образом, уменьшение ширины линии  $G$  на полувысоте является результатом двух процессов: доокислением остаточного аморфного углерода и устранением отклонения значений углов связей на  $sp^2$ -центрах от этого параметра в идеальной графеновой структуре. Влияние второго процесса менее заметно из-за одновременного нарезания УНТ, ведущего к уменьшению графитовых кластеров и уширению линии, что было показано в работе [129] при размалывании монокристаллического графита.



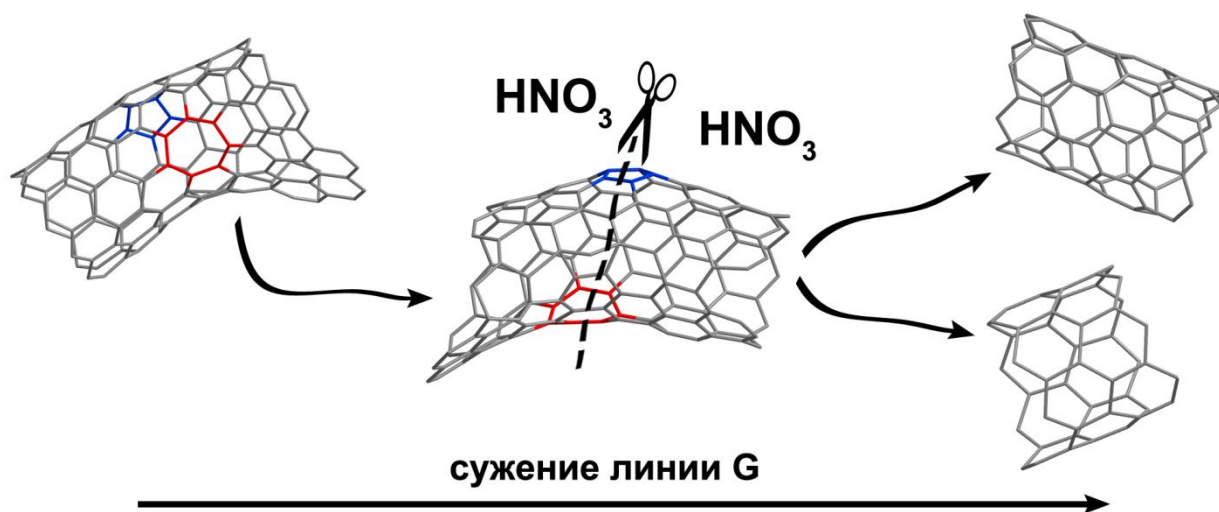


Рисунок 45 – Механизм упорядочения углов связей на  $sp^2$ -центрах через нарезание УНТ

Доля линии G в спектре первого порядка падает из-за общего уменьшения количества нетронутых идеальных графитовых слоёв, а сама линия сужается, что, напротив, говорит о графитизации образца. В случае линии D1 заметные изменения ширины на полувысоте проявлялись только в образце УНТ9 (рисунок 44б), хотя спад наблюдался и после 1 ч обработки. Ширина линии D1 отражает степень аморфизации образца, особенно в случае сильно разупорядоченных углеродных материалов [121]. D1 может также сужаться при окислении аморфного  $sp^3$ -углерода. Уширение D1 после 12 ч кислотной обработки можно отнести к разрушению  $sp^2$ -углеродных кластеров, образовавшихся из полностью эксфолиировавшихся слоёв УНТ [211] и к сильной деструкции самих трубок. Согласно данным сорбции азота,  $S_{уд}$  УНТ повышается с 192 до 246  $m^2/g$  после 9 ч окисления и падает при более долгой обработке (рисунок 39а). Такой характер зависимости  $S_{уд}$  косвенно указывает на сильную деструкцию УНТ в случае УНТ15, что также подтверждалось данными ПЭМ (рисунок 38). Это коррелирует с тенденцией изменения ширины линии D1 в спектрах КР. Таким образом, можно заключить, что существует некая характерная длительность окисления, до которой обработка приводит к упорядочиванию графитовой компоненты и кластеризации неструктурированной части УНТ, а после – к одновременному разрушению обеих компонент.

Для характеристики структурных изменений методом КР-спектроскопии обычно используют соотношение интенсивностей  $I_{D1}/I_G$  и  $I_{G'}/I_G$  линий. В нашем случае стало возможным, во-первых, получить уточнённые значения данных параметров, а во-вторых, определить изменения соотношений интенсивностей линий D2, D3 и D4 к G. На рисунке 46 представлены зависимости соотношения интенсивностей полос D2-4 и G' к G (соотношение  $I_{D1}/I_G$  рассмотрено в предыдущем разделе, рисунок 40б).

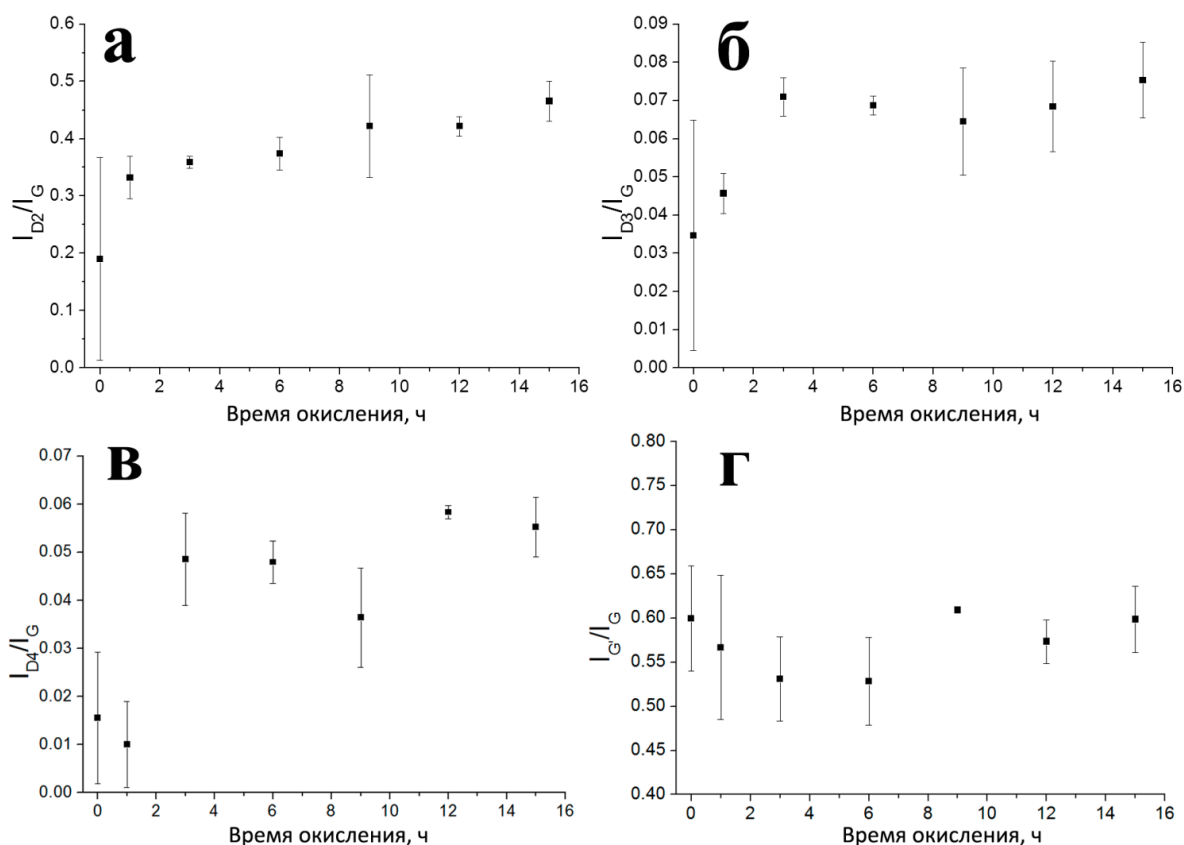


Рисунок 46 – Отношения интенсивностей линий D2 (а), D3 (б), D4 (в) и G' (г) к G в зависимости от времени окисления

$I_{D2}/I_G$  резко возрастало вначале окисления, а затем плавно увеличивалось (рисунок 46а). В работе [123] этот параметр было предложено использовать для оценки соотношения поверхности к объёму для углеродных частиц в аэрозолях. В случае УНТ увеличение соотношения поверхности к объёму может быть рассмотрено как уменьшение среднего диаметра УНТ в процессе окисления. Для того, чтобы проверить эту взаимосвязь, были построены гистограммы распределения УНТ по диаметрам для всех образцов (кроме УНТ12) (Приложение А), а также определены средние значения  $d_{УНТ}$  и их стандартные отклонения (рисунок 47). При этом в процессе окисления не обнаружено значимого изменения среднего диаметра УНТ, который колебался в диапазоне 11-13 нм. В то же время необходимо отметить, что в течение первых 3 часов окисления наиболее сильно окислялись самые тонкие трубки, что может быть обусловлено высокой степенью кривизны их графитовых слоёв и следующей из этого напряжённостью структуры [212, 213]. В толстых УНТ такое напряжение скомпенсировано внешними менее искривлёнными слоями. Дальнейшее окисление (после 3 ч) привело к еле заметному общему утонению УНТ. По данным РФА ширина максимума (002) практически не менялась со временем обработки, что косвенно подтверждает неизменность средней толщины стенок трубок. Согласно значениям ширины рефлекса (002), размер

графитовых кристаллитов в образцах, определённый по формуле Дебая-Шеррера, составлял порядка 3,8–4,1 нм, что может коррелировать со средней толщиной стенок УНТ, определённой методом ПЭМ (~5 нм). Таким образом было показано, что соотношение  $I_{D2}/I_G$  в случае УНТ не связано с их диаметром и  $S_{уд}$  (рисунок 39а) и, по-видимому, отражает наличие краевых атомов углерода наряду с  $I_{D1}/I_G$ . В пользу последнего говорит и то, что при размалывании монокристаллов графита интенсивности линий D1 и D2 растут синхронно [127, 129]. В работе [125] линию D2 приписывали валентным колебаниям ароматического углерода в малых кристаллах графита, поверхность которого покрыта кислородсодержащими группами. Это хорошо согласуется с данными РФЭС, полученными в настоящей работе (рисунки 46а и 41).

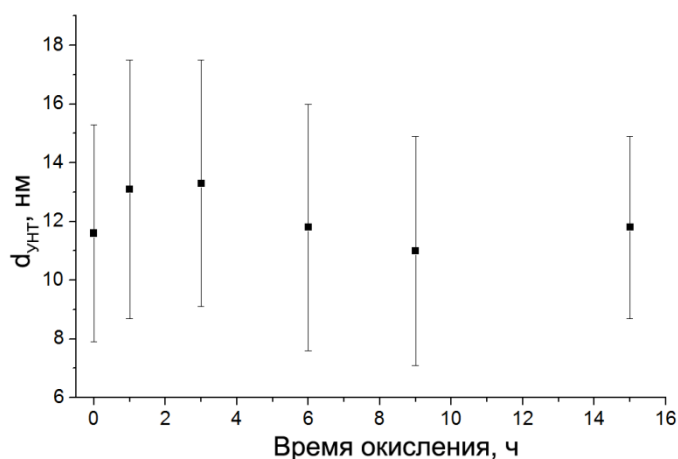


Рисунок 47 – Изменение среднего диаметра УНТч и УНТн при окислении

Зависимости соотношений  $I_{D3}/I_G$  и  $I_{D4}/I_G$  от времени обработки имеют схожий характер: увеличиваются в течение первых трёх часов, а затем остаются практически неизменными (рисунок 46б,в). Линии D3 и D4 возникают из-за наличия полиеноподобных структур, таких как полиацетилен, или полиендикарбоновые кислоты, а также различных соединений, содержащих ароматические кольца – полифенилены, би- и трифенилы, фенилполиены и т.д. [134-136, 139]. Параметр  $I_{D3}/I_G$  может также отражать дефекты укладки графеновых слоёв [130-133]. Такой тип дефектов можно описать частичным выпиранием верхнего слоя с образованием угла между ним и подповерхностным слоем, как это схематично показано на рисунке 48. Рост интенсивности полос D3 и D4 относительно линии G в процессе окисления, по-видимому, говорит о частичной эксфолиации поверхностных слоёв УНТ и появления полифениленовых и полиеновых фрагментов, связанных с поверхностью одной или несколькими связями, что также изображено на рисунке 48. Неизменность  $I_{D3}/I_G$  и  $I_{D4}/I_G$  после 3 часов обработки свидетельствует о том, что образование таких фрагментов компенсируется их полным окислением до  $CO_2$ . Это приводит к стационарному состоянию системы и соответствует потере

массы УНТ, показанной на рисунке 41. Микрофотографии ПЭМ фрагментов показаны на рисунке 49.

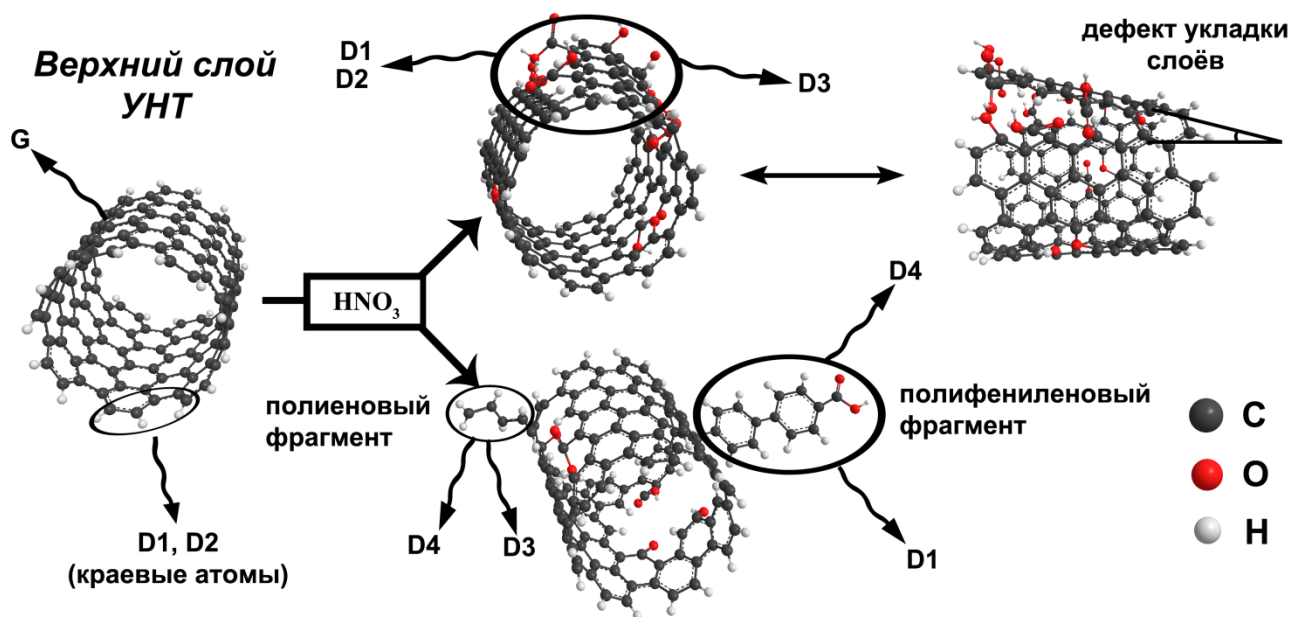


Рисунок 48 – Схема возникновения дефектов в УНТ, отвечающих линиям D1, D2, D3 и D4 на КР-спектрах: G – колебания идеальной графитовой ячейки; D1 и D2 – колебания краевых атомов; D3 – полиеновые фрагменты, дефекты укладки слоёв; D4 – полиеновые и полифениленовые фрагменты

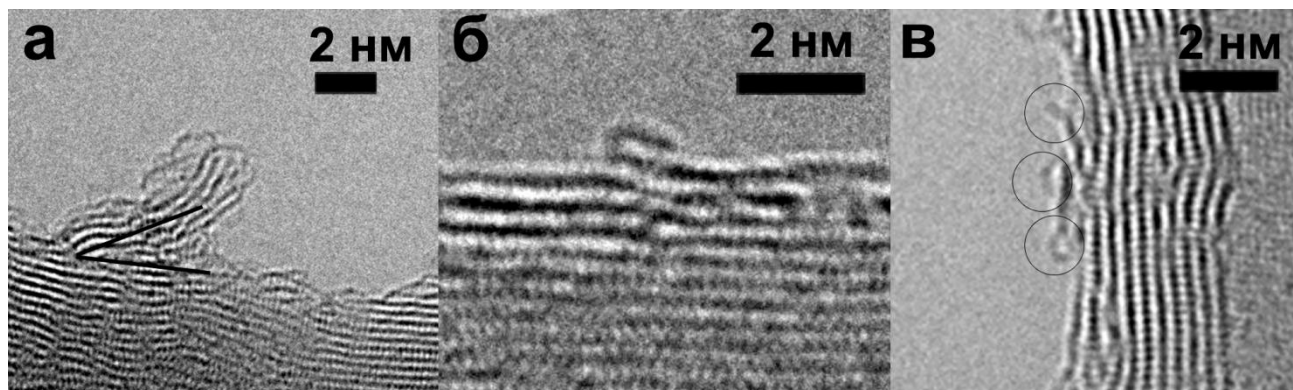


Рисунок 49 – Микрофотографии ПЭМ фрагментов эксфолиации верхних слоёв в окисленных УНТ

Ароматические кластеры должны снижать ширину линии D1 (в работе [214] отмечено, что кластеризация ароматических колец ведёт к сужению D1 в разупорядоченных углеродных материалах) и одновременно повышать её интенсивность за счёт формирования краевых атомов углерода с нарушенной симметрией графитовой решётки. Одновременное сужение и рост высоты этой линии приводит к неизменности доли её площади в процессе окисления УНТ, показанной на рисунке 43б.

Соотношение  $I_G/I_G$ , наряду с  $I_{D1}/I_G$ , обычно используется для общей оценки дефектности УНТ. В настоящей работе оно практически не проявляло значимых изменений, хотя немного снижалось в начале окисления. Высокая погрешность значений не позволила выявить какой-либо характер зависимости  $I_G/I_G$  от времени окисления, так как в доверительный интервал для УНТч попали все средние величины этого параметра.

На основании полученных результатов можно объяснить причины упорядочивания неструктурированной компоненты УНТ, отмеченной при обсуждении рисунка 44б. Появление линии D1 может происходить по ряду причин, в числе которых – наличие краевых атомов, ароматических кластеров и  $sp^3$ -углерода, причём на КР-спектр УНТч влияют все перечисленные факторы. В процессе окисления  $sp^3$ -углерод и сильно разупорядоченные фрагменты исчезают, и линия D1 определяется в основном наличием ароматических кластеров, состоящих из бывших слоёв УНТ (то есть графеновых слоёв малой площади), с большим количеством краевых атомов. Таким образом, количество дефектов, вносящих свой вклад в D1, повышается, но, вместе с тем, растёт также их структурированность, что отражается в сужении линии D1 в течение 9-12 ч обработки УНТ.

Трансформации структуры и поверхности УНТ происходят следующим образом: вначале частично окисляются верхние слои УНТ, а наиболее дефектные и искривлённые места УНТ разрушаются полностью, что ведёт к нарезанию длинных УНТ на более короткие, а также к частичному раскрытию каналов. При этом также окисляются самые тонкие УНТ по причине высокого некомпенсированного структурного напряжения кривизны графеновых слоёв. Наряду с описанными процессами, происходит окисление примесей остаточного аморфного углерода и вымывание катализатора роста. После этого поверхность УНТ насыщается функциональными группами, что отражается в повышении концентрации кислорода. Образуется значительное количество дефектов, представляющих собой фрагменты верхних слоёв разного размера и формы, то есть происходит частичная эксфолиация. Затем часть углеродных слоёв и дефектов удаляется с поверхности УНТ в виде  $CO_2$  с одновременным окислением следующих слоёв. На последнем этапе не наблюдается изменения в концентрации кислорода и дефектности УНТ из-за равенства скоростей образования и удаления дефектов и функциональных групп, при этом сами УНТ теряют упорядоченную структуру, превращаясь в слабоструктурированный углеродный материал.

### 4.3. Влияние функционализации УНТ на структуру и каталитические свойства Co/УНТ в процессе ФТ

Для изучения влияния функционализации УНТ на структуру и свойства системы Co/УНТ, УНТч и УНТп использованы в качестве носителей для кобальтанесённых катализаторов и испытаны в процессе ФТ [206].

#### 4.3.1. Физико-химические характеристики катализаторов

Кобальтовые катализаторы, нанесённые на УНТч и УНТп синтезировали методом пропитки. Расчётное массовое содержание металла во всех образцах составило 15%. Полученные катализаторы исследованы методами ТПВ, РФА и ПЭМ.

На рисунке 50а приведены рентгенограммы отожжённых катализаторов. В каждом образце содержались две фазы: оксид кобальта  $Co_3O_4$  с максимумами при  $19^\circ$ ,  $31.3^\circ$ ,  $36.9^\circ$ ,  $38.5^\circ$ ,  $44.8^\circ$ ,  $55.7^\circ$ ,  $59.4^\circ$ ,  $65.2^\circ$ ,  $68.6^\circ$  и графита с максимумами при  $26.4^\circ$  и  $44.4^\circ$ . Максимумы оксида уширялись с увеличением времени окисления носителя в связи с уменьшением размеров частиц и степени их кристалличности.

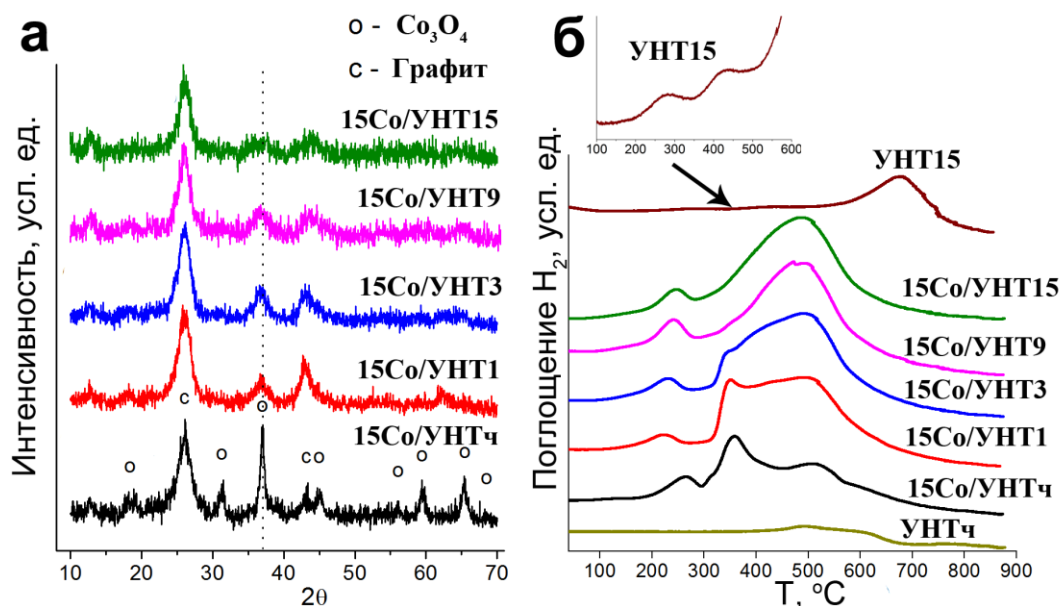


Рисунок 50 – Рентгенограммы отожжённых катализаторов (а) и данные ТПВ для катализаторов и УНТ (б)

Кривые ТПВ катализаторов и двух носителей (УНТч и УНТ15) приведены на рисунке 50б. Углеродные материалы взаимодействуют с водородом при высоких температурах с образованием метана [60]. Данные ТПВ для УНТч и УНТ15 сильно различались: последний поглощал водород при более высоких температурах, а вид кривой ТПВ УНТч свидетельствовал о протекании более чем одного процесса. В главе 4.2.2 методом КР-спектроскопии показано, что

УНТч содержит неструктурированные примеси, быстро удаляющиеся при окислении азотной кислотой. По-видимому, поглощение водорода этим образцом при более низких, чем в случае УНТ15, температурах, связано с наличием в нём остаточных количеств аморфного углерода и катализатора роста. Восстановление внутриканального оксида кобальта, оставшегося после отмывания образца (рисунок 40б), и метанирование углеродного материала накладывались друг на друга, что приводило к усложнению формы кривой ТПВ. Присутствие катализатора роста вызывало перегревы в местах локализации металлических или оксидных частиц, что также могло способствовать снижению температуры поглощения водорода в УНТч. Наличие перегревов может объяснить и сдвиг метанирования в сторону меньших температур в случае 15Co/УНТ15 и других катализаторов, нанесённых на окисленные УНТ, по сравнению с самими носителями. Фу с коллегами обнаружили увеличение степени поглощения водорода в кобальтовых катализаторах, нанесённых на азотзамещённые УНТ, после окисления носителя и приписывали данное явление каталитическому эффекту частиц Co [79]. Они предположили, что меньшие частицы металла более активны в ускорении метанирования УНТ. В случае ТПВ УНТ15 также обнаружены небольшие пики при 200–500°C, относящиеся к поглощению водорода при восстановлении функциональных групп на поверхности УНТ [161].

Согласно РФА, весь кобальт в исследуемых катализаторах находился в фазе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Первый этап восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рисунок 7) происходил в диапазоне 200–300°C, причём температура процесса уменьшалась при переходе от 15Co/УНТч к 15Co/УНТ1. По-видимому, резкое увеличение объёма пор и  $S_{\text{уд}}$  в течение первого часа окисления носителя (рисунок 39а) способствовали диффузии водорода к частицам оксида [186].

Образование металлического кобальта происходило в диапазоне 300–450°C и перекрывалось с процессом метанирования в случае всех катализаторов, нанесённых на окисленные УНТ. Последнее начиналось при ~450°C, причём только в случае образца 15Co/УНТч все процессы были различимы. Температура восстановления катализаторов 15Co/УНТn при  $n = 1, 3, 6$  росла с уменьшением размера частиц металла, что увеличивало перекрывание пиков образования металла и метанирования. Низкий размер пор носителя замедляет восстановление  $\text{CoO}$  в  $\text{Co}^0$  [82]. В нашем случае размер пор равномерно уменьшался от УНТч к УНТ9 (рисунок 39) и далее не менялся, что коррелирует с ростом температуры восстановления. Рост температуры восстановления при окислении УНТ также наблюдался в работах [64, 79]. Поглощение водорода могло также происходить из-за образования метана на кобальтовых частицах из  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , образующихся в процессе разложения поверхностных функциональных групп.



Для исследования каталитических свойств систем Co/УНТ выбраны 15Co/УНТч, 15Co/УНТ1, 15Co/УНТ3, 15Co/УНТ9 и 15Co/УНТ15. Результаты ПЭМ для восстановленных и затем пассивированных катализаторов приведены на рисунке 51.

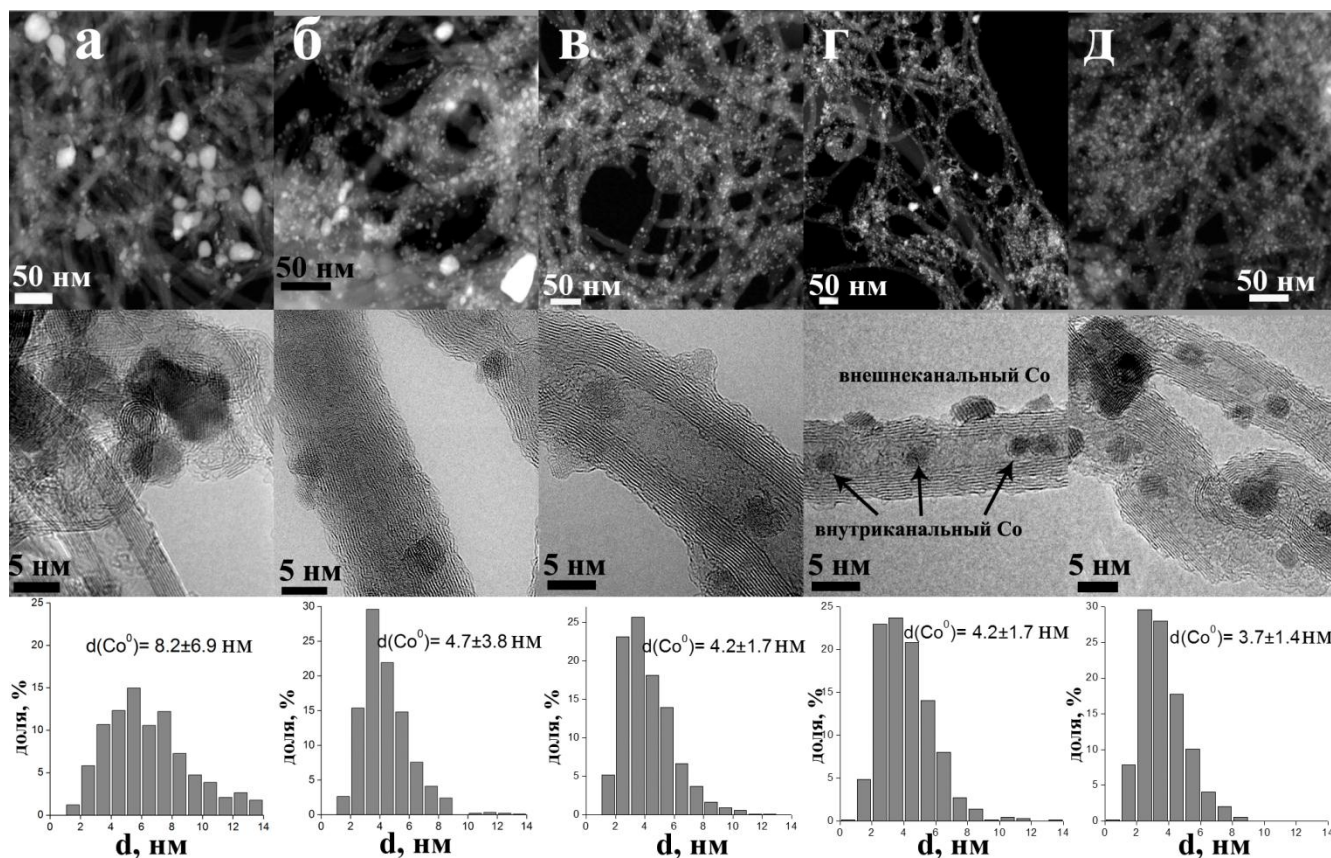


Рисунок 51 – Микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения частиц по размерам восстановленных и затем пассивированных катализаторов: 15Co/УНТч (а), 15Co/УНТ1 (б), 15Co/УНТ3 (в), 15Co/УНТ9 (г) и 15Co/УНТ15 (д)

Микрофотографии ПЭМ катализатора 15Co/УНТч показывают, что частицы металла в данном образце локализованы преимущественно на внешних стенках и в местах переплетения УНТ аналогично данным [215]. Для 15Co/УНТч характерно широкое распределение частиц по размеру. В катализаторе, нанесённом на УНТ1 (рисунок 51 б) ширина распределения значительно меньше, однако, наряду с малыми (~4-5 нм) кристаллитами, наблюдались и крупные (~20-70 нм). Мелкие частицы при этом локализованы на внешней поверхности УНТ и на дефектах, образованных в результате окисления. В случае сильно окисленных УНТ (рисунок 51 в,г) крупных частиц обнаружено не было, при этом кристаллиты находились как на внешней поверхности, так и внутри каналов УНТ. Катализатор 15Co/УНТ15 (рисунок 51 д) также содержал частицы кобальта малого размера, нанесённые на частично разрушенные УНТ. Стандартное отклонение от среднего размера частиц уменьшалось с увеличением времени обработки носителя.



Таким образом, рост числа поверхностных дефектов и содержания кислородсодержащих групп на поверхности УНТ существенно влияет на структуру катализаторов Co/УНТ. Окисление носителя приводит к снижению размера частиц и в конечном итоге делает их рентгеноаморфными (рисунок 50а), а также способствует их равномерному распределению как по внутренней, так и по внешней поверхности УНТ. Различные полиеновые и полифениленовые фрагменты, содержащие функциональные группы (рисунки 48, 49), также способствуют более равномерному распределению кобальта по УНТ, препятствуя его миграции по поверхности носителя. Размер и объём пор трубок сильно влияет на процесс восстановления катализаторов.

### **4.3.2. Гидрирование СО на катализаторах Co/УНТ**

Катализаторы 15Co/УНТч, 15Co/УНТ1, 15Co/УНТ3, 15Co/УНТ9 и 15Co/УНТ15 исследованы в процессе ФТ. Наибольшая конверсия СО и выход фракции C<sub>5+</sub> наблюдались в случае катализатора 15Co/УНТ9 (рисунок 52 а), что соответствует данным [79]. Рост конверсии связан с увеличением дисперсии кобальта на носителе, инкапсулированием кобальта внутри каналов УНТ и «нарезанием» трубок, облегчающим диффузию реагентов и продуктов в реакционной смеси. Более того, максимальная структурированность УНТ9 (согласно данным КР-спектроскопии, рисунок 44) также могла способствовать достижению наилучших каталитических показателей, облегчая перенос электронов между частицами металла и носителем [79]. Дальнейшее уменьшение X<sub>CO</sub> на образце с наиболее сильно окисленными УНТ связано с разрушением структуры носителя в процессе обработки кислотой [79]. В то же время Эшеманн с коллегами продемонстрировали снижение X<sub>CO</sub> после окисления УНТ в парах азотной кислоты и объяснили этот эффект наличием гексагональной фазы кобальта в случае катализатора, нанесённого на неокисленные УНТ [64]. При этом газофазное окисление не приводит к появлению большого количества дефектов, которые, предположительно, способствуют стабилизации частиц металла на поверхности УНТ.

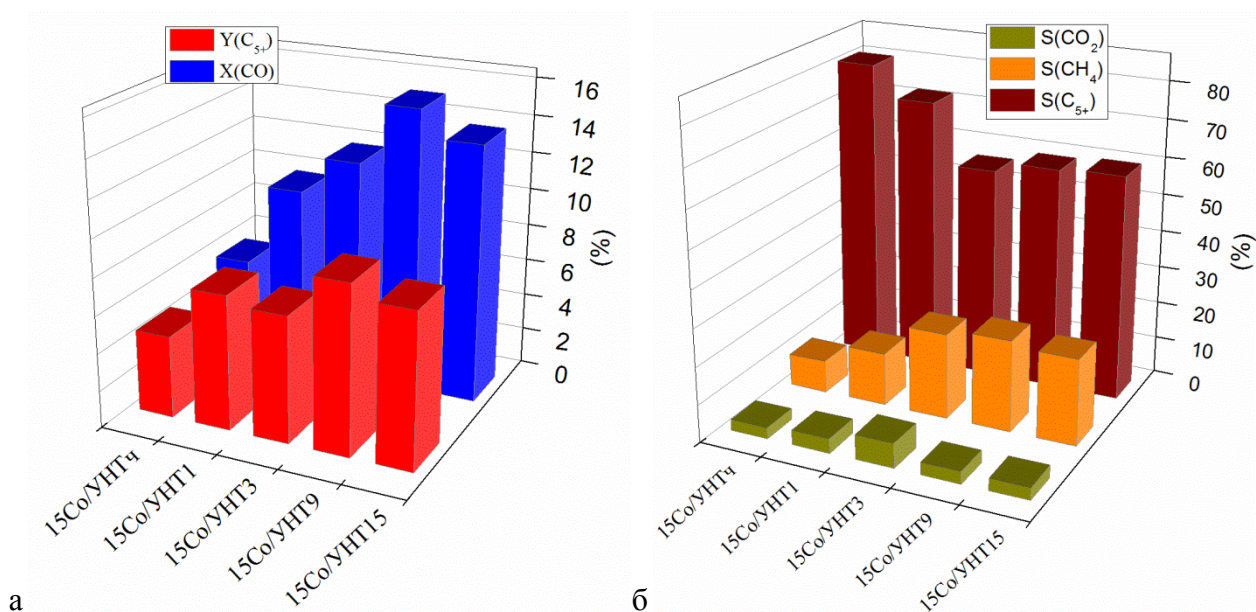


Рисунок 52 – Выход фракции  $C_{5+}$  ( $Y(C_{5+})$ ) и конверсия  $CO$  ( $X(CO)$ ) (а); селективность катализаторов ( $S$ ) (б) при  $190^{\circ}C$ ,  $P = 1$  атм,  $GHSV = 2200$  мл/(г<sub>кат</sub>·ч),  $H_2:CO = 2:1$

$S(C_{5+})$  на образце 15Co/УНТч была наивысшей среди всех катализаторов (рисунок 52 б) и уменьшалась в ряду: 15Co/УНТч > 15Co/УНТ1 > 15Co/УНТ3  $\approx$  15Co/УНТ9  $\approx$  15Co/УНТ15. В работе [64] авторы объясняли подобную зависимость селективности от степени окисления носителя высоким сродством углеводородов к гидрофобной поверхности УНТ, которая способствовала реадсорбции реагентов на частицах металла в процессе реакции. Увеличение степени функционализации поверхности приводило к росту её гидрофильности, и вода становилась более предпочтительным адсорбатом, что ингибировало рост длинной углеводородной цепи. Трепаньер с коллегами также продемонстрировали уменьшение селективности катализаторов Co/УНТ к  $C_{5+}$  в случае окисления носителя, объясняя это большим количеством кислотных групп, повышающих количество адсорбированного водорода, способствующего обрыву цепи [186].

Размер частиц металла обычно рассматривается как один из основных параметров, влияющих на активность и селективность наноразмерных катализаторов процесса ФТ. Наибольшие значения активности и селективности катализаторов достигаются в присутствии кобальтовых кристаллитов, нанесённых на углеродный носитель (в особенности УНТ и УНВ), с диаметром 4-8 нм [63, 77, 80]. В ряде работ наилучшие каталитические результаты достигнуты на частицах размером как менее 4, так и более 8 нм [59, 70] (см. главу 2.4.1). Вместе с тем, диаметр кристаллитов может изменяться в процессе выхода катализаторов на стационарный режим, поэтому прежде, чем рассмотреть эффект размера частиц кобальта, методом ПЭМ было произведено исследование отработанных катализаторов после 70 ч процесса ФТ.

### 4.3.3. Влияние функционализации носителя на спекание частиц кобальта в процессе ФТ

Микрофотографии и гистограммы распределения частиц по размеру, приведённые на рисунке 53, продемонстрировали, что диаметр кристаллитов в процессе реакции возрастал во всех катализаторах, при этом степень роста различалась.

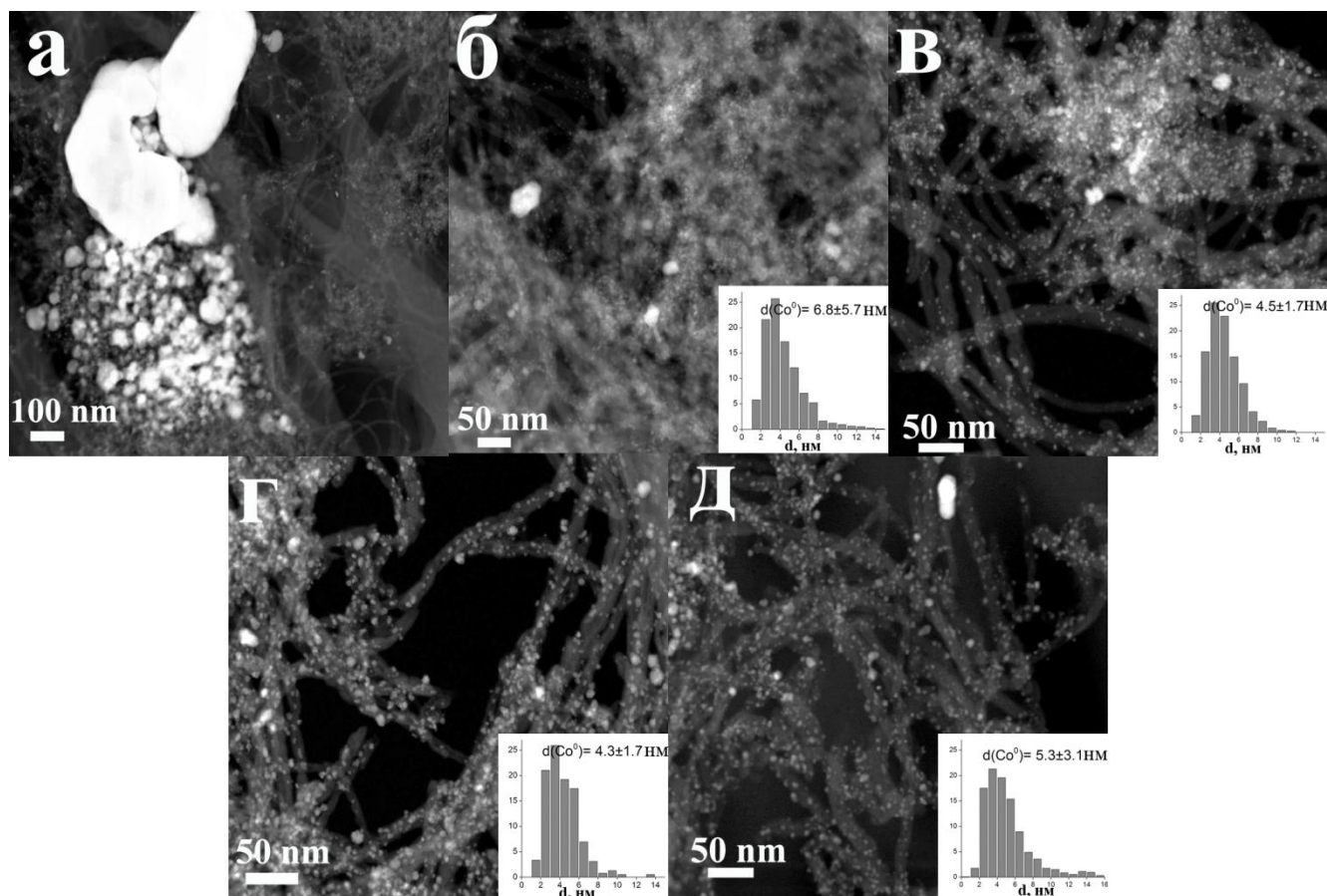


Рисунок 53 – Микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения частиц по размерам пассивированных отработанных катализаторов: 15Co/УНТч (а), 15Co/УНТ1 (б), 15Co/УНТ3 (в), 15Co/УНТ9 (г) и 15Co/УНТ15 (д)

Наиболее интенсивное спекание частиц наблюдалось в образце 15Co/УНТч (рисунок 53 а). Более того, оно было настолько сильным, что сделало невозможным подсчёт среднего диаметра частиц, основанного на результатах ПЭМ, из-за их широкого распределения по размерам (1-500 нм). На рисунке 54а показан размер частиц Co до (зелёным), после процесса ФТ (весь столбик) и увеличение среднего диаметра в процессе реакции (красным). Для определения размера частиц отработанного образца 15Co/УНТч использовалась эффективная величина, определённая методом РФА с использованием ширины максимума при  $44.2^\circ$ ,

который относится к фазе кубического кобальта (приложение Б). Наиболее стабильными оказались частицы в образце 15Co/УНТ9. Интересно, что частицы в 15Co/УНТ15 спекались более интенсивно, чем в 15Co/УНТ9 и 15Co/УНТ3. Методами сорбтометрии (рисунок 39 а), ПЭМ (рисунки 38 в и 51 д) и КР (рисунок 44) установлено, что окисление УНТ в течение 15 ч вызвало их серьёзную деструкцию, сопровождавшуюся снижением  $S_{уд}$  и повышением ширины линий G и D1 в КР-спектрах. По-видимому, это привело к понижению стабильности частиц кобальта в катализаторе. Сравнение зависимости  $S_{уд}$  от времени окисления и данных на рисунке 54а позволило предположить, что геометрия поверхности носителя существенно образом коррелирует со стабильностью нанесённых частиц металла (рис. 54б). Гладкая поверхность необработанных УНТ не может стабилизировать частицы Co и предотвратить их спекание. Кратковременное окисление ведёт к появлению дефектов, количество которых недостаточно, чтобы зафиксировать весь металл, что отражается в его частичной агломерации. Оптимальная степень окисления поверхности, достигаемая в нашем случае в течение 3-9 ч обработки, позволяет стабилизировать на ней практически все частицы кобальта и не допустить их спекание в процессе реакции. Более продолжительное воздействие кислотой разрушает структуру носителя; степень укрупнения Co в этом случае сопоставима с данной величиной для катализатора, нанесённого на слабо окисленные УНТ. Стоит отметить, что геометрия поверхности, по-видимому, является не единственным, но основным фактором стабилизации металлических частиц на УНТ.

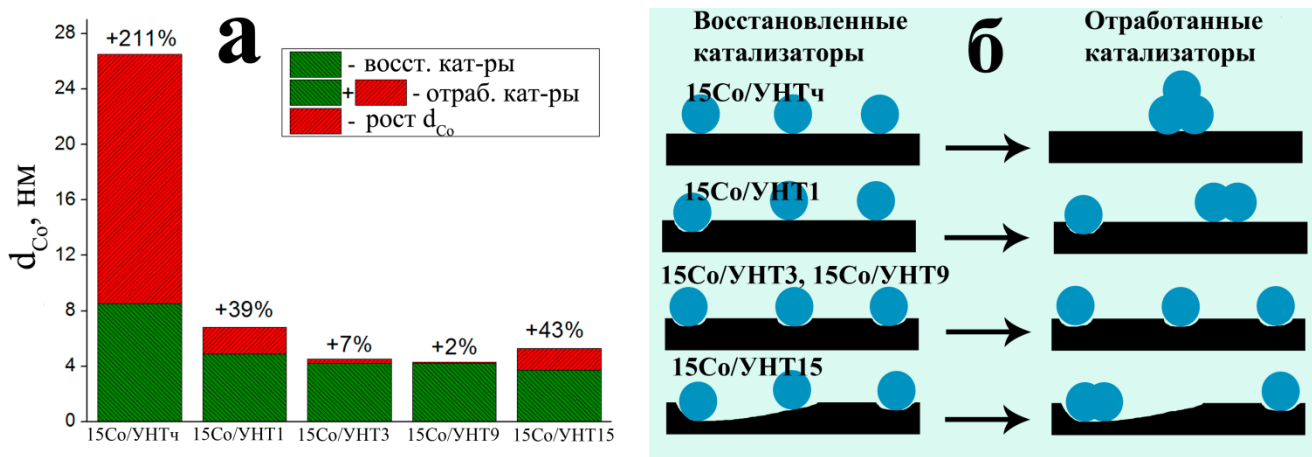


Рисунок 54 – Диаграмма, отображающая спекание кобальта в процессе ФТ (а), и предполагаемая схема влияния геометрии поверхности носителя на спекание кобальта в процессе ФТ (б)

Наиболее устойчивый к спеканию катализатор получен с использованием УНТ9. По данным методов КР и РФА этот носитель обладал наибольшей степенью графитизации и структурированности углеродной матрицы, а по результатам РФЭС и БЭТ – наивысшим поверхностным содержанием кислорода и удельной поверхностью, соответственно.

#### 4.3.4. Влияние размера частиц и локализации кобальта на каталитические характеристики Co/УНТ

Полученные данные по размеру частиц металла после 70 ч реакции были использованы для определения зависимостей активностей и селективностей катализаторов от диаметра металлических кластеров (рисунок 55).

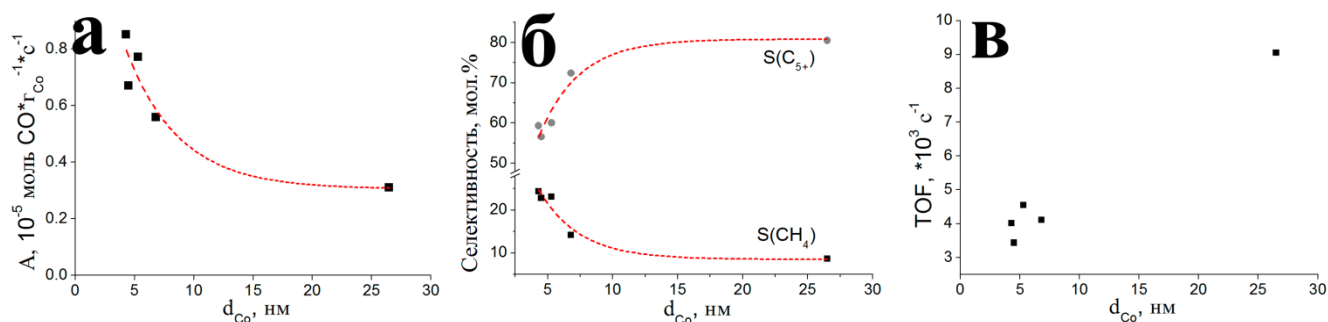


Рисунок 55 – Зависимости активности (а), селективности (б) и TOF (в) от размера частиц кобальта

Меньшие частицы кобальта демонстрировали более высокую активность (рисунок 55а). Схожий тренд зафиксирован в работе [59], где размер частиц регулировали, используя различные методики приготовления и отжига катализаторов. В [63] каталитическая активность Co/УНВ падала с диаметром кристаллитов менее 6-8 нм, а сам размер (2.6-27 нм) варьировали путём изменения содержания металла. Несмотря на то, что данный метод эффективен для катализаторов, его использование приводит к сильному изменению объёмной концентрации металла. Как показано в главе 4.1, этот параметр-может существенно влиять на характеристики катализатора, поскольку высокая объёмная концентрация кобальта способствует лучшей диффузии реагентов к активным центрам [184]. Построение зависимостей активности и селективности с использованием диаметров кобальтовых частиц в исходных, а не отработанных катализаторах, могли также исказить зависимость активности от размера Co в [63], так как частицы могут сильно укрупняться в каталитическом процессе. Узость распределения частиц по размеру также может играть значительную роль в улучшении характеристик образцов: в работе [77] показано, что данный параметр оказывал более сильное влияние на активность и селективность, чем размер частиц. Катализатор, содержащий кристаллиты со средним диаметром 4 нм и узким распределением, оказался эффективнее, чем содержащий 8 нм частицы с широким распределением. В настоящей работе наивысшая активность и выход целевой фракции также зафиксированы на катализаторе с наименьшим стандартным отклонением от среднего размера частиц. Наблюдаемая зависимость селективности к фракции  $C_{5+}$  ( $S(C_{5+})$ )



соответствует данным [63, 76, 78] о снижении данного параметра при уменьшении размера частиц менее 6-8 нм (см. главу 2.4.1).

Зависимость TOF реакции, подсчитанного на основании данных ПЭМ отработанных катализаторов (рисунок 53), от размера частиц представлена на рисунке 55в. По данному графику не удалось определить математический вид зависимости данного параметра от размера частиц. TOF катализатора 15Co/УНТч значительно выше, чем на остальных образцах. Ранее сообщалось, что малый размер частиц металла способствует образованию сильно связанных с кобальтом промежуточных комплексов как с углеродом, так и с кислородом [74]. Принимая в расчёт активность катализаторов (рисунок 55а), полученные результаты свидетельствуют о том, что, хотя поверхностные атомы Co в крупных частицах более эффективны, общее количество поверхностного металла является гораздо более важным параметром, влияющим на конверсию CO и выход фракции C<sub>5+</sub>.

Рост температуры восстановления катализаторов с повышением степени окисления носителя, возникший из-за уменьшения частиц и диаметра пор, не оказал заметного влияния на активность образцов в процессе ФТ. В работе [59] авторы также заключили, что температура восстановления 400°C является оптимальной для достижения лучших каталитических характеристик катализаторов Co/УНТ.

Методом ПЭМ установлено, что 15Co/УНТ3 и 15Co/УНТ9 содержат большое количество частиц кобальта, локализованных внутри каналов носителя. Имеющиеся данные по влиянию инкапсулированного металла на каталитические характеристики довольно противоречивы. Вместе с тем, чаще всего утверждается, что внутриканальный кобальт демонстрирует лучшую селективность к тяжёлым фракциям ввиду большего времени удерживания реагентов [95]. В настоящей работе катализаторы, содержащие наибольшее количество металла на внутренней поверхности УНТ, продемонстрировали наихудшую селективность к C<sub>5+</sub>. По-видимому, другие параметры, такие, как размер частиц и дефектность УНТ, оказывают большее влияние на каталитические характеристики образцов, чем локализация кобальта. Таким образом, для исследуемых систем оказалось трудным выделить вклад данного фактора, особенно, учитывая наличие как внутри-, так и внешнеканального металла в одном и том же образце.

#### **4.3.5. Эволюция структуры функционализированных УНТ в процессе синтеза, восстановления и испытания катализаторов в процессе ФТ**

Единого мнения относительно роли функционализированных УНТ в качестве носителей катализаторов процесса ФТ не существует. С одной стороны, функционализация УНТ приводит

к ухудшению селективности Co/УНТ из-за препятствия реадсорбции реагентов и сорбции водорода окисленной поверхностью носителя [64, 186], а с другой – способствует повышению дисперсии Co и его устойчивости к спеканию. В то же время функциональные группы разлагаются в процессе нагрева или восстановления УНТ [161, 183], поэтому важно проследить содержание и состояние кислорода на поверхности УНТ на разных стадиях приготовления и каталитических испытаний Co/УНТ. Для этого использовали образец 15Co/УНТ9, который был отмыт HCl от металла после отжига (N<sub>2</sub>-УНТ), восстановления (H<sub>2</sub>-УНТ) и 70 ч каталитической реакции (ФТ-УНТ) [206, 208].

Общее содержание кислорода на поверхности УНТ, по данным РФЭС, понижалось после каждой стадии обработки катализатора (рисунок 56а). К началу каталитической реакции, на носителе осталось лишь ~30 % исходного кислорода, а после 70 ч процесса – всего ~23%. Во время отжига (N<sub>2</sub>-УНТ) доминирующим процессом было разложение карбоксильных групп (рисунок 56б). Снижение содержания кислорода после пропитки и отжига также наблюдалось в случае катализатора Pt/АУ [216], а в работе [217] получены другие результаты: в случае катализаторов Pt/УНВ нанесение платины и дальнейший отжиг вели, по данным РФЭС, к разложению преимущественно фенольных групп. Это различие связано с большей адсорбцией атомов платины на группах R<sub>3</sub>C–OR, кобальт же в основном адсорбируется на карбоксильных центрах. В то же время титриметрическим методом показано удаление карбоксильных групп на стадии отжига и восстановления [217], что противоречило данным РФЭС. К сожалению, авторы не привели спектры C1s, по которым можно было бы точнее определить изменение концентрации карбоксильных и фенольных групп на поверхности носителя.

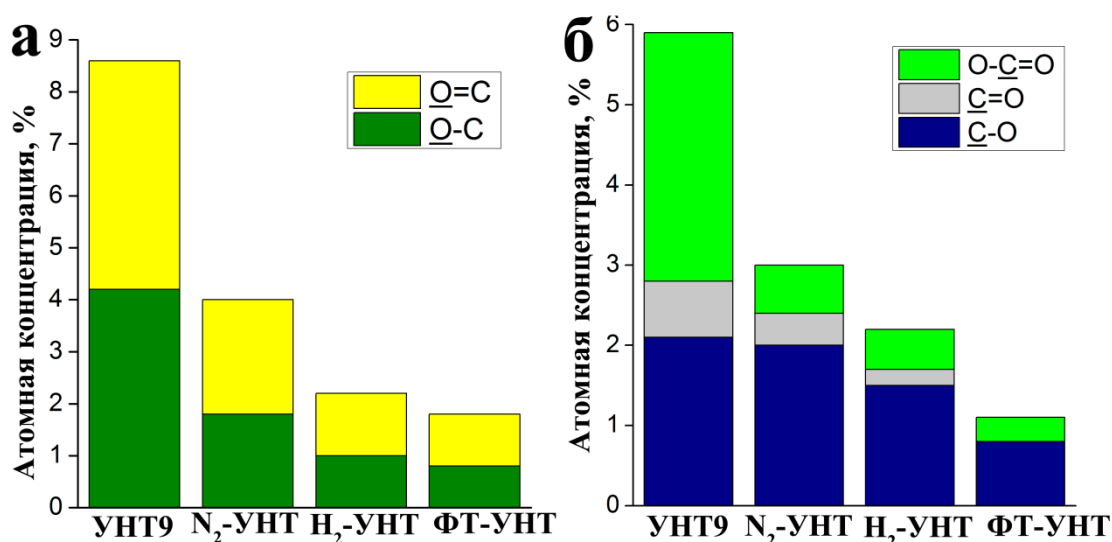


Рисунок 56 – Содержание и тип кислорода (а) и углерода (б), входящих в состав функциональных групп носителя катализатора Co/УНТ9 по данным РФЭС

На стадии восстановления содержание всех компонент в спектре C1s уменьшалось (рисунок 56б). При этом наиболее сильно снижалось количество  $\text{—C—O}$  групп, входящих в состав гидроксидов (фенолов) и эфиров. Вместе с тем, методом ТПВ на этой стадии было установлено восстановление функциональных групп окисленных УНТ (рисунок 50б). Так как образец  $\text{H}_2$ -УНТ представляет собой отмытый от кобальта носитель, можно предположить, что в случае восстановления катализатора водород взаимодействует не с функциональными группами носителя, а с CO или  $\text{CO}_2$ , выделяющимися при разложении этих групп. К тому же, большинство карбоксильных групп разлагается при отжиге. В работе [217] отмечалось, что водород может мигрировать от металла к поверхности носителя и способствовать разложению функциональных групп. По-видимому, в результате термообработки в среде водорода при  $400^\circ\text{C}$  некоторые группы были восстановлены, но большая часть – разложены. Количество образованных  $\text{—C—O}$  при восстановлении карбоксидов было гораздо меньшим, чем число элиминированных. Наконец, после 70 ч процесса ФТ в спектре C1s присутствовали в основном  $\text{—C—O}$  группы и небольшое число карбоксильных. Несмотря на то, что карбоксильные группы являются наиболее лабильными к разложению, данная компонента остаётся в спектре C1s даже после процесса ФТ, так как фрагмент  $\text{O=C—O}$  может входить в состав гораздо более устойчивых лактонных и ангидридных групп. В спектре O1s образца ФТ-УНТ присутствовали C-O и C=O связи, что косвенно указывает на хинонные группы, которые также являются стабильными при высоких температурах наряду с простыми эфирами и фенолами [218].

Удельная площадь поверхности носителя УНТ9 возрастала на протяжении отжига и восстановления катализатора Co/УНТ9, а после процесса ФТ – снижалась (таблица 12). Такое поведение, может быть объяснено путём сравнения распределения объёма пор данных образцов (рисунок 57). После отжига микропоры расширялись, а число мезопор ( $R\sim 9\text{--}17$  нм) росло, вследствие окислительного воздействия  $\text{NO}_2$ . Восстановление катализатора приводило к появлению новых пор с радиусом 6-8 нм, при этом общий объём пор с радиусом 9-17 нм не увеличивался. Данные ТПВ носителей и катализаторов свидетельствовали о снижении температуры метанирования УНТ в присутствии частиц Co (рисунок 50б). Можно предположить, что кристаллиты металла способствовали травлению поверхности УНТ в токе водорода в местах локализации Co.



Таблица 12 – данные низкотемпературной сорбции азота для УНТ9 на разных этапах приготовления и испытания катализатора

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$
УНТ9	249±13	0,62
N <sub>2</sub> -УНТ	288±14	0,77
H <sub>2</sub> -УНТ	336±17	0,87
ФТ-УНТ	309±16	0,85

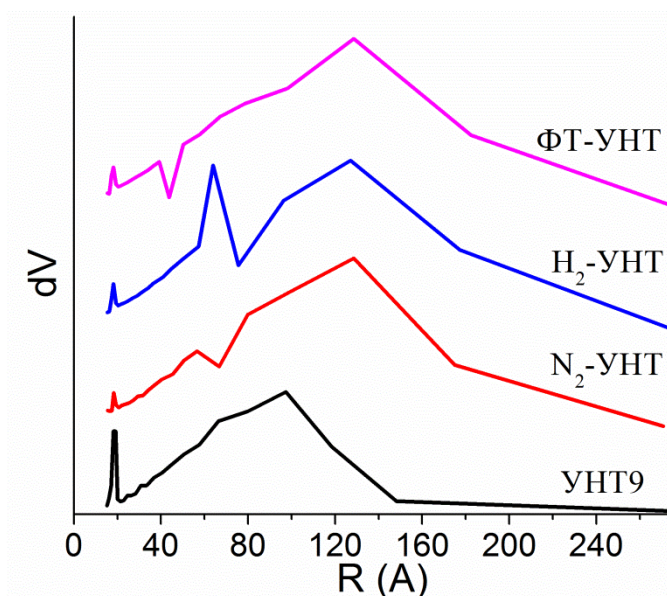
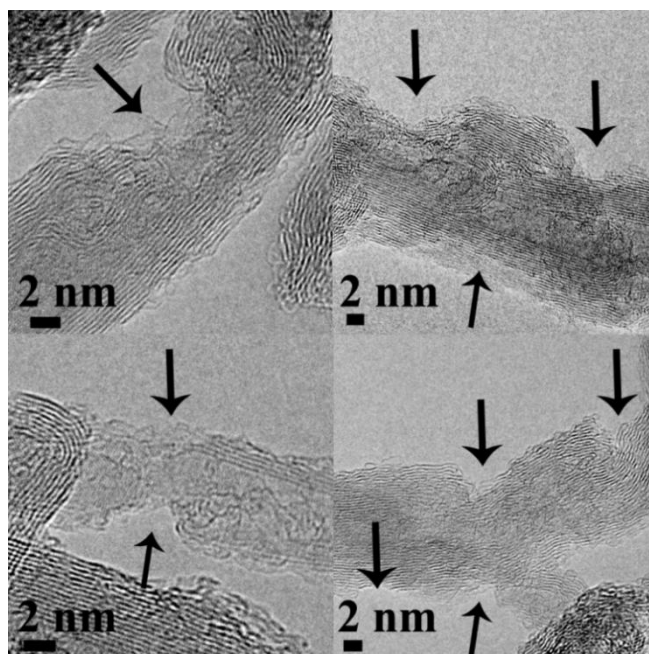


Рисунок 57 – распределение объема пор по размерам в носителе УНТ9 на разных этапах приготовления и испытания катализатора

Действительно, исследование образца H<sub>2</sub>-УНТ методом ПЭМ позволило обнаружить дефекты, образованные при травлении (рисунок 58). Тяжёлые продукты процесса ФТ частично блокировали поры носителя в течение проведения каталитических экспериментов, что привело к уменьшению объема пор в образце ФТ-УНТ по сравнению с H<sub>2</sub>-УНТ (таблица 12).



*Рисунок 58 – Микрофотографии ПЭМ образца H<sub>2</sub>-УНТ. Стрелки указывают на дефекты, сформировавшиеся при травлении УНТ в процессе восстановления катализатора*

Значение  $I_{D1}/I_G$  в КР-спектрах значительно увеличивалось на стадии восстановления, что свидетельствует об увеличении дефектности поверхности УНТ и образования большого количества краевых атомов углерода (рисунок 59а). Соотношение  $I_{D2}/I_G$ , уменьшалось после отжига катализатора, а затем не изменялось при его дальнейшей обработке. Такое различие в изменениях  $I_{D1}/I_G$  и  $I_{D2}/I_G$  нетипично, так как в большинстве описанных случаев эти параметры изменяются симбатно. Известно, что линия D2 (D') присутствует в КР-спектрах различных полициклических систем типа коронена, его модификаций в виде системы с циклогептановым кольцом в центре [219] и антрацена [220]. Возникновение линии относится к дыхательной моде центрального кольца и ассиметричным валентным колебаниям вокруг него. Присутствие линии D2 в спектрах малых графеновых фрагментов предсказано теоретически [221]. Вероятно, в структуре УНТ присутствуют полициклические фрагменты, сильно окисленные оксидом азота NO<sub>2</sub>, выделяющимся при разложении нитрата Со в процессе отжига катализатора, и эксфолиированные фрагменты верхних слоёв УНТ. В то же время, удаление обрывков верхних слоёв должно влиять и на интенсивности линий D3 и D4, также присутствующих в спектрах полициклических систем [219]. Действительно,  $I_{D3}/I_G$  и, особенно,  $I_{D4}/I_G$  снижались при отжиге катализатора, подобно  $I_{D2}/I_G$  (рисунок 59б). Ширина линии G на этой стадии также уменьшалась, свидетельствуя о частичном удалении дефектных фрагментов верхних слоёв.

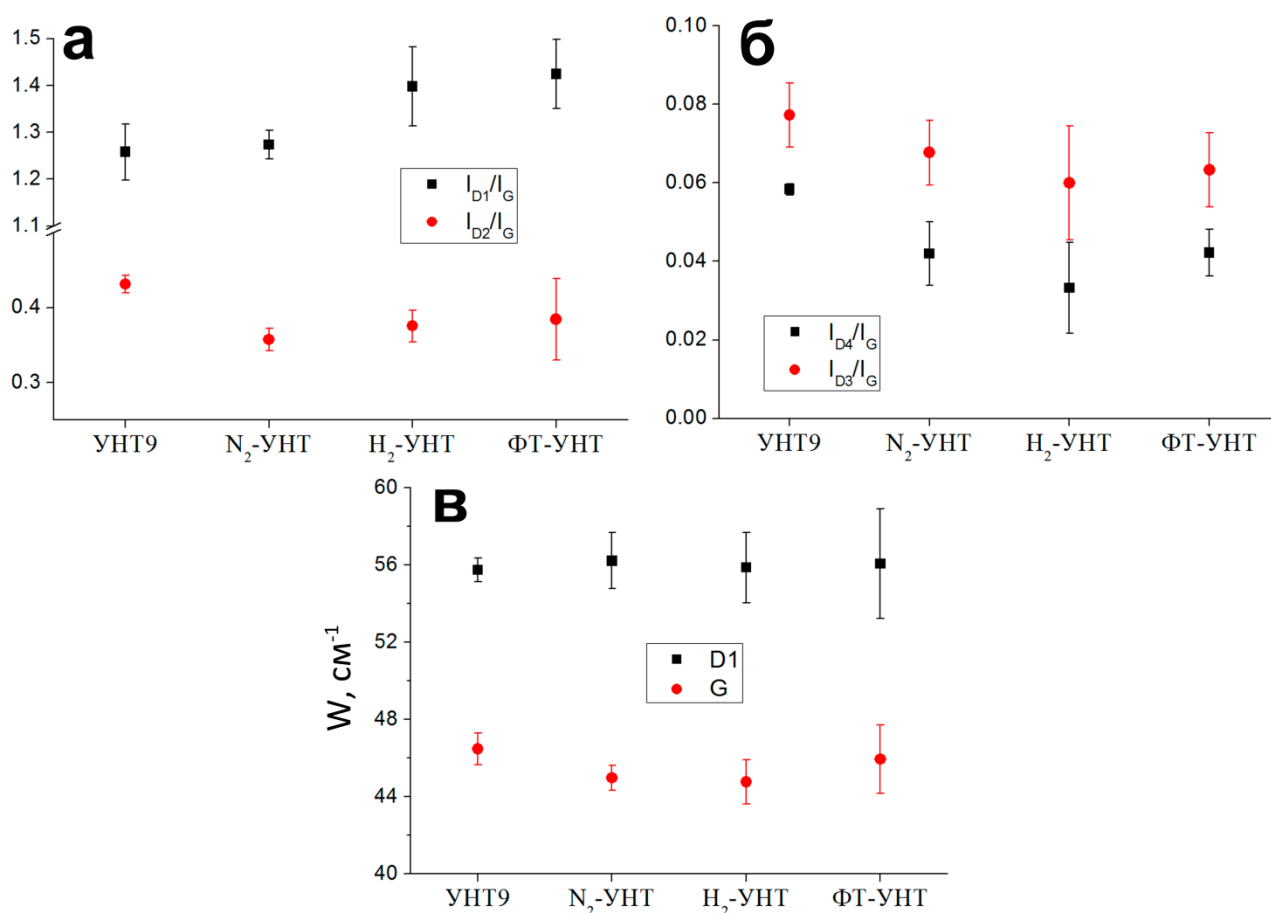


Рисунок 59 – Соотношения  $I_{D1}/I_G$ ,  $I_{D2}/I_G$ ,  $I_{D3}/I_G$ ,  $I_{D4}/I_G$  и ширины на полувысоте линий G и D1 носителя УНТ9 на различных стадиях приготовления и испытания катализатора 15Co/УНТ9

Среднее значение ширины линии D1 в УНТ9 не менялось на всём протяжении жизненного цикла катализатора. В то же время, повышение стандартного отклонения может быть связано с одновременным протеканием ряда процессов, ведущих к трансформации поверхности и имеющих противоположное влияние на ширину D1: разложением функциональных групп, окислением дефектов, травлением поверхности, заполнением пор тяжёлыми углеводородами при гидрировании CO. Последний процесс повышает интенсивности линий D3 и D4 в образце ФТ-УНТ по сравнению с H<sub>2</sub>-УНТ.

На основании данных КР-спектроскопии схему трансформации системы катализатор-носитель на разных стадиях жизненного цикла катализатора можно представить следующим образом (рисунок 60):

- 1) На стадии пропитки частицы нитрата стабилизируются на сильно окисленных участках поверхности;
- 2) отжиг катализатора сопровождается окислением поверхностных дефектных фрагментов (эксфолированных слоёв, полифениленов, полиенов);

- 3) восстановление ведёт к удалению оставшихся фрагментов и появлению большого количества краевых атомов углерода (по-видимому, метанирование в местах локализации частиц Co);
- 4) образование тяжёлых углеводородов в процессе ФТ добавляет неструктурированные углеродные примеси на поверхность УНТ.

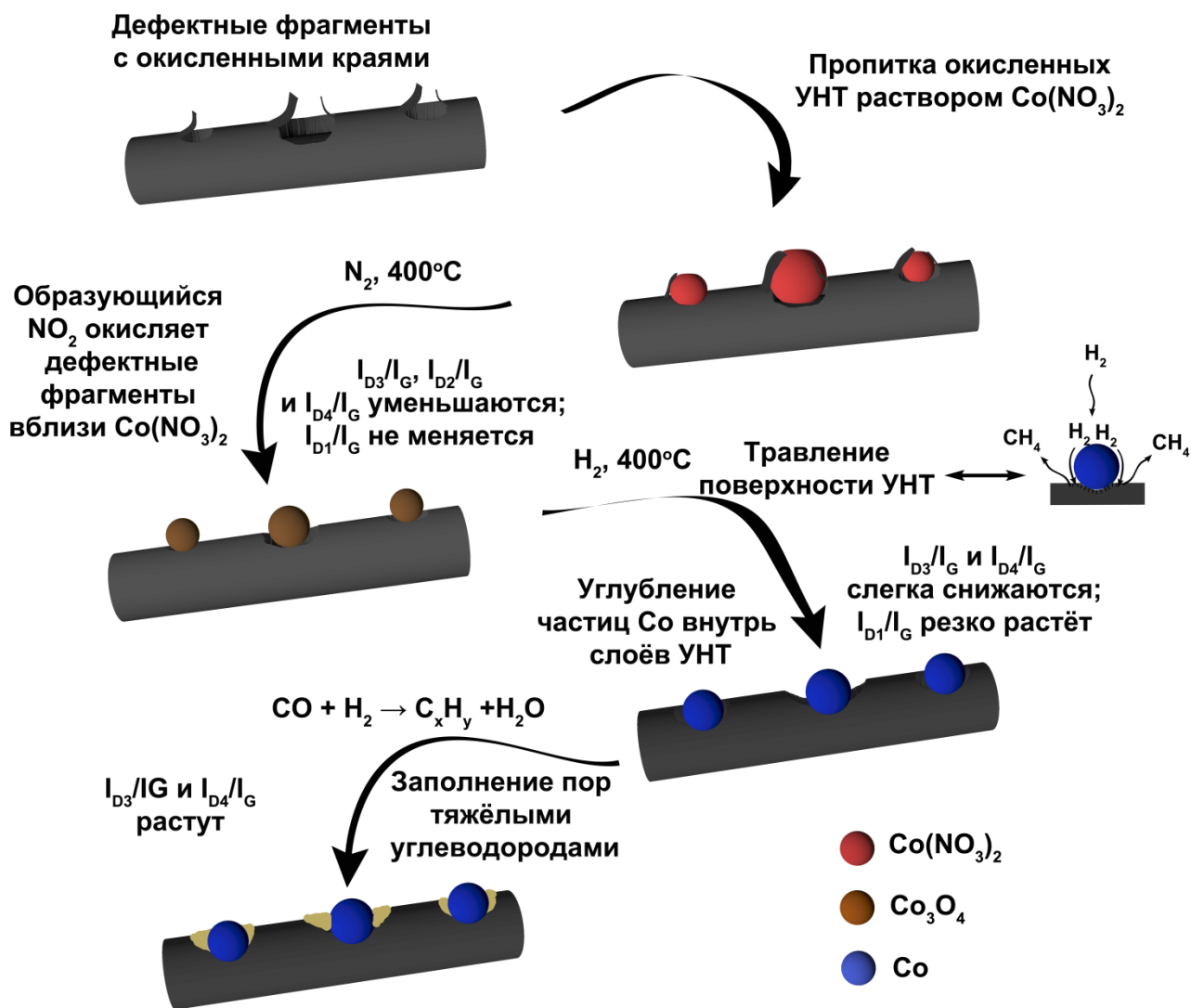


Рисунок 60 – Схема трансформации структуры катализатора Co/УНТ9 при пропитке, отжиге, восстановлении и гидрировании CO

Таким образом, можно выявить роль поверхностных функциональных групп и структурных дефектов в стабилизации частиц кобальта при приготовлении и испытании катализаторов Co/УНТ. На стадии пропитки большое количество функциональных групп способствует равномерному распределению нитрата кобальта по поверхности УНТ благодаря электростатическому удерживанию ионов  $\text{Co}^{2+}$  подобно тому, как ионы  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

адсорбировались на карбоксильных группах окисленных УНВ в [222]. Так как кислородные группы локализуются на дефектах поверхности, то в процессе отжига не происходит спекания частиц оксида, несмотря на разложение большей части карбоксильных групп и общему снижению поверхностного кислорода. На стадии восстановления частицы металла протравливают поверхность УНТ, что ведёт к их ещё большей стабилизации. Остаточные кислородные группы (хиноны, фенолы и простые эфиры) также способствуют предотвращению спекания кобальта в процессе каталитической реакции, что было также отмечено в исследовании катализаторов Pt/УНВ [217]. Таким образом, дисперсия металла зависит от содержания кислорода на поверхности носителя, тогда как на каталитическую стабильность более сильное влияние оказывает геометрия последней.

#### **4.4. Влияние кристаллической структуры кобальта на каталитические свойства Co/УНТ в процессах гидрирования оксидов углерода**

В главе 4.3.1 показано, что при окислении поверхности носителя наряду с понижением размера частиц меняется степень кристалличности нанесённого металла (рисунок 50а). Для исследования особенностей протекания процессов восстановительной конверсии оксидов углерода на малых частицах кобальта с разной степенью кристалличности содержание металла в катализаторах снизили до 5 масс.% [190, 207, 223]. В качестве носителей использованы окисленные при 120 °С УНТ120, а также УНТ90, обработанные азотной кислотой в течение того же времени (6 ч), но при 90°С (таблица 5).

Образцы УНТ90 и УНТ120 исследованы методами БЭТ, РФЭС и КР (таблица 13). Кипячение УНТ при 120°С привело к значительно большей поверхностной концентрации кислорода и краевых атомов углерода, в отличие от обработки при меньшей температуре. При этом значения удельной поверхности полученных образцов близки.

*Таблица 13 – Удельная площадь поверхности, поверхностная концентрация кислорода и соотношение  $I_{D1}/I_G$  в образцах УНТ90 и УНТ120 по данным БЭТ, РФЭС и КР спектроскопии*

<b>Образец</b>	<b><math>S_{уд}, м^2/г</math></b>	<b><math>O_{РФЭС}, ат. \%</math></b>	<b><math>I_{D1}/I_G</math></b>
УНТ90	232±12	5,3	0,96±0,08
УНТ120	237±12	8,2	1,19±0,05

Результаты ТПВ катализаторов 5Co/УНТ90 и 5Co/УНТ120 приведены на рисунке 61. В случае 5Co/УНТ120 на кривой поглощения водорода наблюдается один основной пик в диапазоне 350–600°C, правое плечо которого имеет сложную форму. По-видимому, этот образец содержит более мелкие и сильнее связанные с поверхностью частицы Co, чем 5Co/УНТ90, что ведёт как к смещению процесса восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в более высокотемпературную область, так и к интенсификации метанирования. Вместе с тем, температурный интервал процессов восстановления обоих катализаторов оказался схожим. По сравнению с катализаторами с содержанием кобальта 15 масс.% температура основного пика восстановления образцов с 5% Co сдвинута в сторону меньших значений. Возможно, это связано с лимитированием процесса диффузией  $\text{H}_2$  через оксид в более крупных частицах.

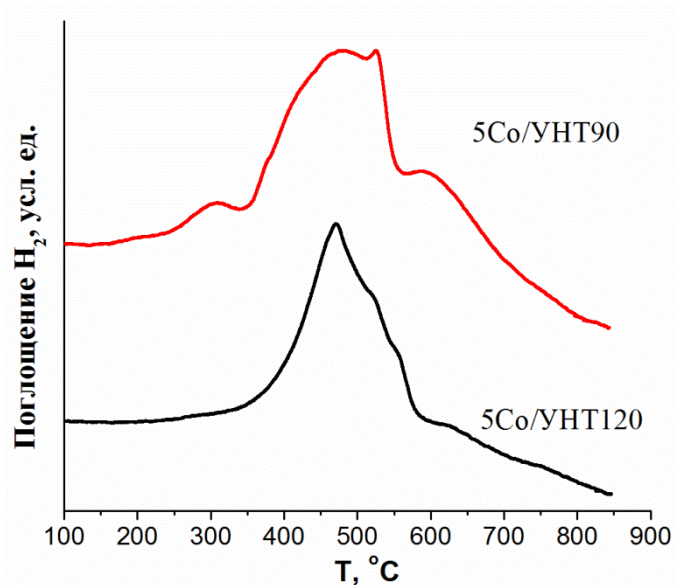


Рисунок 61 – Кривые ТПВ катализаторов 5Co/УНТ90 и 5Co/УНТ120

На рисунке 62 представлены микрофотографии ПЭМ восстановленных катализаторов 5Co/УНТ90 и 5Co/УНТ120. В образце 5Co/УНТ90 диаметр частиц Co варьировался в диапазоне 1.5–2.5 нм, при этом, по данным электронной микродифракции, кристаллиты представляли собой фазу CoO (рисунок 62 а,б,в). Большая часть частиц кобальта в составе 5Co/УНТ120 имела аморфную структуру, и на дифрактограмме присутствовали рефлексы, принадлежащие только графиту (рисунок 62 г,д,е). Содержание Co в виде оксида CoO на поверхности УНТ120 после восстановления и пассивации было подтверждено методами EDX (рисунок 62ж,з) и РФЭС (рисунок 62и). В процессе изготовления тонких покрытий из переходных металлов на сапфировых стёклах показано, что лишь кобальт может быть получена в аморфном состоянии при умеренных температурах, в отличие от Ni, Fe, Cr и Mn [224].



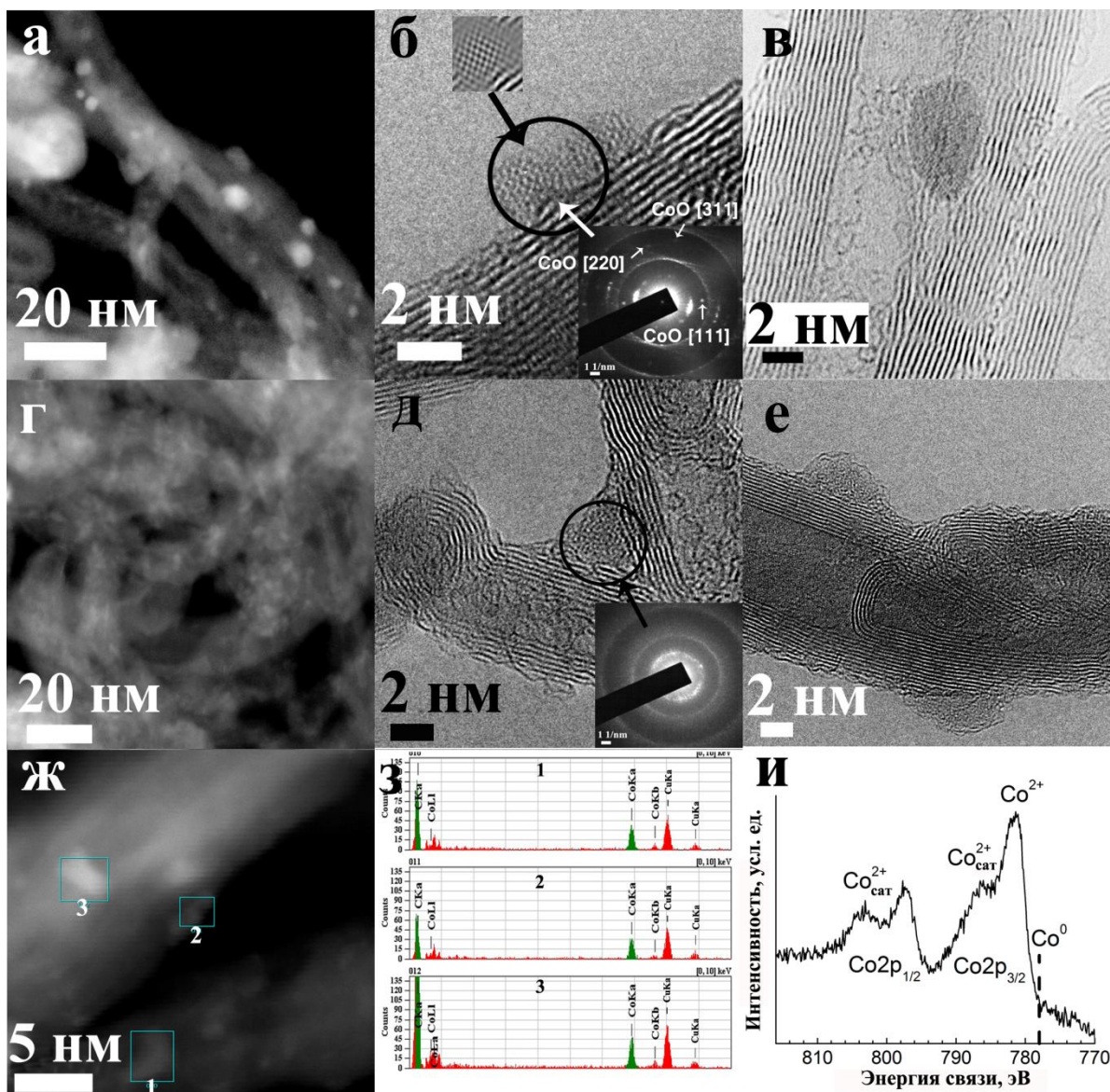


Рисунок 62 – Микрофотографии ПЭМ и данные микродифракции восстановленных и пассивированных образцов 5Co/УНТ90 (а, б, в) и 5Co/УНТ120 (г, д, е); определение элементного состава частиц методом EDX (ж,з) и спектр РФЭС Co2p (и) восстановленного и пассивированного образца 5Co/УНТ120

Причиной для столь сильного различия в структуре катализаторов, нанесённых на окисленные УНТ, может быть различное распределение нитрата кобальта по поверхности носителя в процессе пропитки [184, 206, 225] (см. главу 4.3.1). Высокая концентрация поверхностных групп, способствует равномерному покрытию УНТ нитратом. На стадии отжига и восстановления слой нитрата трансформируется в кобальтовые частицы с незначительной степенью кристалличности, поскольку взаимодействие атомов кобальта с носителем и дефекты верхних слоёв УНТ препятствуют диффузии Co по поверхности и, как следствие, его кристаллизации.

Известно, что аморфный кобальт кристаллизуется при 300-500°C [224, 226-231]. Образец Co/УНТ120 повторно восстанавливали в токе водорода при 400°C 4 ч с последующим активированием в токе гелия при 300°C в течение 3 ч. Исследование методами ПЭМ и электронной дифракции активированного катализатора (5Co/УНТ120А) подтвердило образование частиц CoO с кристаллической решёткой (рисунок 63а,б). Также в активированном образце обнаружены характерные дефекты поверхности УНТ (рисунок 63в), схожие с зафиксированными в H<sub>2</sub>-УНТ (рисунок 58). По-видимому, при активации часть кобальта агломерировала в более крупные частицы с последующей кристаллизацией.

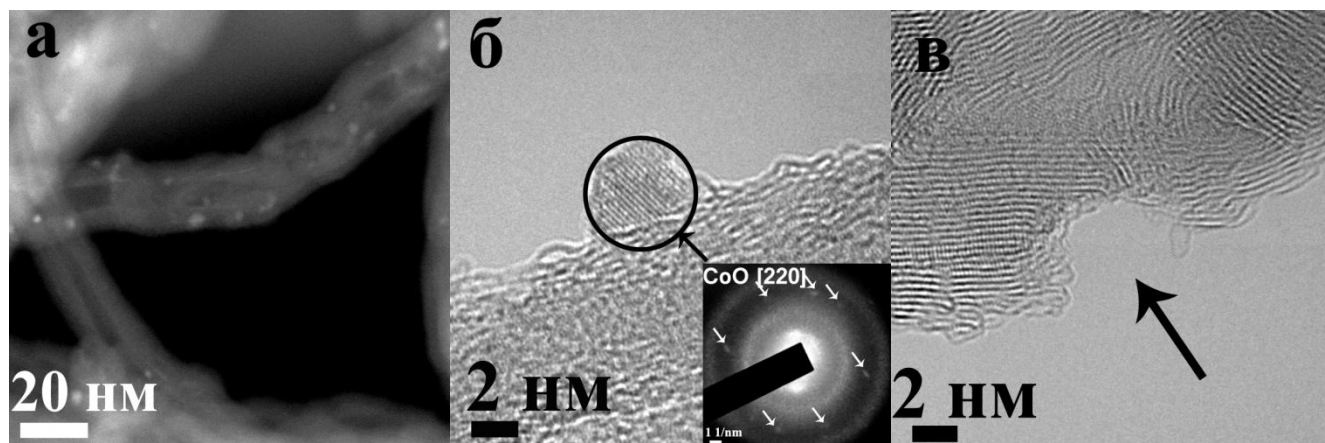


Рисунок 63 – Микрофотографии ПЭМ и электронная дифрактограмма образца 5Co/УНТ120А

Все катализаторы исследованы в процессах гидрирования CO и CO<sub>2</sub>. 5Co/УНТ120 оказался неактивным в гидрировании CO<sub>2</sub> и малоактивным в гидрировании CO (таблица 14). При этом при гидрировании CO зафиксирована высокая селективность по отношению к CO<sub>2</sub>. S(C<sub>5+</sub>) была низкой, по-видимому, из-за очень малого размера частиц. В отличие от 5Co/УНТ120, образцы 5Co/УНТ90 и 5Co/УНТ120А продемонстрировали заметную конверсию CO и CO<sub>2</sub> и более высокую S(C<sub>5+</sub>). При этом селективность к CO<sub>2</sub> в гидрировании CO была также высока. Как отмечалось в главе 2.4.5, в литературе не существует более или менее чёткого понимания влияния степени кристалличности кобальта на его каталитическую активность в процессе ФТ. К примеру, в [232] кристаллические частицы сплава Co–В обладали заметно большей конверсией (57%), чем аморфные (5%), а селективность аморфных и кристаллических катализаторов значительно различалась, что близко к тенденциям, полученным в настоящей работе.



Таблица 14 – Конверсия (X) и селективность (S) катализаторов в процессах гидрирования CO (210°C, P = 1 атм, GHSV = 1100 мл/(г<sub>кат</sub>·ч), H<sub>2</sub>:CO = 2:1) и CO<sub>2</sub> (300°C, GHSV = 1000 мл/(г<sub>кат</sub>·ч), H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 4:1). Погрешности измерения конверсии даны ввиду их малых значений для демонстрации различия величин

Катализатор	Гидрирование CO					Гидрирование CO <sub>2</sub>		
	X <sub>CO</sub>	S <sub>CO2</sub>	S <sub>CH4</sub>	S <sub>C2-C4</sub>	S <sub>C5+</sub>	X <sub>CO2</sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>CH4</sub>
5Co/УНТ90	5,5±0,5	20	33	15	32	19	64	36
5Co/УНТ120	0,7±0,1	27	42	19	12	0	0	0
5Co/УНТ120А	3,5±0,5	20	37	16	27	14	75	25

Для того чтобы подтвердить наличие металлического кобальта в образце 5Co/УНТ120 в процессе ФТ, проведён магнитометрический анализ отработанного катализатора, результаты которого приведены на рисунке 64. Установлено, что в отработанном катализаторе находится значительное количество металлического кобальта, так как исходная намагниченность образца не равна нулю. Также определена степень восстановления катализатора при 400°C – 80%, что близко к значению для катализатора 15Co/УНТ9 (~74%), определённому тем же методом. Сравнить эти значения с данными метода ТПВ не представляется возможным из-за сильного влияния метанирования УНТ на кривую ТПВ в случае углеродных носителей [64].

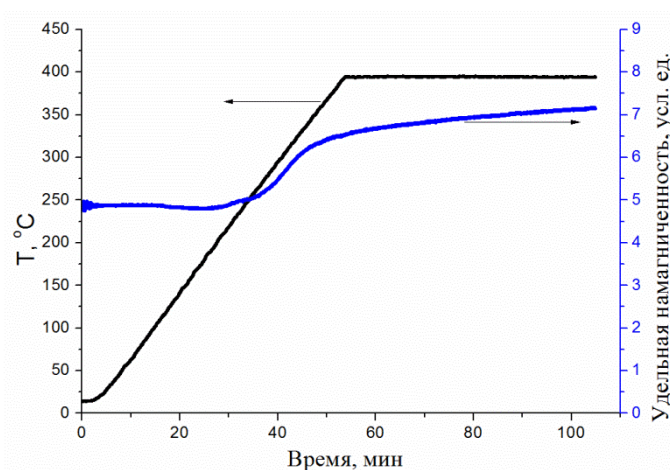


Рисунок 64 – Кривая удельной намагниченности при восстановлении отработанного катализатора 5Co/УНТ120 в токе водорода. Ненулевая исходная намагниченность отражает наличие большого количества частиц Co<sup>0</sup>

Равновесие между CO и CO<sub>2</sub> в процессе ФТ определяется реакциями КВГ и ДП. Некоторые исследования приписывают высокий выход CO<sub>2</sub> в процессе гидрирования CO высокой активности малых частиц кобальта в реакции КВГ из-за их плохой способности к

восстановлению [79], что также подтверждается данными ТПВ (рисунок 61). Для того, чтобы определить вклад реакции ДП в селективность по  $\text{CO}_2$  и проследить изменения в размере частиц в процессе ФТ, методом ПЭМ исследованы отработанные в течение 70 ч и пассивированные смесью  $\text{O}_2/\text{Ar}$  катализаторы 5Co/УНТ90 и 5Co/УНТ120 (Рисунок 65). Установлено, что катализатор 5Co/УНТ90 содержал большое количество частиц размером 3-10 нм после проведения каталитической реакции (рисунок 65а-в). В случае 5Co/УНТ120 спекания частиц практически не наблюдалось (Рисунок 65г), однако обнаружены небольшие агломераты кристаллических частиц (Рисунок 65е). Разница в степени укрупнения частиц обусловлена большей степенью окисления носителя (см. главу 4.3.3).

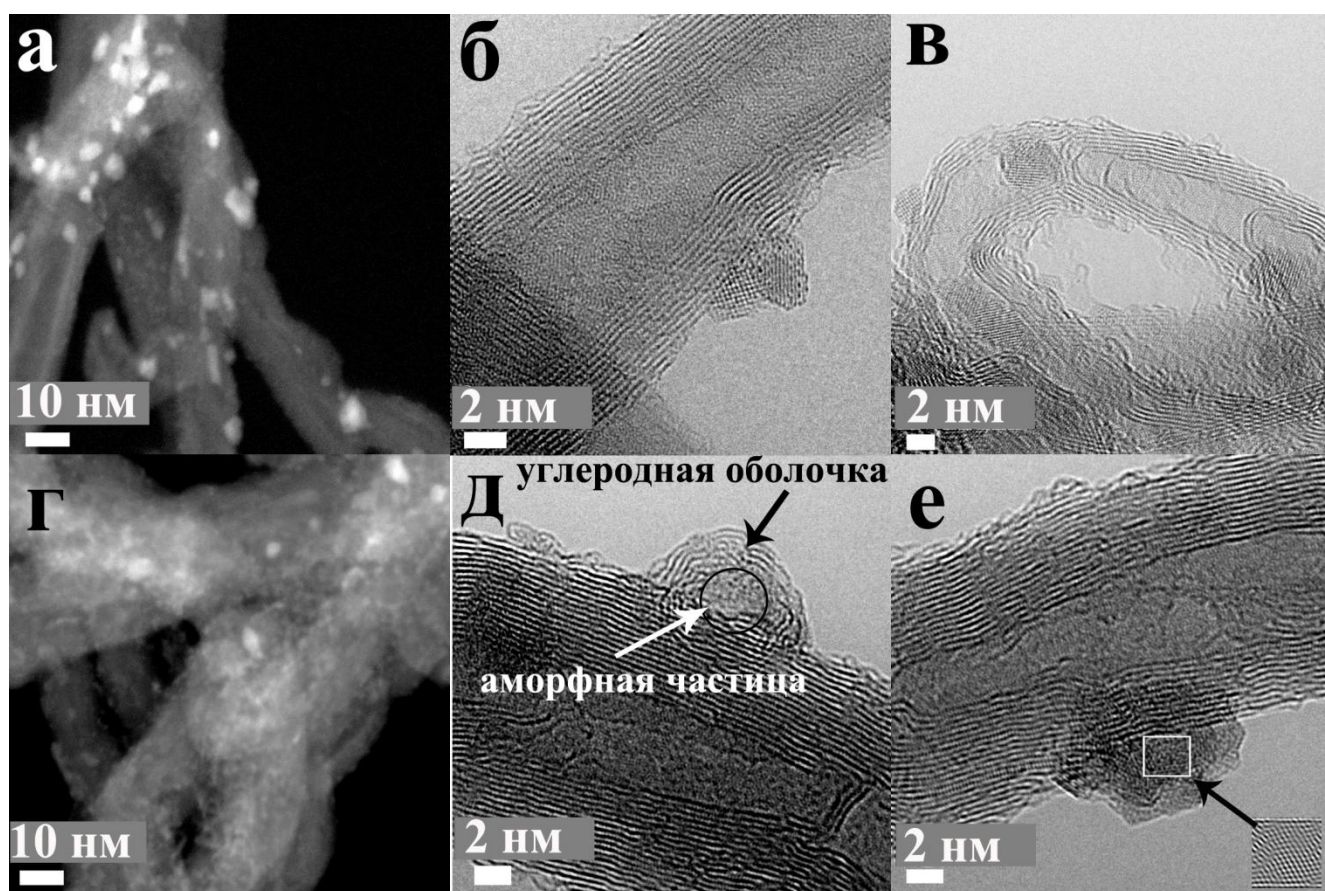


Рисунок 65 – Микрофотографии ПЭМ пассивированных катализаторов 5Co/УНТ90 (а-в) и 5Co/УНТ120 (г-е) после 70 ч процесса ФТ

На рисунке 66 показано распределение размеров частиц до и после 70 ч процесса ФТ. Для 5Co/УНТ90 характерно существенное увеличение среднего диаметра частиц Co, а для 5Co/УНТ120 укрупнения Co практически не происходило. После активации образца 5Co/УНТ120 средний размер частиц также возрастал, что подтверждает спекание Co.

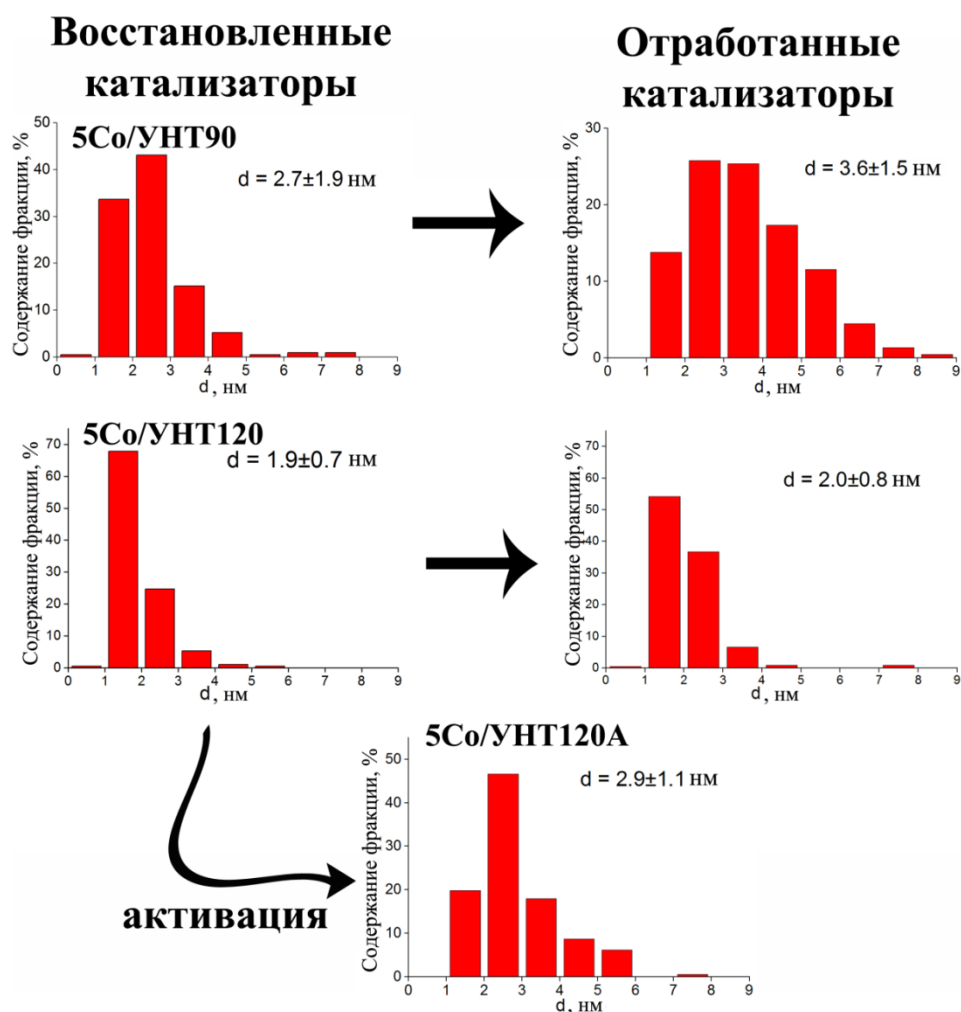


Рисунок 66 – Распределение частиц по размерам в восстановленных, активированном и отработанных катализаторах с 5 масс.% Со

Методом ПЭМ установлено, что аморфные частицы в отработанном катализаторе 5Co/УНТ120 покрыты оболочкой из углерода (рисунок 65д), что, по-видимому, является следствием реакции ДП. Подобных оболочек не обнаружено в образце 5Co/УНТ90, а также на кристаллических частицах в самом 5Co/УНТ120, что позволяет предположить диспропорционирование (ДП) СО преимущественно на частицах с плохой степенью кристалличности. Для подтверждения того, что ядро подобных core-shell частиц содержит кобальт, проведены дополнительные исследования методами ПЭМ и EDX (Рисунок 67). Полученные данные объясняют ненулевую исходную намагниченность отработанного образца 5Co/УНТ120 (рисунок 64), так как углеродная оболочка стабилизирует металл, не давая ему окислиться до оксида при пассивации.

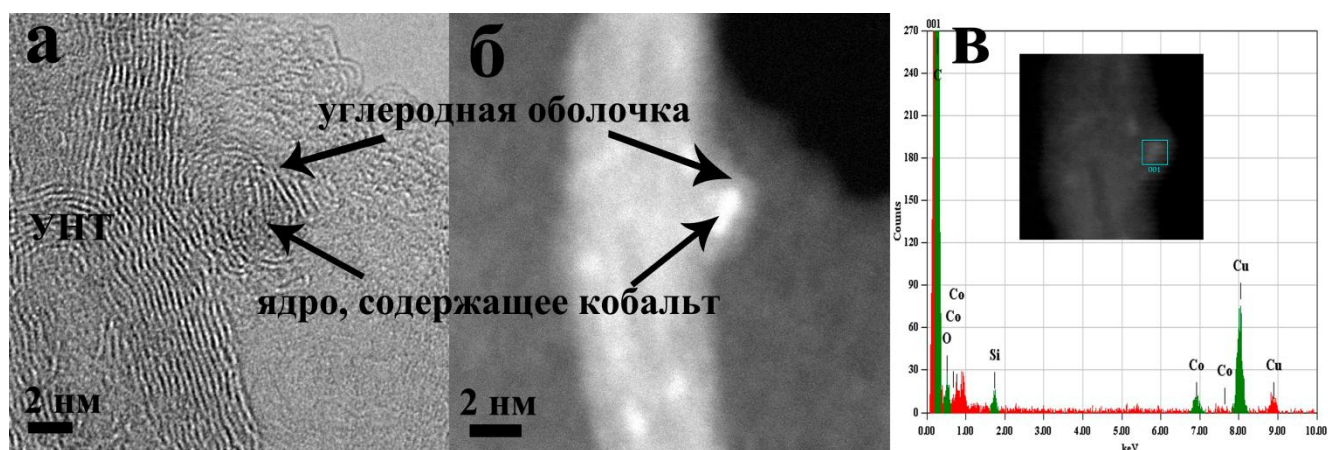


Рисунок 67 – Микрофотографии ПЭМ отработанного катализатора 5Co/УНТ120 в режиме высокого разрешения (а), темнопольного изображения (б) и спектр EDX с отмеченным местом набора (в)

Литературные данные в [229] свидетельствуют о том, что реакция (4) ДП ингибируется в присутствии больших количеств  $\text{CO}_2$ . Можно предположить, что молекулы  $\text{CO}$ , сорбируясь на поверхности кристаллического кобальта, реагируют с водородом или водой с образованием углеводородов или  $\text{CO}_2$  (процесс ФТ или реакция (3) КВГ), что предотвращает реакцию ДП. В случае частиц с низкой степенью кристалличности гидрирования практически не происходит. При этом отсутствие протекания процесса ФТ способствует реакции (4) ДП. Аморфные частицы кобальта содержат большое количество координационно-ненасыщенных атомов, которые быстро координируют молекулы  $\text{CO}$  с образованием карбидных интермедиатов, что ведёт к появлению углеродной оболочки. Подтверждением этой гипотезы могут служить последние данные о том, что диссоциация  $\text{CO}$  на аморфных частицах  $\text{Co}$  происходит уже при  $57^\circ\text{C}$  [233]. Там же показано, что для полного протекания реакции ДП необходима температура около  $230^\circ\text{C}$ , что близко к условиям проведения процесса ФТ. Кристаллические частицы в 5Co/УНТ90 и 5Co/УНТ120А содержат гораздо меньшее количество координационно-ненасыщенных атомов кобальта. Вместе с тем, частицы металла в данных образцах слишком малы, чтобы обеспечить высокую селективность к длинным углеводородам. Таким образом, они способствуют высокой селективности по метану, что объясняется повышенной концентрацией водорода на активных центрах [73].

В таблице 15 приведены значения ТОФ для процесса ФТ на исследованных катализаторах, определённые методом ПЭМ. Атомы металла в катализаторе 5Co/УНТ120 гораздо менее активны, чем в случае двух других образцов. Значения ТОФ для 5Co/УНТ90 и 5Co/УНТ120 близки к полученным ранее Беземером с коллегами для частиц размером  $\sim 3$  нм в катализаторах  $\text{Co}/\text{УНТ}$  при  $220^\circ\text{C}$  и 1 бар [63].



Таблица 15 – Значения TOF исследуемых катализаторов

Катализатор	TOF ( $10^{-3} \text{c}^{-1}$ )
5Co/УНТ90	1,94
5Co/УНТ120	0,14
5Co/УНТ120А	1,00

Качественная модель влияния кристалличности металла на процесс ФТ может быть основана на каталитических результатах (таблицы 14 и 15) и данных ПЭМ. Образованные на аморфных и высокодефектных частицах кобальта атомы углерода формируют оболочку, что ведёт к снижению количества активных центров, затрудняя диффузию реагентов к поверхности металла (Рисунок 68). При этом на малых кристаллических частицах происходит метанирование CO.

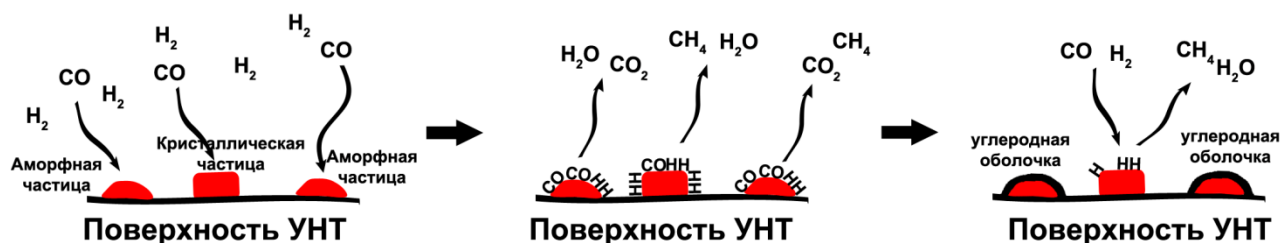


Рисунок 68 – Модель процесса ФТ на малых частицах Co с разной степенью кристалличности

Стоит отметить, что в случае гидрирования  $\text{CO}_2$  в продуктах реакции выделялся CO. Данный результат может быть полезен для дальнейшего использования подобных систем, так как обратная реакция КВГ рассматривается как начальный этап производства ценных химикатов из углекислого газа. И 5Co/УНТ90, и 5Co/УНТ120А продемонстрировали большую селективность по CO, чем по  $\text{CH}_4$ . Данный факт может быть объяснён окислением малых частиц металла углекислым газом и водой и, как следствие, образованием оксидов кобальта, которые способствуют протеканию реакции обратной КВГ [234].

## 4.5. Изучение механизма дефункционализации УНТ

Образец УНТ12 выбран в качестве объекта исследования термической дефункционализации окисленных УНТ [196, 208].

### 4.5.1. Результаты РФЭС и ТГА

На рисунке 22 приведены кривые ТГА и ДТГ после вычитания данных второго нагрева из первого (см. главу 3.4.2) при скорости нагрева 10°C/мин. Процесс потери массы можно разделить на 4 диапазона (таблица 16).

Таблица 16 – Интерпретация данных ТГ

Температурный интервал, °С	Потеря массы, %	Разлагающиеся группы [218]
До 160	1,5	Десорбция воды
160-370	3,7	Карбоксильная, лактонная
370-530	2,8	Лактонная, ангидридная
530-840	5,4	Лактонная, фенольная, карбонильная, ангидридная, хинонная, эфирная

Отожжённые образцы УНТ160, УНТ370, УНТ530 и УНТ840 исследованы методом РФЭС. Установлено, что концентрация кислорода падала с увеличением температуры отжига, причём наибольшая потеря происходила в диапазоне 370-530°C (Таблица 17). Образец УНТ840 содержал кислород, несмотря на высокую температуру отжига, по-видимому, из-за частичного окисления следами воздуха содержащегося в камере анализатора, а также при переносе из термоанализатора в камеру РФЭС. Несоответствие диапазонов наибольшей потери кислорода и массы между результатами ТГА (530–840°C) и РФЭС (370–530°C) может быть вызвано разной методикой проведения исследований: в случае ТГА образец нагревался равномерно до 1200°C, в то время как для РФЭС прокалывание происходило в изотермичном (выдержка 2 ч при определённой температуре) режиме, что могло привести к разложению групп, стабильных до более высокой температуры в условиях проведения ТГА.

Таблица 17 – Концентрации кислорода и азота в зависимости от температуры отжига, определённые методом РФЭС

Образец	Температура обработки (°С)	O (ат.%)	N (ат.%)
УНТ12	-	8,6	0,5
УНТ160	160	7,2	0,4
УНТ370	370	5,2	0,2
УНТ530	530	3,0	0,2
УНТ840	840	1,3	0,0

Спектры C1s и O1s подвергнуты деконволюции, результаты приведены в таблице 18. Заметно, что содержание компоненты  $\underline{C}_{Ar}$ -C(O) снижалось в соответствии с падением концентрации кислорода, что подтверждает её отнесение к атомам углерода, связанным с кислородными группами (см. главу 4.1.1). Для удобства дальнейшего обсуждения все компоненты спектров обозначены номерами (спектры и графическое отображение компонент см. в приложении В, рисунки В-1 и В-2). Интенсивности компонент C3 и C4 достаточно трудно определить точно по причине их сильного перекрывания ассиметричной и высокоинтенсивной компонентой C1 ( $sp^2$ -C). Поэтому обсуждение результатов деконволюции РФЭС отожжённых образцов будет преимущественно основываться на данных области O1s и содержания карбоксильных групп (C5) из C1s.

Таблица 18 – Концентрации компонент в спектрах C1s и O1s по данным РФЭС

Область спектра	Энергия связи, эВ	Тип связи	Концентрация, ат. %				
			УНТ12	УНТ160	УНТ370	УНТ530	УНТ840
C1s	284.4	C=C ( $sp^2$ ) (C1)	78.3	82.8	88.1	93.2	97.7
	285.0	$\underline{C}_{Ar}$ -C(O) (C2)	7.0	4.9	2.3	1.2	0.0
	286.4	C-O (C3)	2.1	1.3	2.1	1.1	0.1
	287.2	C=O (C4)	0.7	0.8	0.7	0.5	0.8
	288.3–288.7	O=C-O (C5)	3.1	2.6	1.6	0.9	0.1
O1s	530.3	MoO <sub>3</sub>	–	–	–	–	0.1
	531.1–531.5	O=C (O1)	4.2	3.6	2.1	1.3	0.4
	533.2–533.3	O-C (O2)	4.4	3.7	2.8	1.7	0.6

#### 4.5.2. Механизм дефункционализации УНТ

Для полной характеристики процесса дефункционализации проведено исследование образца УНТ12 методом ТГА-МС. Так как увеличение скорости нагрева с 10 до 40°C/мин привело к практически полному исчезновению окисления УНТ и СО воздухом (рисунок 23), в дальнейшем мы будем преимущественно использовать результаты, полученные при скорости 40°C/мин. Для того, чтобы точнее проследить процессы выделения воды, СО и СО<sub>2</sub>, сигналы масс 19 (H<sub>2</sub>O), 28 и 44 подвергнуты вычитанию и математически разложены на компоненты (рисунок 69). Сигнал массы 30 также обработан подобным образом. Так как температурные диапазоны разложения групп зависят от скорости нагрева, мы будем обсуждать не абсолютные значения температур, а последовательность процессов, происходящих на поверхности УНТ12.

Разложение на компоненты масс-спектров также произведено для скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , а его результаты представлены в приложении В на рисунке В-3. Температуры и диапазоны пиков при обеих скоростях также представлены в приложении В (таблица В-1).

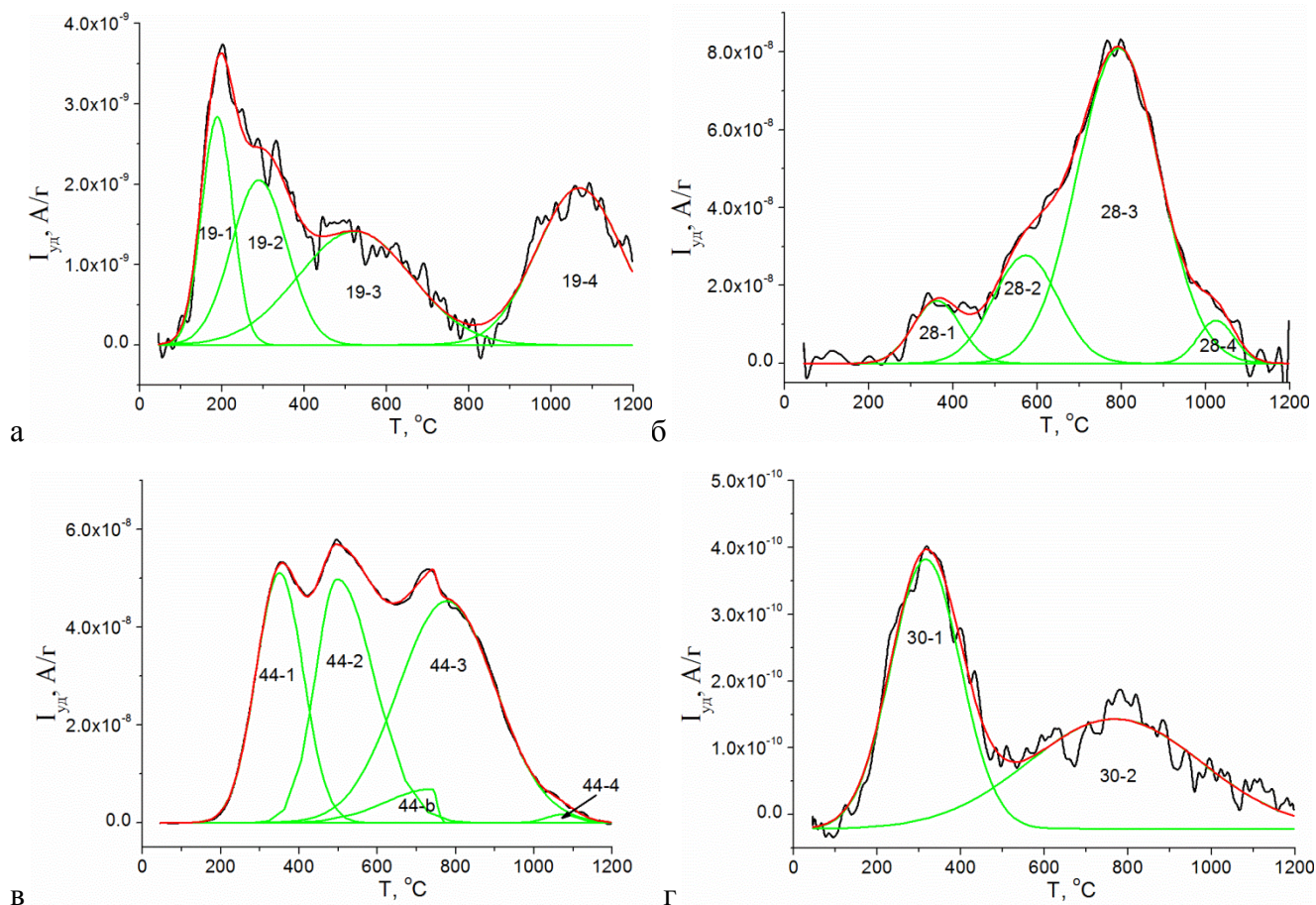


Рисунок 69 – Масс-спектры отходящих газов и их разложение на компоненты: дейтерированная вода (а),  $\text{CO}$  (б),  $\text{CO}_2$  (в) и масса 30 (г) (скорость нагрева -  $40^{\circ}/\text{мин}$ )

Особенностью функциональных групп окисленных УНТ является их жёсткое закрепление на поверхности. Таким образом, у этих групп имеется ограниченное число степеней свободы, связанное с изменениями углов и длин связи, а также вращением карбоксильных групп по связи С-С. Это увеличивает вероятность взаимодействия соседних групп между собой. Рисунок 70 демонстрирует предполагаемый комплекс процессов, происходящих при термической дефункционализации окисленных УНТ, включающий как взаимодействие фрагментов между собой, так и их десорбцию с поверхности. Все реакции в данной схеме относятся к пикам, полученным при разложении удельных ионных токов на компоненты (рисунок 69), и обозначены как «номер пика-номер процесса».



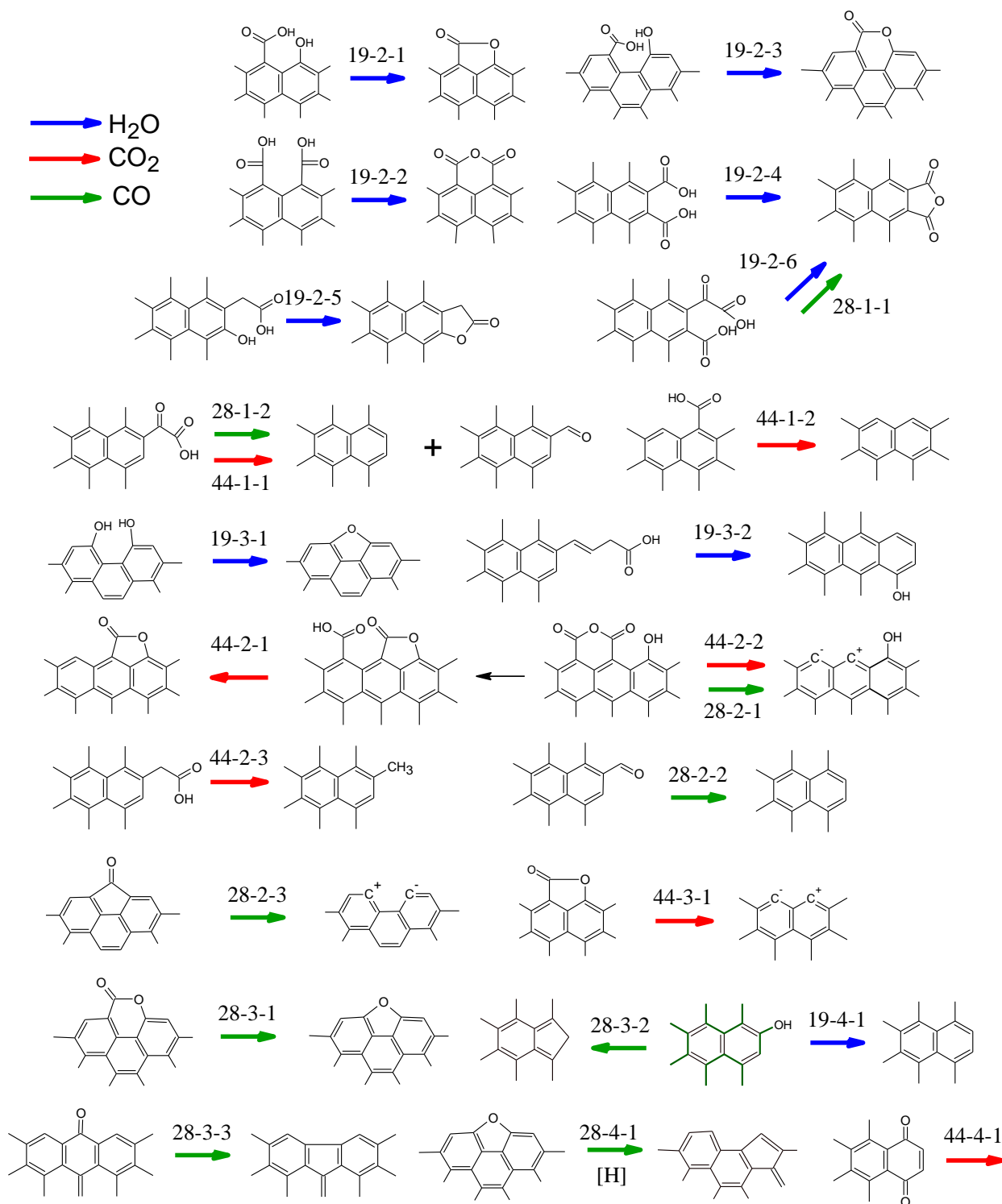


Рисунок 70 – предполагаемый механизм термической дефункционализации окисленных УНТ

Так как кислородсодержащие группы на поверхности УНТ способствуют адсорбции воды через образование водородных связей, первым процессом, происходящим при нагревании, является удаление адсорбированной воды (рисунок 69а, пик 19-1). Десорбция инициирует взаимодействие соседних групп между собой с образыванием лактонов, пиранов и ангидридов (рисунок 69, пик 19-2) [179]. Согласно данным РФЭС УНТ12 содержит преимущественно карбоксильные и гидроксильные группы (таблица 18), поэтому образование

данных соединений наиболее вероятно. Важно отметить, что структура образующихся групп зависит от локализации исходных фрагментов. К примеру, «кресельная» структура поверхности УНТ способствует формированию 1,2-пиронов (рисунок 70, 19-2-3), а «зигзагообразная» – ненасыщенных  $\gamma$ -лактонов (рисунок 70, 19-2-1). В определённых случаях (фрагмент фенилуксусной кислоты) зигзагообразная структура может также приводить к ненасыщенным  $\gamma$ -лактонам (рисунок 70, 19-2-5). Некоторые сильно окисленные фрагменты, такие, как кето- или оксикислоты, могут также образовывать ангидриды, выделяя воду и СО (рисунок 70, 19-2-6, 28-1-1). Данный процесс, как и прямое разложение кетокилот (рисунок 70, 28-1-2), является причиной появления пика 28-1 (рисунок 69б).

Так как УНТ окислены азотной кислотой, азотсодержащие группы также могут присутствовать на поверхности УНТ12 и десорбироваться при нагревании. По данным РФЭС, удаление азота наиболее резко происходит в диапазонах до 370°C и 530-840°C (таблица 17), что согласуется с характером выделения массы 30 (рисунок 69г), которая относится к соединениям NO и CH<sub>2</sub>O. Пик 30-1 может быть обусловлен разложением нескольких типов азотсодержащих групп: распад бензилнитратных фрагментов происходит как раз с образованием смеси NO, NO<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>O при 150-200°C [235, 236]. При этом сигнала от NO<sub>2</sub> в нашем случае не наблюдалось, что объясняется сложностью определения этого газа масс-спектрометрическими методами [237]. В работе [238] показано, что слой из нитробензола, высаженный на кремниевую поверхность, выделяет NO уже при 200°C. Выделение данного соединения из нитрогрупп приводит к образованию гидроксидов и вызывает увеличение компонент доли C3 и O2 в РФЭС спектре УНТ370 (таблица 18). Так как содержание азота в исследуемых УНТ чрезвычайно мало (менее 0.5 ат.%), определение его состояния методом РФЭС не представлялось возможным.

Первый пик в масс-спектре CO<sub>2</sub> (рисунок 69в, пик 44-1) относится к разложению фрагментов различных карбоновых кислот [164, 167, 218]: наряду с отдельными карбоксилами (рисунок 70, 44-1-2,) в данный пик также вносят вклад кислоты с акцепторами в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положении (44-1-1, или фрагмент салициловой кислоты [239], соответственно). Отметим, что процессы типа 44-1-1 могут приводить к образованию бензальдегидных фрагментов [240]. Интересно, что пики 19-2, 28-1, 44-1 и 30-1 находятся в практически одном и том же температурном интервале, что может косвенно подтверждать схожую природу разлагающихся или взаимодействующих групп. На этой стадии дефункционализации удаляются наиболее кислые группы, что было также подтверждено титриметрическими методами в работе [217].

Третий процесс выделения воды (рисунок 69а, пик 19-3) занимает широкий температурный диапазон по данным ТГА-МС при скорости нагрева 40°C/мин. Для того, чтобы объяснить его ширину, необходимо изучить масс-спектр H<sub>2</sub>O при 10°C/мин (приложении В, рисунок В-3а). В случае более медленного нагрева в полученном сигнале массы 19 выделяется

дополнительная компонента асимметричной формы, температурный диапазон которой соответствует поглощению кислорода (рисунок 23а). Можно предположить, что выделение воды в данном случае связано с окислением дефектных центров поверхности УНТ примесным кислородом. При этом более высокая скорость нагрева минимизирует этот эффект, что отражается в невозможности выделения компоненты окисления в спектре массы 19. Вместе с тем, наличие даже следов такого процесса вызывают уширения пика 19-3 на рисунке 69а. Схожая компонента также присутствует в спектре  $\text{CO}_2$  (рисунок 69в, пик 44-б) поверхности. Сам же пик 19-3, скорее всего, связан с дегидратацией фенолов или самоацилированием ненасыщенных карбоксильных кислот, таких как фрагмента фенилизокроотоновой кислоты (рисунок 70, 19-3-1, 19-3-2). Ацилирование является важной стадией трансформации поверхностных групп, так как формирует дополнительные фенольные группы, повышающие концентрацию компоненты С3 в спектре  $\text{C1s}$  образца УНТ370 (таблица 18).

Пики 28-2 и 44-2, как правило, относят к разложению ангидридов карбоновых кислот [164, 218, 241]. В настоящей работе пик 44-2 имеет асимметричную форму, которая объясняется сложностью механизма данного процесса. Мы предполагаем, что процесс происходит в две стадии: при меньших температурах ангидриды могут ацилировать близлежащие фенольные группы с образованием лактонной и карбоксильной группы. Последняя сразу разлагается с выделением  $\text{CO}_2$  (рисунок 70, 44-2-1). При более высокой температуре происходит прямое разложение ангидридов с одновременным образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  (рисунок 70, 44-2-2 и 28-2-1). Температура пика  $\text{CO}_2$  44-2 меньше, чем у 28-2 (500 и 570°C, соответственно), что может служить косвенным подтверждением предложенной схемы. В качестве дополнительных источников  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в данных температурных диапазонах можно отметить фрагменты фенилуксусной кислоты (декарбоксилируется при ~600°C по данным [240], рисунок 70, 44-2-3), а также бензальдегидные и бензофенонные фрагменты (рисунок 70, 28-2-2 и 28-2-3) [242]. Вместе с тем, данные РФЭС свидетельствуют о равномерном уменьшении компонент O1 и O2 при отжиге УНТ12 при 530°C в области O1s и резкого снижения компоненты С3 в  $\text{C1s}$  (таблица 18), хотя в случае протекания процессов 44-2-1, 44-2-2, 44-2-3, 28-2-2 и 28-2-3 должна была бы наблюдаться большая потеря карбонильной связи. В работе [164] было сделано предположение, что при 520°C происходит разложение пероксидных соединений, в результате чего в настоящей работе могло наблюдаться падение доли компонент O2 и С3. Образование пероксидов может происходить как при обработке УНТ азотной кислотой, так и сорбцией кислорода после разложения некоторых групп на активных центрах, где данные группы были локализованы [243]. Также можно предположить, что уменьшение содержания одинарных связей кислород-углерод связано с изотермичным режимом прокаливания образца УНТ12 для РФЭС и протеканием процесса 28-3.

Дальнейшее нагревание УНТ12 привело к появлению пиков выделения CO и CO<sub>2</sub> 44-3 и 28-3 (рисунок 69б, в). Скорее всего, образование CO<sub>2</sub> связано с разложением преимущественно лактонных групп [164, 218]. В работе [244] предположено, что лактоны удаляются с поверхности углерода уже при температурах менее 900К (~627°C). В то же время известно, что данные соединения (в индивидуальной форме) стабильны до 600°C и полностью разлагаются лишь при 900-1000°C [245]. Пик 28-3 соответствует деструкции фенолов [246], пиринов [247, 248] и полухинонов [218] (рисунок 70, 28-3-1, 28-3-2, 28-3-3, соответственно). Высокотемпературный пик выделения воды (рисунок 69а, 19-4) возникает по причине разложения фенолов по альтернативному механизму, изложенному в работе [246]. Этот механизм не предусматривает потери углеродных атомов (рисунок 70, 19-4-1). Данные РФЭС свидетельствуют о практически полном удалении компонент C3 и C5 в случае образца УНТ840, что согласуется с разложением преимущественно лактонов и фенолов.

В широком диапазоне 600-1000°C обнаружен пик сигнала массы 30 (рисунок 69г, 30-2). По-видимому, он возникает из-за разложения сильно связанных с поверхностью нитроароматических групп, которые выделяют CO и NO с образованием фенолов в качестве интермедиатов при температурах выше 700°C [249]. Отнесение данного пика к формальдегиду маловероятно из-за того, что он разлагается с образованием CO уже при ~500°C [242]. Высокотемпературный пик CO (рисунок 69б, 30-2) предположительно возникает из-за разложения простых ароматических эфиров по причине их высокой термостабильности. Несмотря на то, что циклические насыщенные эфиры выделяют CO при 500-600°C [250], ароматические простые эфиры при высоких температурах образуют фенолы [251], которые после образования разлагаются с выделением CO. Образование эфиров происходит как в процессе обработки УНТ азотной кислотой, так и при разложении/дегидратации других поверхностных групп (рисунок 70, 19-3-1 и 28-3-1). Пик CO<sub>2</sub> при столь же высоких температурах (рисунок 69в, 44-4), значительно менее интенсивный, чем 28-4, может быть отнесён как к разложению бензохинонов (реакция 44-4-1 на рисунке 70, сопровождается образованием углерода (смолы) в случае разложения индивидуального вещества [242]). Нельзя также исключать диспропорционирование CO на поверхности УНТ с образованием углерода и CO<sub>2</sub>.

На основе предложенного механизма можно предположить, что температура разложения функциональных групп имеет зависимость от атомного соотношения O/C в самих группах, так как фрагменты разлагаются в следующей последовательности: карбоновые кислоты (2O/1C), ангидриды (1,5O/1C), лактоны/фенолы/пирины/кетоны (1O/1C) и, наконец, простые эфиры (0,5O/1C).

### 4.5.3. Определение энергии активации разложения функциональных групп

Термический анализ, осуществлённый при разных скоростях нагрева, позволяет вычислить энергию активации разлагающегося вещества и другие кинетические параметры, такие как порядок реакции и частотный фактор. Существует большое количество разных моделей [252-256], среди которых из-за своей простоты и удобства выделяется метод Киссинджера. Данная модель предполагает, что степень превращения вещества в точке максимума кривой ДТГ одинакова при различных скоростях нагрева [254]. Основным уравнением метода является выражение:

$$\ln(\beta/T_m^2) = -E_a/RT_m + \ln(AR/E_a),$$

где  $\beta$  – скорость нагрева в К/мин;  $T_m$  – температура максимума кривой ДТГ;  $E_a$  – энергия активации;  $A$  – частотный фактор и  $R$  – универсальная газовая постоянная. Непосредственно энергию активации определяют по углу наклона прямой в координатах  $\ln(\beta/T_m^2) - 1/T_m$  plot, равному  $-E_a/R$ . Применительно к окисленным УНТ кривая ДТГ содержит 4 основных пика потери массы, вместе с тем каждый пик состоит из ряда процессов разложения различных функциональных групп. Таким образом, определить физический смысл  $E_a$  и порядка реакции, определённых из ДТГ-кривых и отнести полученные значения к конкретному процессу не представляется возможным. Поэтому для уточнения значений  $T_m$  и расчета  $E_a$  нами были использованы данные масс-спектрометрии отходящих газов CO и CO<sub>2</sub>. На рисунке 71 показано смещение  $T_m$  для карбоксильных групп, а также построение по методу Киссинджера. Важно отметить, что такая методика даёт исключительно оценочные значения эффективной энергии активации. В таблице 19 приведены результаты определения  $E_a$  разложения различных поверхностных групп окисленных УНТ.

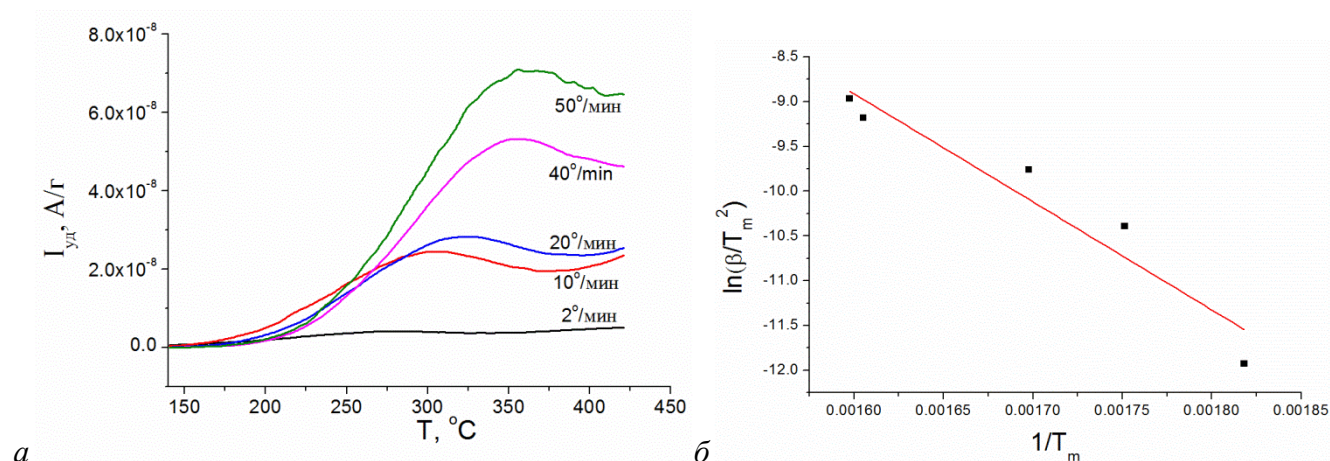


Рисунок 71 – Определение энергии активации разложения карбоксильных групп: смещение температуры максимума МС-сигнала CO<sub>2</sub> (а); построение прямой по методу Киссинджера (б)

Таблица 19 – Значения эффективной энергии активации разложения различных функциональных групп, определённые методом Киссинджера

Функциональная группа	Кето- и оксикислоты	Карбоновые кислоты	Ангидриды	Фенолы, пироны	Простые эфиры
$E_a$ (кДж/моль)	74±22	101±17	160±21	234±32	269±17

Для ряда групп (лактоны, нитросоединения, бензохиноны) оказалось невозможным рассчитать значения  $E_a$  ввиду неявного положения соответствующих пиков. Интересно, что энергия для кето- и оксикислот, рассчитанная по сигналам CO, принимала меньшее значение, чем в случае обычных карбоновых кислот сигнала CO<sub>2</sub>, несмотря на схожее положение пиков 44-1 и 28-1. Это отражает меньшую стабильность и лабильность групп с акцептором в  $\alpha$ -положении. В работе [257] авторы получили сопоставимые значения энергии активации декарбоксилирования ацетоуксусной кислоты (~92 кДж/моль). Полученная в настоящей работе  $E_a$  разложения ангидридных фрагментов (160±21 кДж/моль) близка к значению для термического разложения 1,8-нафталинового ангидрида (196 кДж/моль), рассчитанным в работе [258]. Более низкие величины  $E_a$  в случае функциональных групп по сравнению с индивидуальными веществами можно объяснить жёсткой фиксацией фрагментов на поверхности УНТ, а также присутствием акцепторных групп в их окружении. В работе [258] продемонстрировано понижение энергии разложения ангидрида до 70 кДж/моль при его нанесении на поверхность диоксида кремния. Приведённые причины объясняют более низкие температуры разложения ряда функциональных групп по сравнению с индивидуальными веществами (к примеру, бензойная кислота, нафталиновые ангидриды разлагаются при больших температурах, чем соответствующие фрагменты на поверхности УНТ [240, 259]), что также следует из сопоставления данных по разложению нитробензола, нанесённого на кремний [238] и отдельного вещества [249].

Ранее мы уже отмечали корреляцию между последовательностью разложения групп и соотношением O/C в их структуре. Оценённые значения энергии активации подтверждают данное утверждение: на рисунке показана линейная корреляция между  $E_a$  и O/C. В приведённый график не было включено значение для окси- и кетокислот ввиду невозможности корректного определения O/C в данном случае по причине сложности механизма разложения таких фрагментов. Таким образом, можно заключить, что разложение функциональных поверхностных групп происходит дискретно с соответствующими значениями энергии активации и, по-видимому, зависит от соотношения O/C.

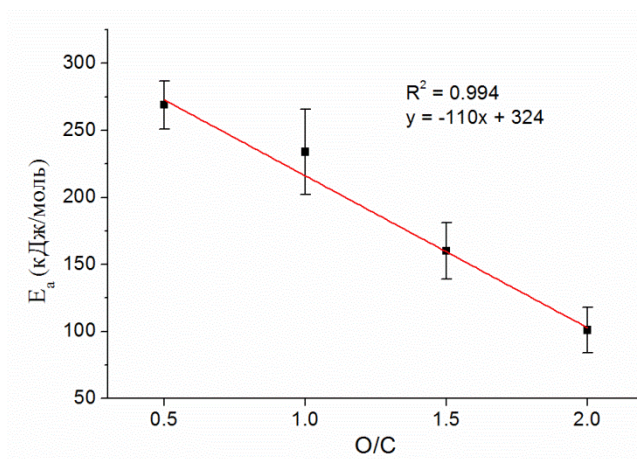


Рисунок 72 – Зависимость энергии активации разложения функциональных групп от соотношения O/C в их структуре

#### 4.5.4. Окисление УНТ в присутствии следов воздуха

За счёт присутствия в камере термоанализатора следов кислорода нам также удалось исследовать процесс горения окисленных УНТ. На рисунке 73 показаны сигнал массы кислорода в течение двух последовательных нагревов и кривую, полученную вычитанием второго нагрева из первого. Горение функционализированных УНТ можно чётко разделить на два этапа: на первом (от 400 до 700°C) происходит необратимое горение дефектов и различных фрагментов (см. рисунки 48, 49). Горение самих УНТ начинается от 700°C.

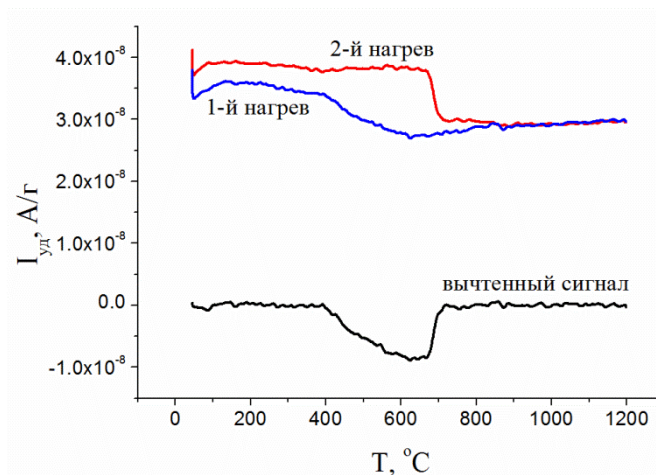


Рисунок 73 – Кривые сигнала кислорода ( $m/z$  32) при двух последовательных нагревах окисленных УНТ и разница между ними (вычтенный сигнал)

Исследование влияния температуры отжига окисленных УНТ на ширины линий D1 и G представлено на рисунке 74а. Резкое уменьшение  $W(D1)$  в образце УНТ370 по сравнению с УНТ160 можно объяснить тем, что дефункционализация должна приводить к частичной реконструкции поверхности и краевых атомов углерода. Удаление групп способствует

снижению напряжения и упорядочиванию этих атомов, так как соседствующие функциональные группы, ввиду сильного стерического и электростатического взаимодействия, могут изгибать поверхность (рисунок 74в) [260-262]. Линия G также слегка (от  $\sim 47$  до  $\sim 44$   $\text{см}^{-1}$ ) сужается при нагревании образца УНТ12 до 370 и 530°C, по-видимому, также из-за удаления функциональных групп и небольшому упорядочиванию углов связей на поверхностных  $sp^2$ -центрах. Сгорание фрагментов окисленных слоёв в примесном кислороде также могло повлиять на W(G) образца УНТ530. Отжиг при высокой температуре (образец УНТ840) привёл к росту W(G) из-за окисления УНТ воздухом. При этом ширина D1 оставалась неизменной, хотя её интенсивность резко увеличивалась, также иллюстрируя образование новых дефектов при горении (рисунок 74б). Стоит отметить, что некоторые трансформации функциональных групп могут приводить к реструктуризации поверхности. К примеру, процесс 28-3-2 (рисунок 70) ведёт к появлению  $sp^3$ -атомов углерода. Данная реакция, а также 28-4-1 также способствуют образованию поверхностных дефектов: циклопентадениловый фрагмент или пятичленное ароматическое кольцо изменяют углы связей на центрах  $sp^2$ -C. Поскольку фенольные и эфирные группы являются значимой частью поверхности окисленных УНТ, эти процессы могут вносить существенный вклад в увеличение соотношения  $I_{D1}/I_G$  при высокотемпературном отжиге.



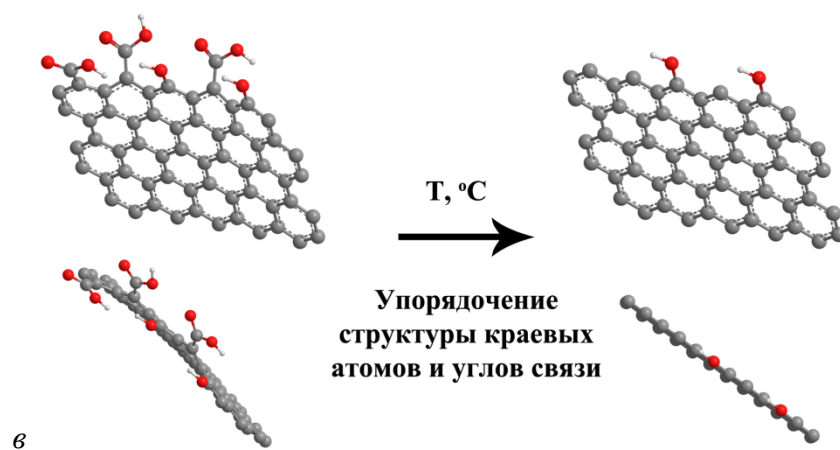
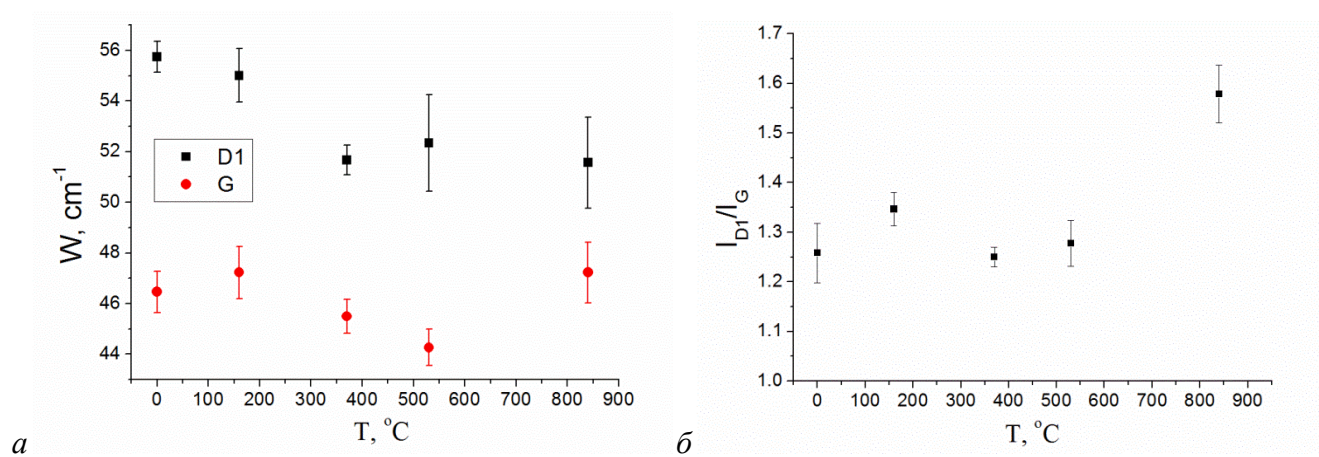


Рисунок 74 – Ширины линий D1 и G (а) и соотношение  $I_{D1}/I_G$  (б) в зависимости от температуры отжига образца УНТ12; схема реструктуризации окисленного края графенового фрагмента после декарбонирования (в)

## 5. Выводы

1. Выход фракции  $C_{5+}$  в процессе ФТ на катализаторе  $Co/UHT-Al_2O_3$  (15 масс.%  $Co$ ) в 1,5-3 раза выше, чем в случае использования  $Co/UHT$  и  $Co/Al_2O_3$ . Катализаторы на основе окисленных УНТ, обладают более высокой активностью и селективностью, чем на основе необработанных. Окисление УНТ в композитном носителе имеет обратный эффект из-за образования малоактивных частиц  $Co$  размером  $<3$  нм, агломерирующих на стадии восстановления.
2. Окисление УНТ азотной кислотой является комплексным физико-химическим процессом, состоящим из ряда перекрывающихся стадий. Вначале наблюдается удаление наиболее дефектных фрагментов и растворение катализатора роста, затем – равномерное образование функциональных групп, наряду с поверхностной деструкцией углеродных слоев, после чего происходит объёмная деструкция УНТ.
3. Предложена методика проведения ТГА-МС окисленных УНТ, позволяющая снизить влияние следов кислорода в камере термоанализатора и исследовать процесс окисления углеродных материалов на воздухе при непосредственном мониторинге масс-спектрометрического сигнала поглощения кислорода.
4. Предложен механизм термической дефункционализации УНТ. С помощью метода Киссинджера получены эффективные энергии активации разложения  $\alpha$ -кетокислот, карбоксилов, ангидридов, фенолов/пиронов и простых эфиров на поверхности УНТ. Показано, что уменьшение соотношения кислород/углерод в составе функциональных групп пропорционально росту  $E_a$ .
5. Концентрация функциональных групп, дефектность УНТ и содержание  $Co$  определяют однородность распределения металла по поверхности носителя, степень кристалличности и размер частиц в катализаторах  $Co/UHT$ , а геометрия поверхности нанотрубок – устойчивость к спеканию в процессе ФТ.
6. Уменьшение среднего размера нанесённого  $Co$  с 26,3 до 4,3 нм в катализаторах  $Co/UHT$  (15 масс.% металла) приводит к росту активности при падении селективности к фракции  $C_{5+}$ . Поверхность крупных частиц  $Co$  более эффективна в образовании длинных углеводородов, однако общее количество доступного для реагентов металла оказывает более сильное влияние на выход продуктов  $C_{5+}$ , что подтверждается на примере образца с наименьшим размером частиц металла.
7. Одной из причин низкой активности частиц  $Co$  размером  $<3$  нм в процессе ФТ с использованием углеродного носителя является образование углеродной оболочки на аморфных частицах, препятствующей диффузии реагентов к активным центрам.

## 6. Литература

1. Gasification of Unconventional Feedstocks. / Speight J. G.: Elsevier, 2014. – 195 с.
2. van de Loosdrecht J., Botes F. G., Ciobica I. M., Ferreira A., Gibson P., Moodley D. J., Saib A. M., Visagie J. L., Weststrate C. J., Niemantsverdriet J. W. Fischer–Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry // *Comprehensive Inorganic Chemistry II (2nd Edition)* / Reedijk J., Poepelmeier K. Elsevier, 2013. – С. 525-557.
3. Khodakov A. Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels // *Chem. Rev.* – 2007. – Т. 107. – С. 1692–1744.
4. Beaumont S. K. Recent developments in the application of nanomaterials to understanding molecular level processes in cobalt catalysed Fischer-Tropsch synthesis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Т. 16, № 11. – С. 5034-43.
5. Lanzafame P., Centi G., Perathoner S. Catalysis for biomass and CO<sub>2</sub> use through solar energy: opening new scenarios for a sustainable and low-carbon chemical production // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Т. 43, № 22. – С. 7562-7580.
6. Yan Y., Miao J., Yang Z., Xiao F. X., Yang H. B., Liu B., Yang Y. Carbon Nanotube Catalysts: Recent Advances in Synthesis, Characterization and Applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Т. 44, № 10. – С. 3295-346.
7. Караханов Э. А. Синтез-газ как альтернатива нефти. I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез // *Соросовский образовательный журнал.* – 1997. – Т. 3. – С. 69-74.
8. Выдающиеся химики мира. Под ред. В.И. Кузнецова. / Волков В. А., Вонский Е. В., Кузнецова Г. И. – М.: Высш. шк., 1991. – 656 с.
9. Fischer F., Tropsch H. Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. (Erste Mitteilung) // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series).* – 1926. – Т. 59, № 4. – С. 830-831.
10. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. / Потехин В. М., Потехин В. В. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2007. – 944 с.
11. Oukaci R., Singleton A. H., Goodwin Jr J. G. Comparison of patented Co F–T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors // *Appl. Catal. A.* – 1999. – Т. 186, № 1–2. – С. 129-144.
12. NREL FT diesel vs conventional diesel photo. – URL: <http://www.nrel.gov/>.

13. Синтез углеводов из окиси углерода и водорода. (Пер. с англ. под ред. А. Н. Башкирова). / Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. – М.: Издательство иностранной литературы, 1954. – 504 с.
14. van Santen R. A., Markvoort A. J. Catalyst nano-particle size dependence of the Fischer-Tropsch reaction // *Faraday Discuss.* – 2013. – Т. 162. – С. 267-279.
15. Eliason S. A., Bartholomew C. H. Reaction and deactivation kinetics for Fischer–Tropsch synthesis on unpromoted and potassium-promoted iron catalysts // *Appl. Catal. A.* – 1999. – Т. 186, № 1–2. – С. 229-243.
16. Davis B. H. Fischer–Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts // *Catal. Today.* – 2009. – Т. 141, № 1–2. – С. 25-33.
17. Inderwildi O. R., Jenkins S. J., King D. A. Fischer–Tropsch Mechanism Revisited: Alternative Pathways for the Production of Higher Hydrocarbons from Synthesis Gas // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Т. 112, № 5. – С. 1305-1307.
18. Qi Y., Yang J., Chen D., Holmen A. Recent Progresses in Understanding of Co-Based Fischer–Tropsch Catalysis by Means of Transient Kinetic Studies and Theoretical Analysis // *Catal. Lett.* – 2015. – Т. 145, № 1. – С. 145-161.
19. Medsforth S. CLXIX.-Promotion of catalytic reactions. Part I // *Journal of the Chemical Society, Transactions.* – 1923. – Т. 123, № 0. – С. 1452-1469.
20. Saeidi S., Amin N. A. S., Rahimpour M. R. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products—A review and potential future developments // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization.* – 2014. – Т. 5. – С. 66-81.
21. Крылов О. В., Мамедов А. Х. Гетерогенно-каталитические реакции диоксида углерода // *Успехи Химии.* – 1995. – Т. 64. – С. 935-959.
22. Aziz M. A. A., Jalil A. A., Triwahyono S., Ahmad A. CO<sub>2</sub> methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects // *Green Chemistry.* – 2015. – Т. 17, № 5. – С. 2647-2663.
23. Vannice M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>CO mixtures over the group VIII metals: II. The kinetics of the methanation reaction over supported metals // *J. Catal.* – 1975. – Т. 37, № 3. – С. 462-473.
24. de Smit E., Weckhuysen B. M. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Т. 37, № 12. – С. 2758-2781.

25. Geerlings J. J. C., Zonnevylle M. C., de Groot C. P. M. Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch reaction on cobalt single crystals // *Surf. Sci.* – 1991. – Т. 241, № 3. – С. 315-324.
26. Soled L. S., Iglesia E., Fiato A. R., Baumgartner E. J., Vroman H., Miseo S. Control of Metal Dispersion and Structure by Changes in the Solid-State Chemistry of Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts // *Top. Catal.* – 2003. – Т. 26, № 1-4. – С. 101-109.
27. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Appl. Catal. A.* – 1997. – Т. 161, № 1-2. – С. 59-78.
28. Herranz T., Deng X., Cabot A., Guo J., Salmeron M. Influence of the Cobalt Particle Size in the CO Hydrogenation Reaction Studied by In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B* – 2009. – Т. 113. – С. 10721-10727.
29. Riedel T., Schulz H., Schaub G., Jun K.-W., Hwang J.-S., Lee K.-W. Fischer-Tropsch on Iron with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> as Synthesis Gases: The Episodes of Formation of the Fischer-Tropsch Regime and Construction of the Catalyst // *Top. Catal.* – 2003. – Т. 26, № 1-4. – С. 41-54.
30. Sun S., Fujimoto K., Yoneyama Y., Tsubaki N. Fischer-Tropsch synthesis using Co/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared from mixed precursors and addition effect of noble metals // *Fuel.* – 2002. – Т. 81, № 11-12. – С. 1583-1591.
31. Khodakov A. Y. Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance // *Catal. Today.* – 2009. – Т. 144, № 3-4. – С. 251-257.
32. Ma W.-P., Ding Y.-J., Lin L.-W. Fischer-Tropsch Synthesis over Activated-Carbon-Supported Cobalt Catalysts: Effect of Co Loading and Promoters on Catalyst Performance // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Т. 43. – С. 2391-2398.
33. Xiong H., Motchelaho M. A., Moyo M., Jewell L. L., Coville N. J. Effect of Group I alkali metal promoters on Fe/CNT catalysts in Fischer-Tropsch synthesis // *Fuel.* – 2015. – Т. 150. – С. 687-696.
34. Борщ В. Н., Пугачева Е. В., Жук С. Я., Санин В. Н., Андреев Д. Е., Юхвид В. И., Елисеев О. Л., Казанцев Р. В., Колесников С. И., Колесников И. М., Лapidус А. Л. Полиметаллические катализаторы синтеза Фишера-Тропша и гидродесульфирования, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Кинетика и катализ.* – 2015. – Т. 56, № 5. – С. 690-697.
35. Каталитическая очистка газов. / Власенко В. М. – К.: Наукова думка, 1973. – 200 с.

36. Landau M. V., Vidruk R., Herskowitz M. Sustainable Production of Green Feed from Carbon Dioxide and Hydrogen // *ChemSusChem*. – 2014. – T. 7, № 3. – C. 785-794.
37. Kang S. C., Jun K.-W., Lee Y.-J. Effects of the CO/CO<sub>2</sub> Ratio in Synthesis Gas on the Catalytic Behavior in Fischer–Tropsch Synthesis Using K/Fe–Cu–Al Catalysts // *Energy & Fuels*. – 2013. – T. 27, № 11. – C. 6377-6387.
38. Akin A. N., Ataman M., Aksoylu A. E., Önsan Z. I. CO<sub>2</sub> Fixation by Hydrogenation over Coprecipitated Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2002. – T. 76, № 2. – C. 265-270.
39. Iablokov V., Beaumont S. K., Alayoglu S., Pushkarev V. V., Specht C., Gao J., Alivisatos A. P., Kruse N., Somorjai G. A. Size-Controlled Model Co Nanoparticle Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation: Synthesis, Characterization, and Catalytic Reactions // *Nano Lett.* – 2012. – T. 12, № 6. – C. 3091-3096.
40. Chakrabarti D., de Klerk A., Prasad V., Gnanamani M. K., Shafer W. D., Jacobs G., Sparks D. E., Davis B. H. Conversion of CO<sub>2</sub> over a Co-Based Fischer–Tropsch Catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – T. 54, № 4. – C. 1189-1196.
41. Tihay F., Roger A. C., Pourroy G., Kiennemann A. Role of the Alloy and Spinel in the Catalytic Behavior of Fe–Co/Cobalt Magnetite Composites under CO and CO<sub>2</sub> Hydrogenation // *Energy & Fuels*. – 2002. – T. 16, № 5. – C. 1271-1276.
42. Rane S., Borg Ø., Yang J., Rytter E., Holmen A. Effect of alumina phases on hydrocarbon selectivity in Fischer–Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A*. – 2010. – T. 388, № 1–2. – C. 160-167.
43. Voß M., Borgmann D., Wedler G. Characterization of Alumina, Silica, and Titania Supported Cobalt Catalysts // *J. Catal.* – 2002. – T. 212, № 1. – C. 10-21.
44. Li J., Jacobs G., Das T., Zhang Y., Davis B. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst // *Appl. Catal. A*. – 2002. – T. 236, № 1–2. – C. 67-76.
45. Jalama K., Kabuba J., Xiong H., Jewell L. L. Co/TiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch catalyst activation by synthesis gas // *Catal. Commun.* – 2012. – T. 17. – C. 154-159.
46. Nagaoka K., Takanabe K., Aika K.-i. Modification of Co/TiO<sub>2</sub> for dry reforming of methane at 2 MPa by Pt, Ru or Ni // *Appl. Catal. A*. – 2004. – T. 268, № 1–2. – C. 151-158.
47. Reuel R. C., Bartholomew C. H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt // *J. Catal.* – 1984. – T. 85, № 1. – C. 78-88.

48. Rodrigues J. J., Fernandes F. A. N., Rodrigues M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer–Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A.* – 2013. – T. 468. – C. 32-37.
49. Han B., Wang H., Kong Y., Wang J. Improvement on the mesostructural ordering and catalytic activity of Co-MCM-41 with ascorbic acid as auxiliary // *Mater. Lett.* – 2013. – T. 100. – C. 159-162.
50. Nasir Uddin M., Wan Daud W. M. A., Abbas H. F. Co-production of hydrogen and carbon nanofibers from methane decomposition over zeolite Y supported Ni catalysts // *Energy Convers. Manage.* – 2015. – T. 90. – C. 218-229.
51. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature.* – 1991. – T. 354, № 6348. – C. 56-58.
52. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science.* – 2004. – T. 306, № 5696. – C. 666-669.
53. Savilov S. V., Arkhipova E. A., Ivanov A. S., Maslakov K. I., Shen Z., Aldoshin S. M., Lunin V. V. Pyrolytic synthesis and characterization of N-doped carbon nanoflakes for electrochemical applications // *Mater. Res. Bull.* – 2015. – T. 69. – C. 7-12.
54. Liu S., Wang X., Zhao H., Cai W. Micro/nano-scaled carbon spheres based on hydrothermal carbonization of agarose // *Colloids Surf., A.* – 2015. – T. 484. – C. 386-393.
55. Li D., Pan L., Qian J., Liu D. Highly efficient synthesis of carbon nanocoils by catalyst particles prepared by a sol–gel method // *Carbon.* – 2010. – T. 48, № 1. – C. 170-175.
56. Ndamani J. C., Guo L.-p. Ordered mesoporous carbon for electrochemical sensing: A review // *Anal. Chim. Acta.* – 2012. – T. 747. – C. 19-28.
57. Fu T., Jiang Y., Lv J., Li Z. Effect of carbon support on Fischer–Tropsch synthesis activity and product distribution over Co-based catalysts // *Fuel Process. Technol.* – 2013. – T. 110. – C. 141-149.
58. Tavasoli A., Sadagiani K., Khorashe F., Seifkordi A. A., Rohani A. A., Nakhaeipour A. Cobalt supported on carbon nanotubes — A promising novel Fischer–Tropsch synthesis catalyst // *Fuel Process. Technol.* – 2008. – T. 89, № 5. – C. 491-498.
59. Xiong H., Motchelaho M. A. M., Moyo M., Jewell L. L., Coville N. J. Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer–Tropsch synthesis // *J. Catal.* – 2011. – T. 278, № 1. – C. 26-40.

60. Xiong H., Motchelaho M. A. M., Moyo M., Jewell L. L., Coville N. J. Cobalt catalysts supported on a micro-coil carbon in Fischer–Tropsch synthesis: A comparison with CNTs and CNFs // *Catal. Today*. – 2013. – T. 214. – C. 50-60.
61. Fu T., Li Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis // *Chem. Eng. Sci.* – 2015. – T. 135. – C. 3-20.
62. Lapidus A. L., Krylova A. Y., Kim A. O., Paushkin Y. M. Reaction of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in the presence of Co and Ni catalysts // *Russ. Chem. Bull.* – 1993. – T. 42, № 3. – C. 434-436.
63. Bezemer G. L., Bitter J., Kuipers H., Oosterbeek H., Holewijn J., Xu X., Kapteijn F., Dillen A., de Jong K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – T. 128. – C. 3956-3964.
64. Eschemann T. O., Lamme W. S., Manchester R. L., Parmentier T. E., Cognigni A., Rønning M., de Jong K. P. Effect of support surface treatment on the synthesis, structure, and performance of Co/CNT Fischer–Tropsch catalysts // *J. Catal.* – 2015. – T. 328. – C. 130-138.
65. Yang J., Frøseth V., Chen D., Holmen A. Particle size effect for cobalt Fischer–Tropsch catalysts based on in situ CO chemisorption // *Surf. Sci.* – 2016. – T. 648. – C. 67-73.
66. Venezia A. M., La Parola V., Liotta L. F., Pantaleo G., Lualdi M., Boutonnet M., Järås S. Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for Fischer–Tropsch synthesis; effect of Co loading and support modification by TiO<sub>2</sub> // *Catal. Today*. – 2012. – T. 197, № 1. – C. 18-23.
67. Jones R. D., Bartholomew C. H. Improved flow technique for measurement of hydrogen chemisorption on metal catalysts // *Applied Catalysis*. – 1988. – T. 39. – C. 77-88.
68. Ho S. W., Houalla M., Hercules D. M. Effect of particle size on carbon monoxide hydrogenation activity of silica supported cobalt catalysts // *J. Phys. Chem.* – 1990. – T. 94, № 16. – C. 6396-6399.
69. Johnson B. G., Bartholomew C. H., Goodman D. W. The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt // *J. Catal.* – 1991. – T. 128, № 1. – C. 231-247.
70. Borg O., Eri S., Blekkan E., Storsater S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis over  $\gamma$ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables // *J. Catal.* – 2007. – T. 248, № 1. – C. 89-100.
71. Borg Ø., Dietzel P. D. C., Spjelkavik A. I., Tveten E. Z., Walmsley J. C., Diplas S., Eri S., Holmen A., Rytter E. Fischer–Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution // *J. Catal.* – 2008. – T. 259, № 2. – C. 161-164.



72. Barbier A., Tuel A., Arcon I., Kodre A., Martin G. A. Characterization and Catalytic Behavior of Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts: Influence of Dispersion in the Fischer–Tropsch Reaction // *J. Catal.* – 2001. – T. 200, № 1. – C. 106-116.
73. den Breejen J. P., Radstake P. B., Bezemer G. L., Bitter J. H., Frøseth V., Holmen A., Jong K. P. d. On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer–Tropsch Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – T. 131, № 20. – C. 7197-7203.
74. Yang J., Tveten E. Z., Chen D., Holmen A. Understanding the Effect of Cobalt Particle Size on Fischer–Tropsch Synthesis: Surface Species and Mechanistic Studies by SSITKA and Kinetic Isotope Effect // *Langmuir.* – 2010. – T. 26, № 21. – C. 16558-16567.
75. Prieto G., Martínez A., Concepción P., Moreno-Tost R. Cobalt particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts // *J. Catal.* – 2009. – T. 266, № 1. – C. 129-144.
76. Park J.-Y., Lee Y.-J., Karandikar P. R., Jun K.-W., Ha K.-S., Park H.-G. Fischer–Tropsch catalysts deposited with size-controlled Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals: Effect of Co particle size on catalytic activity and stability // *Appl. Catal. A.* – 2012. – T. 411–412. – C. 15-23.
77. Karimi A., Nasernejad B., Rashidi A. M., Tavasoli A., Pourkhalil M. Functional group effect on carbon nanotube (CNT)-supported cobalt catalysts in Fischer–Tropsch synthesis activity, selectivity and stability // *Fuel.* – 2014. – T. 117. – C. 1045-1051.
78. Trépanier M., Dalai A. K., Abatzoglou N. Synthesis of CNT-supported cobalt nanoparticle catalysts using a microemulsion technique: Role of nanoparticle size on reducibility, activity and selectivity in Fischer–Tropsch reactions // *Appl. Catal. A.* – 2010. – T. 374, № 1–2. – C. 79-86.
79. Fu T., Liu R., Lv J., Li Z. Influence of Acid Treatment on N-doped Multi-Walled Carbon Nanotube Supports for Fischer–Tropsch Performance on Cobalt Catalyst // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – T. 122. – C. 49-57.
80. den Breejen J. P., Sietsma J. R. A., Friedrich H., Bitter J. H., de Jong K. P. Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer–Tropsch synthesis // *J. Catal.* – 2010. – T. 270, № 1. – C. 146-152.
81. Wang Z.-j., Yan Z., Liu C.-j., Goodman D. W. Surface Science Studies on Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts // *ChemCatChem.* – 2011. – T. 3, № 3. – C. 551-559.

82. Castner D. G., Watson P. R., Chan I. Y. X-ray absorption spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy studies of cobalt catalysts. 2. Hydrogen reduction properties // *J. Phys. Chem.* – 1990. – T. 94, № 2. – C. 819-828.
83. Borg Ø., Rønning M., Storslter S., van Beek W., Holmen A. Identification of cobalt species during temperature programmed reduction of Fischer-Tropsch catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal. / Davis B. H., Ocelli M. L. Elsevier, 2007.* – C. 255-272.
84. Khodakov A. Y., Lynch J., Bazin D., Rebours B., Zanier N., Moisson B., Chaumette P. Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer-Tropsch Catalysts // *J. Catal.* – 1997. – T. 168, № 1. – C. 16-25.
85. Lee J. H., Lee D. K., Ihm S. K. Independent Effect of Particle Size and Reduction Extent on CO Hydrogenation over Alumina-Supported Cobalt Catalyst // *J. Catal.* – 1988. – T. 113. – C. 544-548.
86. Ernst B., Libs S., Chaumette P., Kiennemann A. Preparation and characterization of Fischer-Tropsch active Co/SiO<sub>2</sub> catalysts // *Appl. Catal. A.* – 1999. – T. 186. – C. 146-168.
87. Matsuzaki T., Takeuchi K., Hanaoka T., Arakawa H., Sugi Y. Hydrogenation of carbon monoxide over highly dispersed cobalt catalysts derived from cobalt(II) acetate // *Catal. Today.* – 1996. – T. 28, № 3. – C. 251-259.
88. Keyser M. M., Prinsloo F. F. Loading of cobalt on carbon nanofibers // *Stud. Surf. Sci. Catal. / Davis B. H., Ocelli M. L. Elsevier, 2007.* – C. 45-73.
89. Gandia L. M., Montes M. Effect of Thermal Treatments on the Properties of Nickel and Cobalt Activated-Charcoal-Supported Catalysts // *J. Catal.* – 1994. – T. 145, № 2. – C. 276-288.
90. Lv J., Ma X., Bai S., Huang C., Li Z., Gong J. Hydrogenation of carbon monoxide over cobalt nanoparticles supported on carbon nanotubes // *Int. J. Hydr. En.* – 2011. – T. 36, № 14. – C. 8365-8372.
91. Cheng K., Virginie M., Ordonsky V. V., Cordier C., Chernavskii P. A., Ivantsov M. I., Paul S., Wang Y., Khodakov A. Y. Pore size effects in high-temperature Fischer-Tropsch synthesis over supported iron catalysts // *J. Catal.* – 2015. – T. 328. – C. 139-150.
92. Saib A. M., Claeys M., van Steen E. Silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support // *Catal. Today.* – 2002. – T. 71, № 3-4. – C. 395-402.
93. Griboval-Constant A., Khodakov A. Y., Bechara R., Zholobenko V. L. Support mesoporosity: a tool for better control of catalytic behavior of cobalt supported Fischer

- Tropsch catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* / Rodriguez-Reinoso F. и др. Elsevier, 2002. – С. 609-616.
94. Song D., Li J. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – Т. 247, № 1–2. – С. 206-212.
95. Iglesia E., Reyes S. C., Madon R. J., Soled S. L. Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch // *Adv. Catal.* – 1993. – Т. 39. – С. 221.
96. Tavasoli A., Abbaslou R. M. M., Trepanier M., Dalai A. K. Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor // *Appl. Catal. A.* – 2008. – Т. 345, № 2. – С. 134-142.
97. Trépanier M., Tavasoli A., Dalai A. K., Abatzoglou N. Co, Ru and K loadings effects on the activity and selectivity of carbon nanotubes supported cobalt catalyst in Fischer–Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A.* – 2009. – Т. 353, № 2. – С. 193-202.
98. Zhang Q., Kang J., Wang Y. Development of Novel Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity // *ChemCatChem.* – 2010. – Т. 2, № 9. – С. 1030-1058.
99. Enache D. I., Rebours B., Roy-Auberger M., Revel R. In Situ XRD Study of the Influence of Thermal Treatment on the Characteristics and the Catalytic Properties of Cobalt-Based Fischer–Tropsch Catalysts // *J. Catal.* – 2002. – Т. 205, № 2. – С. 346-353.
100. Liu J.-X., Su H.-Y., Sun D.-P., Zhang B.-Y., Li W.-X. Crystallographic Dependence of CO Activation on Cobalt Catalysts: HCP versus FCC // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Т. 135, № 44. – С. 16284-16287.
101. Ghampson I. T., Newman C., Kong L., Pier E., Hurley K. D., Pollock R. A., Walsh B. R., Goundie B., Wright J., Wheeler M. C., Meulenberg R. W., DeSisto W. J., Frederick B. G., Austin R. N. Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // *Appl. Catal. A.* – 2010. – Т. 388, № 1–2. – С. 57-67.
102. He F., Niu N., Qu F., Wei S., Chen Y., Gai S., Gao P., Wang Y., Yang P. Synthesis of three-dimensional reduced graphene oxide layer supported cobalt nanocrystals and their high catalytic activity in F-T CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Nanoscale.* – 2013. – Т. 5, № 18. – С. 8507-8516.

103. Braconnier L., Landrивon E., Cl emen on I., Legens C., Diehl F., Schuurman Y. How does activation affect the cobalt crystallographic structure? An in situ XRD and magnetic study // *Catal. Today*. – 2013. – Т. 215. – С. 18-23.
104. Eliseev O. L., Kamorin M. A., Davydov P. E., Volkov A. S., Kazakov A. V., Lapidus A. L. Preparation of catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis by the deposition of cobalt reduced with NaBH<sub>4</sub> onto a support // *Kinet. Catal.* – 2015. – Т. 56, № 5. – С. 625-630.
105. Wang Y., Noguchi M., Takahashi Y., Ohtsuka Y. Synthesis of SBA-15 with different pore sizes and the utilization as supports of high loading of cobalt catalysts // *Catal. Today*. – 2001. – Т. 68, № 1–3. – С. 3-9.
106. Радужкевич Л. В., Лушкинович В. М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // *Журн. физ. химии*. – 1952. – Т. 26. – С. 88-95.
107. De Volder M. F. L., Tawfick S. H., Baughman R. H., Hart J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications // *Science*. – 2013. – Т. 339. – С. 535-539.
108. Savilov S. V., Egorov A. V., Ivanov A. S., Lunin V. V. Staining of Light Heteroatoms in Modified Carbon Nanomaterials for Direct Surveying by TEM and Related Techniques // *Procedia Engineering*. – 2014. – Т. 93. – С. 25-33.
109. Fu T., Li Z. Highly dispersed cobalt on N-doped carbon nanotubes with improved Fischer–Tropsch synthesis activity // *Catal. Commun.* – 2014. – Т. 47. – С. 54-57.
110. Раков Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41-59.
111. Раков Э. Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, № 1. – С. 3-26.
112. Hernadi K., Siska A., Thi en-Nga L., Forr o L., Kiricsi I. Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes // *Solid State Ionics*. – 2001. – Т. 141–142. – С. 203-209.
113. Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review // *Materials Science and Engineering: B*. – 2005. – Т. 119, № 2. – С. 105-118.
114. St ockli T. Electron Energy-Loss Spectroscopy of Carbon Nanotubes and Onions // *Electron Microscopy of Nanotubes* / Wang Z. L., Hui C. – Boston, MA: Springer US, 2003. – С. 121-136.

115. Casciardi S., Sisto R., Diociaiuti M. The Analytical Transmission Electron Microscopy: A Powerful Tool for the Investigation of Low-Dimensional Carbon Nanomaterials // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – Т. 2013. – С. 15.
116. Pop A., Manea F., Orha C., Motoc S., Ilinoiu E., Vaszilcsin N., Schoonman J. Copper-decorated carbon nanotubes-based composite electrodes for nonenzymatic detection of glucose // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 1-4.
117. Wang Y., Alsmeyer D. C., McCreery R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra // *Chem. Mater.* – 1990. – Т. 2, № 5. – С. 557-563.
118. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information // *Carbon*. – 2005. – Т. 43, № 8. – С. 1731-1742.
119. Jorio A., Pimenta M. A., Filho A. G. S., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering // *New J. Phys.* – 2003. – Т. 5, № 1. – С. 139.
120. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman Spectrum of Graphite // *The Journal of Chemical Physics*. – 1970. – Т. 53, № 3. – С. 1126-1130.
121. Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martínez-Alonso A., Tascón J. M. D. Raman microprobe studies on carbon materials // *Carbon*. – 1994. – Т. 32, № 8. – С. 1523-1532.
122. Тихомиров С. В., Кимстач Т. Б. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // *Аналитика*. – 2011. № 1. – С. 28-32.
123. Sze S. K., Siddique N., Sloan J. J., Escibano R. Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols // *Atmos. Environ.* – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 561-568.
124. Praver S., Nugent K. W., Jamieson D. N., Orwa J. O., Bursill L. A., Peng J. L. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Т. 332, № 1-2. – С. 93-97.
125. Nakamizo M., Tamai K. Raman spectra of the oxidized and polished surfaces of carbon // *Carbon*. – 1984. – Т. 22, № 2. – С. 197-198.
126. Bacsa R. R., Cameán I., Ramos A., Garcia A. B., Tishkova V., Bacsa W. S., Gallagher J. R., Miller J. T., Navas H., Jourdain V., Girleanu M., Ersen O., Serp P. Few layer graphene synthesis on transition metal ferrite catalysts // *Carbon*. – 2015. – Т. 89. – С. 350-360.

127. Nemanich R. J., Solin S. A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite // *Physical Review B*. – 1979. – Т. 20, № 2. – С. 392-401.
128. Antunes E. F., Lobo A. O., Corat E. J., Trava-Airoldi V. J. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes // *Carbon*. – 2007. – Т. 45, № 5. – С. 913-921.
129. Nakamizo M., Honda H., Inagaki M. Raman spectra of ground natural graphite // *Carbon*. – 1978. – Т. 16, № 4. – С. 281-283.
130. Hussain S., Amade R., Jover E., Bertran E. Nitrogen plasma functionalization of carbon nanotubes for supercapacitor applications // *J Mater Sci*. – 2013. – Т. 48, № 21. – С. 7620-7628.
131. Rouzaud J. N., Oberlin A., Beny-Bassez C. Carbon films: Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy) // *Thin Solid Films*. – 1983. – Т. 105, № 1. – С. 75-96.
132. Hussain S., Amade R., Bertran E. Study of CNTs structural evolution during water assisted growth and transfer methodology for electrochemical applications // *Mater. Chem. Phys*. – 2014. – Т. 148, № 3. – С. 914-922.
133. Maldonado S., Morin S., Stevenson K. J. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping // *Carbon*. – 2006. – Т. 44, № 8. – С. 1429-1437.
134. Baruya A., Gerrard D. L., Maddams W. F. Resonance Raman spectrum of degraded poly(vinyl chloride). 4. Determination of conjugated polyene sequence lengths // *Macromolecules*. – 1983. – Т. 16, № 4. – С. 578-580.
135. Shirakawa H., Ito T., Ikeda S. Raman Scattering and Electronic Spectra of Poly(acetylene) // *Polym. J*. – 1973. – Т. 4, № 4. – С. 460-462.
136. Иванова Т. М., Яновская Л. А., Шорьгин П. П. Спектры резонансного комбинационного рассеяния полиеновых соединений, обладающих структурными полосами поглощения // *Опт. и спектр.* – 1965. – Т. 18, № 2. – С. 206-211.
137. Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films // *Nano Lett*. – 2006. – Т. 6, № 12. – С. 2667-2673.
138. Bacsa W. S., Lannin J. S., Pappas D. L., Cuomo J. J. Raman scattering of laser-deposited amorphous carbon // *Physical Review B*. – 1993. – Т. 47, № 16. – С. 10931-10934.

139. Buisson J. P., Mevellec J. Y., Zeraoui S., Lefrant S. Comparative study of the vibrational properties of polymers with phenyl ring // *Synth. Met.* – 1991. – Т. 41, № 1. – С. 287-290.
140. Ferrari A. C., Robertson J. Origin of the 1150-cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond // *Physical Review B.* – 2001. – Т. 63, № 12. – С. 121405.
141. See C. H., Harris A. T. A Review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – Т. 46. – С. 997-1012.
142. Jiang G., Nowakowski D. J., Bridgwater A. V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis // *Thermochim. Acta.* – 2010. – Т. 498, № 1-2. – С. 61-66.
143. Кирикова М. Н., Иванов А. С., Савилов С. В., Лунин В. В. Модифицирование многостенных углеродных нанотрубок карбоксильными группами и определение степени функционализации // *Изв. РАН. Сер. Хим.* – 2008. – Т. 2. – С. 291-295.
144. Shi Z., Lian Y., Liao F., Zhou X., Gua Z., Zhang Y., Iijima S. Purification of single-wall carbon nanotubes // *Solid State Commun.* – 1999. – Т. 112, № 1. – С. 35–37.
145. Bezemer G. L., van Laak A., van Dillen A. J., de Jong K. P. Cobalt supported on carbon nanofibers- a promising novel Fischer-Tropsch catalyst // *Stud. Surf. Sci. Catal. / Xinhe B., Yide X. Elsevier*, 2004. – С. 259-264.
146. Bai S., Huang C., Lv J., Li Z. Comparison of induction behavior of Co/CNT and Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis // *Catal. Comm.* – 2012. – Т. 22. – С. 24-27.
147. Xiong H., Jewell L. L., Coville N. J. Shaped Carbons As Supports for the Catalytic Conversion of Syngas to Clean Fuels // *ACS Catalysis.* – 2015. – Т. 5, № 4. – С. 2640-2658.
148. Farzad S., Rashidi A., Haghtalab A., Mandegari M. A. Study of effective parameters in the Fischer Tropsch synthesis using monolithic CNT supported cobalt catalysts // *Fuel.* – 2014. – Т. 132. – С. 27-35.
149. Zaman M., Khodadi A., Mortazavi Y. Fischer–Tropsch synthesis over cobalt dispersed on carbon nanotubes-based supports and activated carbon // *Fuel Process. Technol.* – 2009. – Т. 90, № 10. – С. 1214-1219.
150. Farzad S., Haghtalab A., Rashidi A. Comprehensive study of nanostructured supports with high surface area for Fischer-Tropsch synthesis // *J. Energy Chem.* – 2013. – Т. 22, № 4. – С. 573-581.
151. Liu Y., Dintzer T., Ersen O., Pham-Huu C. Carbon nanotubes decorated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing cobalt nanoparticles for Fischer-Tropsch reaction // *J. Energy Chem.* – 2013. – Т. 22, № 2. – С. 279-289.

152. Karimi A., Nasernejad B., Rashidi A. M. Synthesis and characterization of multiwall carbon nanotubes/alumina nanohybrid-supported cobalt catalyst in Fischer-Tropsch synthesis // *J. Energy Chem.* – 2013. – Т. 22, № 4. – С. 582-590.
153. Zhu J., Yang J., Lillebø A. H., Zhu Y., Yu Y., Holmen A., Chen D. Compact reactor for Fischer-Tropsch synthesis based on hierarchically structured Co catalysts: Towards better stability // *Catal. Today.* – 2013. – Т. 215. – С. 121-130.
154. Ding Y., Ma W., Lin L. Activated carbon supported cobalt based catalyst for direct conversion of synthesis gas to diesel fuels // Авт. свидетельство № US 6720283 B2. – 03.01.2004.
155. Михайлова Я. В., Синева Л. В., Мордкович В. З., Свидерский С. А., Соломоник И. Г., Ермолаев В. С. Катализатор для синтеза Фишера-Тропша и способ его получения // Авт. свидетельство № RU 2325226 C1. – 27.12.2006.
156. Мордкович В. З., Караева А. Р., Синева Л. В., Митберг Э. Б., Соломоник И. Г., Ермолаев В. С. Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> и способ его получения // Авт. свидетельство № RU 2414296 C1. – 29.10.2009.
157. Li Z., Liu R., Xu Y., Ma X. Enhanced Fischer-Tropsch synthesis performance of iron-based catalysts supported on nitric acid treated N-doped CNTs // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Т. 347. – С. 643-650.
158. Chew L. M., Kangvansura P., Ruland H., Schulte H. J., Somsen C., Xia W., Eggeler G., Worayingyong A., Muhler M. Effect of nitrogen doping on the reducibility, activity and selectivity of carbon nanotube-supported iron catalysts applied in CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Appl. Catal. A.* – 2014. – Т. 482. – С. 163-170.
159. Savilov S. V., Ivanov A. S., Suslova E. V., Egorov A. V., Antonov P. E., Lunin V. V. New Effective Catalytic Materials Based on Modified Heterosubstituted Multiwall Carbon Nanotubes // *Advanced Materials Research.* – 2011. – Т. 364. – С. 444-449.
160. Wu J., Yadav R. M., Liu M., Sharma P. P., Tiwary C. S., Ma L., Zou X., Zhou X.-D., Yakobson B. I., Lou J., Ajayan P. M. Achieving Highly Efficient, Selective, and Stable CO<sub>2</sub> Reduction on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes // *ACS Nano.* – 2015. – Т. 9, № 5. – С. 5364-5371.
161. Kundu S., Wang Y., Xia W., Muhler M. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative



- High-Resolution XPS and TPD/TPR Study // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Т. 112, № 43. – С. 16869-16878.
162. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. / Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.
163. Vennerberg D. C., Quirino R. L., Jang Y., Kessler M. R. Oxidation Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes Fluidized with Ozone // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 1835-1842.
164. Zhou J.-H., Sui Z.-J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.-C., Yuan W.-K. Characterization of Surface oxygen Complexes on Carbon Nanofibers by TPD, XPS and FT-IR // *Carbon.* – 2007. – Т. 45, № 4. – С. 785-796.
165. Kolacyak D., Ihde J., Merten C., Hartwig A., Lommatzsch U. Fast Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes by an Atmospheric Pressure Plasma Jet // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Т. 359, № 1. – С. 311-317.
166. Ran M., Sun W., Liu Y., Chu W., Jiang C. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes using water-assisted chemical vapor deposition // *J. Solid State Chem.* – 2013. – Т. 197. – С. 517-522.
167. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes // *Carbon.* – 2008. – Т. 46, № 6. – С. 833-840.
168. Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // *Carbon.* – 1994. – Т. 35, № 5. – С. 759-769.
169. Glebova N. V., Nechitaïlov A. A. Functionalization of the surface of multiwalled carbon nanotubes // *Tech. Phys. Lett.* – 2010. – Т. 36, № 10. – С. 878-881.
170. Mazov I., Kuznetsov V. L., Simonova I. A., Stadnichenko A. I., Ishchenko A. V., Romanenko A. I., Tkachev E. N., Anikeeva O. B. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Т. 258, № 17. – С. 6272-6280.
171. Rasheed A., Howe J. Y., Dadmun M. D., Britt P. F. The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents // *Carbon.* – 2007. – Т. 45, № 5. – С. 1072-1080.

172. Satishkumar B. C., Govindaraj A., Mofokeng J., Subbanna G. N., Rao C. N. R. Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes // *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* – 1996. – T. 29, № 21. – C. 4925.
173. Zhang N., Xie J., Varadan V. K. Functionalization of carbon nanotubes by potassium permanganate assisted with phase transfer catalyst // *Smart Mater. Struct.* – 2002. – T. 11, № 6. – C. 962.
174. Lu C., Liu C., Rao G. P. Comparisons of sorbent cost for the removal of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by carbon nanotubes and granular activated carbon // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – T. 151, № 1. – C. 239-246.
175. Bradley R. H., Cassity K., Andrews R., Meier M., Osbeck S., Andreu A., Johnston C., Crossley A. Surface studies of hydroxylated multi-wall carbon nanotubes // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – T. 258, № 11. – C. 4835-4843.
176. Motchelaho M. A. M., Xiong H., Moyo M., Jewell L. L., Coville N. J. Effect of acid treatment on the surface of multiwalled carbon nanotubes prepared from Fe–Co supported on CaCO<sub>3</sub>: Correlation with Fischer–Tropsch catalyst activity // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2011. – T. 335, № 1–2. – C. 189-198.
177. Osswald S., Havel M., Gogotsi Y. Monitoring Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* – 2007. – T. 38, № 6. – C. 728-736.
178. Wepasnick K. A., Smith B. A., Schrote K. E., Wilson H. K., Diegelmann S. R., Fairbrother D. H. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments // *Carbon.* – 2011. – T. 49, № 1. – C. 24-36.
179. Ros T. G., van Dillen A. J., Geus J. W., Koningsberger D. C. Surface Oxidation of Carbon Nanofibres // *Chem. Eur. J.* – 2002. – T. 8, № 5. – C. 1151-1162.
180. Savilov S. V., Ivanov A. S., Chernyak S. A., Kirikova M. N., Ni J., Lunin V. V. Features of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2015. – T. 89, № 11. – C. 1989-1996.
181. Xia W., Jin C., Kundu S., Muhler M. A Highly Efficient Gas-phase Route for the Oxygen Functionalization of Carbon Nanotubes Based on Nitric Acid Vapor // *Carbon.* – 2009. – T. 47, № 3. – C. 919-922.
182. Peng Y., Liu H. Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – T. 45, № 19. – C. 6483-6488.

183. Ivanova T. M., Maslakov K. I., Savilov S. V., Ivanov A. S., Egorov A. V., Linko R. V., Lunin V. V. Carboxylated and Decarboxylated Nanotubes Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy // *Rus. Chem. Bull.* – 2013. – Т. 62, № 3. – С. 640-5.
184. Chernyak S. A., Suslova E. V., Egorov A. V., Lu L., Savilov S. V., Lunin V. V. New Hybrid CNT–Alumina Supports for Co-based Fischer–Tropsch Catalysts // *Fuel Process. Technol.* – 2015. – Т. 140. – С. 267-275.
185. Davari M., Karimi S., Tavasoli A., Karimi A. Enhancement of activity, selectivity and stability of CNTs-supported cobalt catalyst in Fischer–Tropsch via CNTs functionalization // *Appl. Catal. A.* – 2014. – Т. 485. – С. 133-142.
186. Trépanier M., Tavasoli A., Dalai A. K., Abatzoglou N. Fischer–Tropsch synthesis over carbon nanotubes supported cobalt catalysts in a fixed bed reactor: Influence of acid treatment // *Fuel Process. Technol.* – 2009. – Т. 90, № 3. – С. 367-374.
187. Kumari L., Zhang T., Du G. H., Li W. Z., Wang Q. W., Datye A., Wu K. H. Thermal properties of CNT-Alumina nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – Т. 68, № 9. – С. 2178-2183.
188. Yu T., Peng H. Quantification and Deconvolution of Asymmetric LC-MS Peaks Using the bi-Gaussian Mixture Model and Statistical Model Selection // *BMC Bioinformatics.* – 2010. – Т. 11. – С. 559-559.
189. Chernavskii P. A., Khodakov A. Y., Pankina G. V., Girardon J. S., Quinet E. In situ characterization of the genesis of cobalt metal particles in silica-supported Fischer-Tropsch catalysts using Foner magnetic method // *Appl. Catal. A.* – 2006. – Т. 306. – С. 108-119.
190. Сулова Е. В., Черняк С. А., Егоров А. В., Савилов С. В., Лунин В. В. Гидрирование CO<sub>2</sub> в присутствии кобальтсодержащих катализаторов // *Кинетика и катализ.* – 2015. – Т. 56, № 5. – С. 655-662.
191. Harutyunyan A. R., Pradhan B. K., Chang J., Chen G., Eklund P. C. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Т. 106, № 34. – С. 8671-8675.
192. Hsieh Y. C., Chou Y. C., Lin C. P., Hsieh T. F., Shu C. M. Thermal analysis of multi-walled carbon nanotubes by Kissinger's corrected kinetic equation // *Aerosol and Air Quality Research.* – 2010. – Т. 10, № 3. – С. 212-218.

193. Chiang Y.-C., Lin W.-H., Chang Y.-C. The Influence of Treatment Duration on Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by  $H_2SO_4/HNO_3$  Oxidation // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – T. 257, № 6. – C. 2401-2410.
194. Inagaki N., Sakaguchi T. Plasma Surface Modification of Aromatic Polyester (Vecstar OC®) Films for Copper Metallization — Dynamic Surface Properties of Plasma-Modified Vecstar OC Films // *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion* / Mittal K. L. – Leiden: Koninklijke Brill NV, 2009. – C. 19-43.
195. *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS.* / Briggs D.: Cambridge University Press, 1998. – 198 c.
196. Chernyak S. A., Ivanov A. S., Strokova N. E., Maslakov K. I., Savilov S. V., Lunin V. V. Mechanism of Thermal Defunctionalization of Oxidized Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – T. 120, № 31. – C. 17465-17474.
197. Storsæter S., Borg Ø., Blekkan E. A., Holmen A. Study of the effect of water on Fischer–Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts // *J. Catal.* – 2005. – T. 231, № 2. – C. 405-419.
198. Díaz J. A., Martínez-Fernández M., Romero A., Valverde J. L. Synthesis of carbon nanofibers supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch process // *Fuel.* – 2013. – T. 111. – C. 422-429.
199. Bechara R., Balloy D., Dauphin J.-Y., Grimblot J. Influence of the Characteristics of  $\gamma$ -Aluminas on the Dispersion and the Reducibility of Supported Cobalt Catalysts // *Chem. Mater.* – 1999. – T. 11, № 7. – C. 1703-1711.
200. Malek Abbaslou R. M., Tavasoli A., Dalai A. K. Effect of pre-treatment on physico-chemical properties and stability of carbon nanotubes supported iron Fischer–Tropsch catalysts // *Appl. Catal. A.* – 2009. – T. 355, № 1–2. – C. 33-41.
201. Rosca I. D., Watari F., Uo M., Akasaka T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid // *Carbon.* – 2005. – T. 43, № 15. – C. 3124-3131.
202. Tuxen A., Carencó S., Chintapalli M., Chuang C.-H., Escudero C., Pach E., Jiang P., Borondics F., Beberwyck B., Alivisatos A. P., Thornton G., Pong W.-F., Guo J., Perez R., Besenbacher F., Salmeron M. Size-Dependent Dissociation of Carbon Monoxide on Cobalt Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – T. 135, № 6. – C. 2273-2278.

203. Xing C., Yang G., Wang D., Zeng C., Jin Y., Yang R., Suehiro Y., Tsubaki N. Controllable encapsulation of cobalt clusters inside carbon nanotubes as effective catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Catal. Today*. – 2013. – Т. 215. – С. 24-28.
204. Zhu Y., Ye Y., Zhang S., Leong M. E., Tao F. Synthesis and Catalysis of Location-Specific Cobalt Nanoparticles Supported by Multiwall Carbon Nanotubes for Fischer–Tropsch Synthesis // *Langmuir*. – 2012. – Т. 28, № 21. – С. 8275-8280.
205. Tsakoumis N. E., Rønning M., Borg Ø., Rytter E., Holmen A. Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review // *Catal. Today*. – 2010. – Т. 154, № 3-4. – С. 162-182.
206. Chernyak S. A., Suslova E. V., Ivanov A. S., Egorov A. V., Maslakov K. I., Savilov S. V., Lunin V. V. Co Catalysts Supported on Oxidized CNTs: Evolution of Structure during Preparation, Reduction and Catalytic Test in Fischer-Tropsch Synthesis // *Appl. Catal. A*. – 2016. – Т. 523. – С. 221-229.
207. Черняк С. А., Селяев Г. Е., Сулова Е. В., Егоров А. В., Маслаков К. И., Харланов А. Н., Савилов С. В., Лунин В. В. Влияние массового содержания кобальта на структуру и каталитические характеристики катализаторов Co/УНТ в процессе Фишера–Тропша // *Кинетика и катализ*. – 2016. – Т. 57, № 5. – С. 645-651.
208. Chernyak S., Ivanov A., Maslakov K. I., Egorov A. V., Shen Z., Savilov S. V., Lunin V. V. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: Raman spectroscopy view // *PCCP*. – 2016.10.1039/C6CP04657F.
209. Yang J., Liu H., Martens W. N., Frost R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – Т. 114, № 1. – С. 111-119.
210. Букалов С. С., Михалицын Л. А., В. З. Я., Лейтес Л. А., Новиков Ю. Н. Исследование структуры и физико-химических свойств углеродных материалов // *Рос. хим. ж.* – 2006. – Т. L, № 1. – С. 83-91.
211. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Physical Review B*. – 2000. – Т. 61. – С. 14095-14107.
212. Singh D. K., Iyer P. K., Giri P. K. Diameter dependence of oxidative stability in multiwalled carbon nanotubes: Role of defects and effect of vacuum annealing // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Т. 108, № 8. – С. 084313.

213. Ma J., Yu F., Yuan Z., Chen J. Diameter-dependent thermal-oxidative stability of single-walled carbon nanotubes synthesized by a floating catalytic chemical vapor deposition method // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – T. 257, № 24. – C. 10471-10476.
214. Chhowalla M., Ferrari A. C., Robertson J., Amaratunga G. A. J. Evolution of  $sp^2$  bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – T. 76, № 11. – C. 1419-1421.
215. Yang J., Qi Y., Zhu J., Zhu Y.-A., Chen D., Holmen A. Reaction mechanism of CO activation and methane formation on Co Fischer–Tropsch catalyst: A combined DFT, transient, and steady-state kinetic modeling // *J. Catal.* – 2013. – T. 308. – C. 37-49.
216. Fraga M. A., Jordão E., Mendes M. J., Freitas M. M. A., Faria J. L., Figueiredo J. L. Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites // *J. Catal.* – 2002. – T. 209, № 2. – C. 355-364.
217. Plomp A. J., Su D. S., de Jong K. P., Bitter J. H. On the Nature of Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Nanofibers and Their Role for Platinum Deposition—An XPS and Titration Study // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – T. 113, № 22. – C. 9865-9869.
218. Figueiredo J. L., Pereira M. F. R., Freitas M. M. A., Órfão J. J. M. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons // *Carbon.* – 1999. – T. 37, № 9. – C. 1379-1389.
219. Smith M. W., Dallmeyer I., Johnson T. J., Brauer C. S., McEwen J.-S., Espinal J. F., Garcia-Perez M. Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles // *Carbon.* – 2016. – T. 100. – C. 678-692.
220. Geitner R., Kotteritzsch J., Siegmann M., Fritzsche R., Bocklitz T. W., Hager M. D., Schubert U. S., Grafe S., Dietzek B., Schmitt M., Popp J. Molecular self-healing mechanisms between C<sub>60</sub>-fullerene and anthracene unveiled by Raman and two-dimensional correlation spectroscopy // *PCCP.* – 2016.10.1039/C6CP03464K.
221. Tommasini M., Castiglioni C., Zerbi G. Raman scattering of molecular graphenes // *PCCP.* – 2009. – T. 11, № 43. – C. 10185-10194.
222. van der Lee M. K., van Dillen J., Bitter J. H., de Jong K. P. Deposition Precipitation for the Preparation of Carbon Nanofiber Supported Nickel Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – T. 127, № 39. – C. 13573-13582.

223. Chernyak S. A., Suslova E. V., Egorov A. V., Maslakov K. I., Savilov S. V., Lunin V. V. Effect of Co crystallinity on Co/CNT catalytic activity in CO/CO<sub>2</sub> hydrogenation and CO disproportionation // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – T. 372. – C. 100-107.
224. Bennett M. R., Wright J. G. Amorphous films of the transition elements // *physica status solidi (a)*. – 1972. – T. 13, № 1. – C. 135-144.
225. Zhao B., Liu J., Zhou L., Long D., Feng K., Sun X., Zhong J. Probing the electronic structure of M-graphene oxide (M = Ni, Co, NiCo) catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – T. 362. – C. 79-85.
226. Latham A. H., Williams M. E. Transmission Electron Microscope-Induced Structural Evolution in Amorphous Fe, Co, and Ni Oxide Nanoparticles // *Langmuir*. – 2008. – T. 24, № 24. – C. 14195-14202.
227. Modin E. B., Pustovalov E. V., Fedorets A. N., Dubinets A. V., Grudin B. N., Plotnikov V. S., Grabchikov S. S. Atomic structure and crystallization processes of amorphous (Co,Ni)-P metallic alloy // *J. Alloys Compd.* – 2015. – T. 641. – C. 139-143.
228. Dai H.-B., Liang Y., Wang P., Cheng H.-M. Amorphous cobalt–boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution // *Journal of Power Sources*. – 2008. – T. 177, № 1. – C. 17-23.
229. Habazaki H., Yamasaki M., Zhang B.-P., Kawashima A., Kohno S., Takai T., Hashimoto K. Co-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys // *Appl. Catal. A*. – 1998. – T. 172, № 1. – C. 131-140.
230. Noskova N. I., Shulika V. V., Lavrent'ev A. G., Potapov A. P., Korzunin G. S. Structure and magnetic properties of iron-and cobalt-based amorphous alloys versus nanocrystallization conditions // *Tech. Phys.* – 2005. – T. 50, № 10. – C. 1311-1315.
231. Taghvaei A. H., Bednarčík J., Eckert J. Influence of annealing on microstructure and magnetic properties of cobalt-based amorphous/nanocrystalline powders synthesized by mechanical alloying // *J. Alloys Compd.* – 2015. – T. 632. – C. 296-302.
232. Tong D.-G., Chu W., Luo Y.-Y., Ji X.-Y., He Y. Effect of crystallinity on the catalytic performance of amorphous Co–B particles prepared from cobalt nitrate and potassium borohydride in the cinnamaldehyde hydrogenation // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. – T. 265, № 1–2. – C. 195-204.

233. Weststrate C. J., van Helden P., van de Loosdrecht J., Niemantsverdriet J. W. Elementary steps in Fischer–Tropsch synthesis: CO bond scission, CO oxidation and surface carbiding on Co(0001) // *Surf. Sci.* – 2016. – T. 648. – C. 60-66.
234. Gnanamani M. K., Jacobs G., Keogh R. A., Shafer W. D., Sparks D. E., Hopps S. D., Thomas G. A., Davis B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of pretreatment conditions of cobalt on activity and selectivity for hydrogenation of carbon dioxide // *Appl. Catal. A.* – 2015. – T. 499. – C. 39-46.
235. Oyumi Y., Brill T. B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 14. Selective Product Distributions Evidenced in Rapid, Real-Time Thermolysis of Nitrate Esters at Various Pressures // *Combust. Flame.* – 1986. – T. 66, № 1. – C. 9-16.
236. Moldoveanu S. C. Chapter 19 Pyrolysis of Various Derivatives of Carboxylic Acids // *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry / Moldoveanu S. C. Elsevier, 2010.* – C. 579-627.
237. McCarthy E., O'Brien K. Pyrolysis of Nitrobenzene // *J. Org. Chem.* – 1980. – T. 45, № 11. – C. 2086-2088.
238. Rappich J., Hartig P., Nickel N. H., Sieber I., Schulze S., Dittrich T. Stable Electrochemically Passivated Si Surfaces by Ultra Thin Benzene-Type Layers // *Microelectron. Eng.* – 2005. – T. 80. – C. 62-65.
239. Wesołowski M. Thermal Decomposition of Salicylic Acid and its Salts // *Thermochim. Acta.* – 1979. – T. 31, № 2. – C. 133-146.
240. Moldoveanu S. C. Chapter 17 Pyrolysis of Carboxylic Acids // *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry / Moldoveanu S. C. Elsevier, 2010.* – C. 471-526.
241. Otake Y., Jenkins R. G. Characterization of Oxygen-Containing Surface Complexes Created on a Microporous Carbon by Air and Nitric Acid Treatment // *Carbon.* – 1993. – T. 31, № 1. – C. 109-121.
242. Moldoveanu S. C. Chapter 15 Pyrolysis of Aldehydes and Ketones // *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry / Moldoveanu S. C. Elsevier, 2010.* – C. 397-418.
243. Zhu X. Y., Lee S. M., Lee Y. H., Frauenheim T. Adsorption and Desorption of an O<sub>2</sub> Molecule on Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – T. 85, № 13. – C. 2757-2760.
244. Marchon B., Carrazza J., Heinemann H., Somorjai G. A. TPD and XPS Studies of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O Adsorption on Clean Polycrystalline Graphite // *Carbon.* – 1988. – T. 26, № 4. – C. 507-514.



245. Rai-Chaudhuri A., Chin W. S., Kaur D., Mok C. Y., Huang H. H. Gas Phase Pyrolysis of  $\gamma$ -Butyrolactone and  $\gamma$ -Thiobutyrolactone // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1993.10.1039/P29930001249 № 7. – C. 1249-1250.
246. Brezinsky K., Pecullan M., Glassman I. Pyrolysis and Oxidation of Phenol // J. Phys. Chem. A. – 1998. – T. 102, № 44. – C. 8614-8619.
247. Boehm H. P. Surface Oxides on Carbon and their Analysis: a Critical Assessment // Carbon. – 2002. – T. 40, № 2. – C. 145-149.
248. Brent D. A., Hribar J. D., DeJongh D. C. Pyrolysis of 2-Pyrone, Coumarin, and 2-Pyridone // J. Org. Chem. – 1970. – T. 35, № 1. – C. 135-137.
249. Moldoveanu S. C. Chapter 14 Pyrolysis of Other Nitrogen Containing Compounds // Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry / Moldoveanu S. C. Elsevier, 2010. – C. 365-396.
250. Lifshitz A., Bidani M., Bidani S. Thermal Reactions of Cyclic Ethers at High Temperatures. Part 3. Pyrolysis of Tetrahydrofuran Behind Reflected Shocks // J. Phys. Chem. – 1986. – T. 90, № 15. – C. 3422-3429.
251. Moldoveanu S. C. Chapter 21 Pyrolysis of Aromatic Heterocyclic Compounds // Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry / Moldoveanu S. C. Elsevier, 2010. – C. 643-675.
252. Coats A. W., Redfern J. P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data // Nature. – 1964. – T. 201, № 4914. – C. 68-69.
253. Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1965. – T. 38, № 11. – C. 1881-1886.
254. Kissinger H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Anal. Chem. – 1957. – T. 29, № 11. – C. 1702-1706.
255. Friedman H. L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics From Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic // J. Polym. Sci., Part C: Pol. Sym. – 1964. – T. 6, № 1. – C. 183-195.
256. Freeman E. S., Carroll B. The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics: The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate // J. Phys. Chem. – 1958. – T. 62, № 4. – C. 394-397.
257. Hay R., Bond M. Kinetics of the Decarboxylation of Acetoacetic Acid // Aust. J. Chem. – 1967. – T. 20, № 9. – C. 1823-1828.

258. Wang J., Sun J., Wang F., Ren B. Thermal Decomposition Behaviors and Kinetic Properties of 1,8-Naphthalic Anhydride Loaded Dense Nano-Silica Hybrids // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – T. 274. – C. 314-320.
259. Fields E. K., Meyerson S. Benzyne by Pyrolysis of Phthalic Anhydride // *Chem. Commun. (London)*. – 1965.10.1039/C19650000474 № 20. – C. 474-476.
260. Zhao J., Park H., Han J., Lu J. P. Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – T. 108, № 14. – C. 4227-4230.
261. Wang C., Zhou G., Liu H., Wu J., Qiu Y., Gu B.-L., Duan W. Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes by Carboxyl Groups on Stone-Wales Defects: A Density Functional Theory Study // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – T. 110, № 21. – C. 10266-10271.
262. Al-Aqtash N., Vasiliev I. Ab Initio Study of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene and Carbon Nanotubes Functionalized with Carboxyl Groups // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – T. 115, № 38. – C. 18500-18510.

## 7. Приложения

### Приложение А

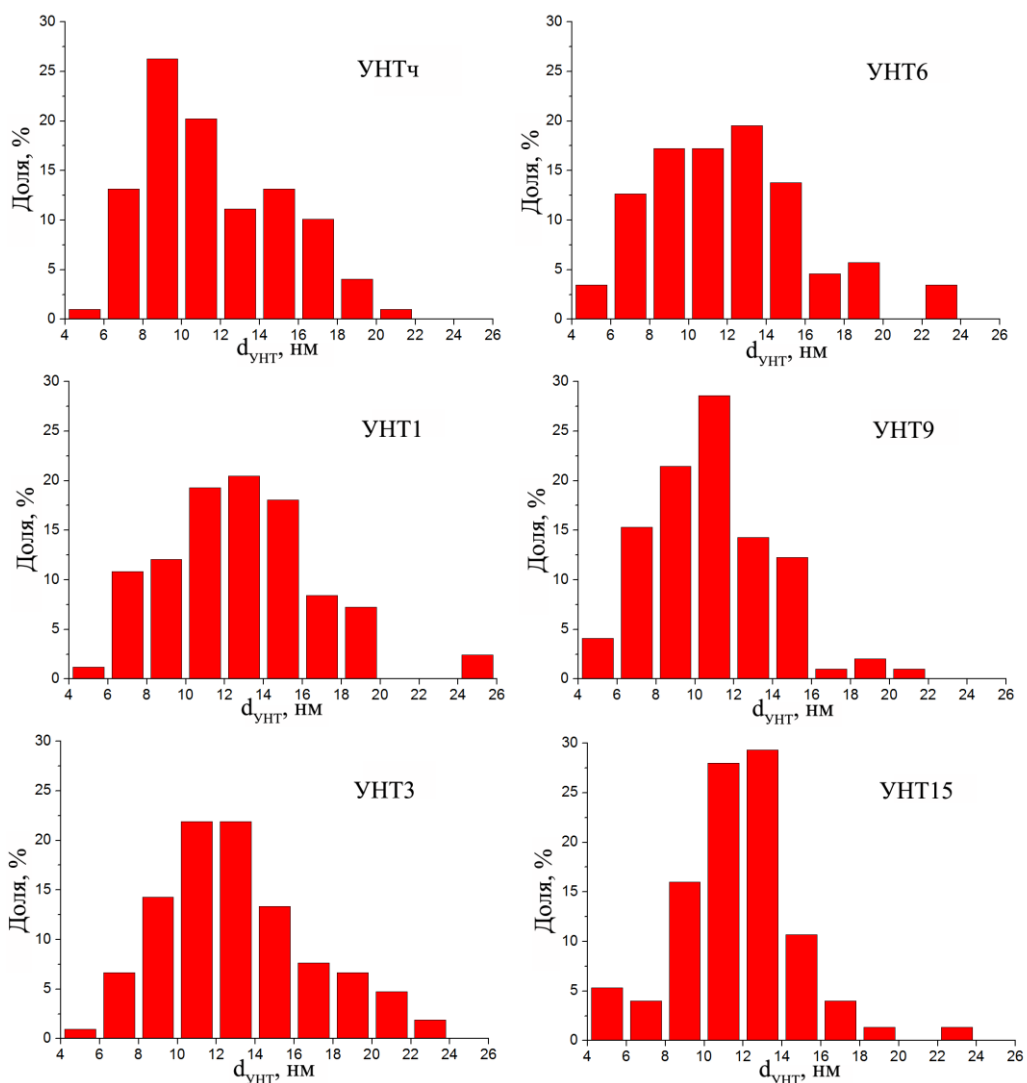
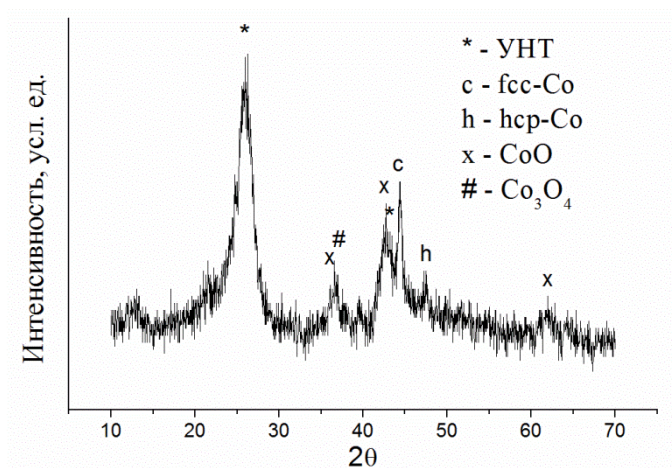


Рисунок А-1 – Распределение нанотрубок по размерам в УНТч и окисленных УНТ

### Приложение Б



## Приложение В

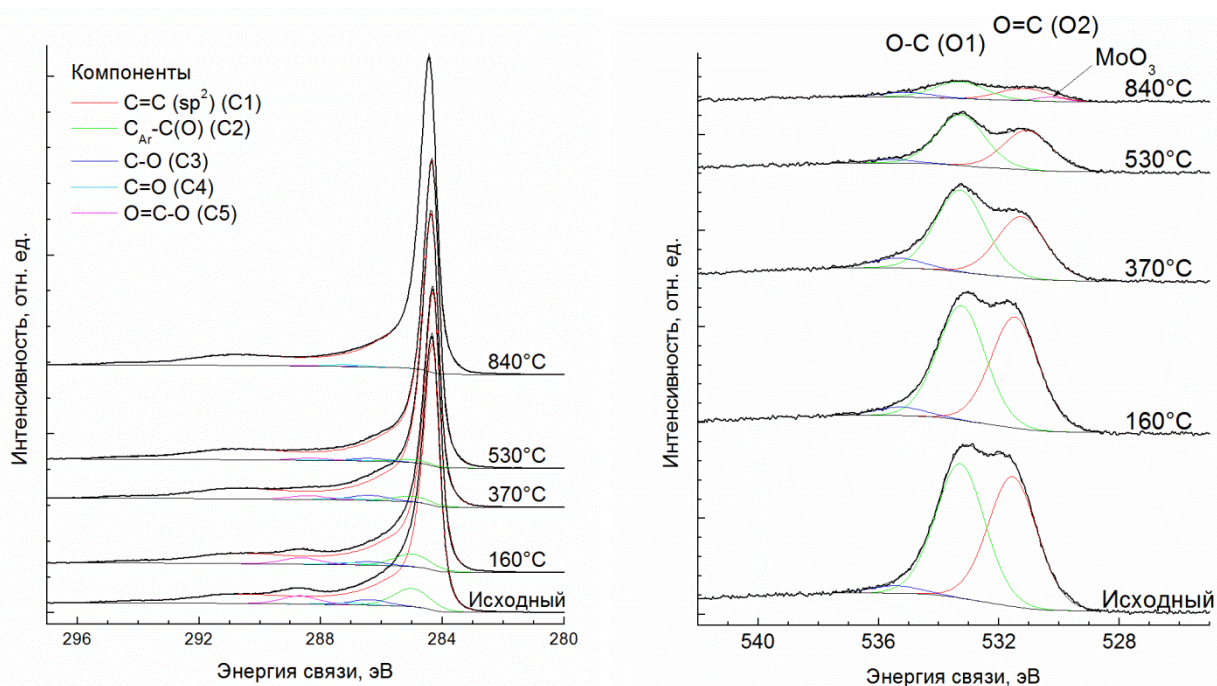


Рисунок В-1 – Спектры РФЭС C1s и O1s УНТ12 до и после отжига в Ar

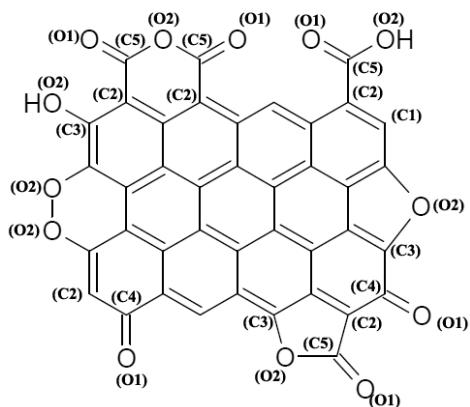


Рисунок В-2 – Обозначение типов углеродных и кислородных атомов в данных РФЭС

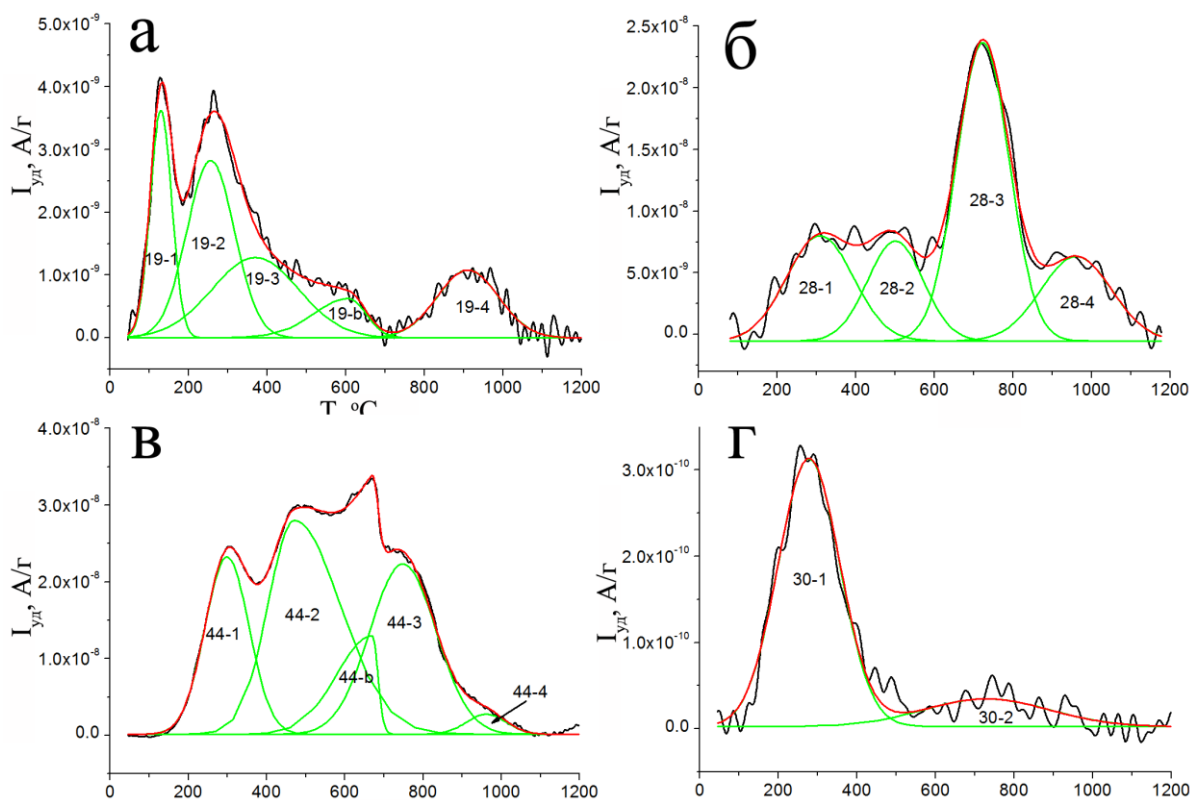


Рисунок В-3 – Масс-спектры отходящих газов и их разложение на компоненты: дейтерированная вода (а), СО (б), СО<sub>2</sub> (в) и масса 30 (г) (скорость нагрева - 10°/мин)

Таблица В-1 – Температурные диапазоны (Д), положения (ЦП) и обозначения (#) пиков выделения газов из образца УНТ12 при различных скоростях нагрева.

40°/мин											
HDO, 19			CO, 28			CO <sub>2</sub> , 44			NO/CH <sub>2</sub> O, 30		
#	Д	ЦП	#	Д	ЦП	#	Д	ЦП	#	Д	ЦП
19-1	80-300	190	28-1	210-520	360	44-1	150-550	350	30-1	90-540	315
19-2	90-490	290	28-2	350-790	570	44-2	325-790	500	30-2	250-1290	770
19-3	130-910	520	28-3	480-1110	790	44-b	430-770	740			
19-4	750-1390	1070	28-4	900-1150	1025	44-3	400-1150	780			
						44-4	1000-1140	1070			
10°/ мин											
HDO, 19			CO, 28			CO <sub>2</sub> , 44			NO/CH <sub>2</sub> O, 30		
#	Д	ЦП	#	Д	ЦП	#	Д	ЦП	#	Д	ЦП
19-1	40-220	130	28-1	135-560	310	44-1	125-485	300	30-1	80-480	280
19-2	65-445	260	28-2	300-700	500	44-2	270-830	470	30-2	350-1110	730
19-3	70-670	370	28-3	510-940	725	44-b	405-710	670			
19-b	370-705	610	28-4	750-1170	960	44-3	490-1010	750			
19-4	700-1120	910				44-4	850-1070	960			