

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-4-135-146

УДК 54.053

### РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

#### DEVELOPMENT AND CONSTRUCTION OF THE INSTALLATION FOR CATALYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS

**Михайлова Екатерина Сергеевна**<sup>1,3</sup>,

ассистент, email: MihaylovaES@iccms.sbras.ru

**Mikhailova Ekaterina S.**<sup>1,3</sup>, assistant

**Хайрулин Сергей Рифович**<sup>2,3</sup>

кандидат хим. наук, заведующий лабораторией, email: sergk@catalysis.nsk.su

**Khairulin S.R.**<sup>2,3</sup>, C. Sc. (Chemistry), Head of laboratory

**Сальников Антон Васильевич**<sup>2,3</sup>,

Инженер 1-й категории, email: salnikov@catalysis.ru

**Salnikov Anton V.**<sup>2,3</sup>, the engineer of 1-st category

**Кузнецов Вадим Владимирович**<sup>2,3</sup>,

инженер, email: vadimk@catalysis.ru

**Kuznetsov V.V.**<sup>2,3</sup>, the engineer of laboratory

**Чичкань Александра Сергеевна**<sup>3</sup>,

кандидат техн. наук, научный сотрудник, email: AlexCsh@yandex.ru

**Chichkan Aleksandra S.**<sup>3</sup>, C. Sc. (Engineering), Researcher,

**Чесноков Владимир Викторович**<sup>2,3</sup>,

доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник, email: chesn@catalysis.ru

**Chesnokov Vladimir V.**<sup>2,3</sup>, D. Sc., Leading researcher

**Подъячева Ольга Юрьевна**<sup>2,3</sup>,

доктор хим. наук, научный сотрудник, email: pod@catalysis.ru

**Podyacheva O. Yu**<sup>2,3</sup>, D. Sc., Researcher

**Исмагилов Зинфер Ришатович**<sup>1,2,3</sup>,

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой, email: Zinfer1@mail.ru

**Ismagilov Zinfer R.**<sup>1,2,3</sup>,

Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head of the department

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>1</sup>T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, ul. Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 5

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, 5, pr. Lavrentieva, Russian Federation

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, просп. Советский, 18

<sup>3</sup>Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of SB RAS, 650000, Kemerovo, 18, pr. Sovi-etsky, Russian Federation

**Аннотация.** Разработана и создана лабораторная установка каталитического синтеза азотсо-держащих УНМ с двумя параллельными реакторами производительностью до 100 г УНМ в час. Уста-новка позволяет исследовать процесс синтеза углеродных наноматериалов как в реакторе с вибро-ожигенным слоем катализатора, так и в проточном трубчатом реакторе, используются в качестве сырья как газообразные (аммиак, аммиаксодержащие газовые смеси), так и жидких (ацетонитрил, пи-

ридин, диметилформамид) азотсодержащие соединения. Установка позволяет в широких пределах изменять условия синтеза УНМ (состав исходной реакционной смеси, скорость подачи исходной реакционной смеси, температура реакции).

**Abstract.** A laboratory installation for the catalytic synthesis of nitrogen-containing CNM with two parallel reactors with a capacity of up to 100 grams of CNM per hour was developed and constructed. The installation allows us to study the synthesis of carbon nanomaterials both in a reactor with a vibrating catalyst bed and in a flow tube reactor using both gaseous (ammonia, ammonia-containing gas mixtures) and liquid (acetonitrile, pyridine, dimethylformamide) nitrogen-containing compounds. The installation allows variation of the synthesis conditions of the CNM within a wide range of parameters (the composition of the initial reaction mixture, the feed rate of the initial reaction mixture, the reaction temperature).

**Ключевые слова:** углеродные наноматериалы, азотсодержащие углеродные наноматериалы, синтез  
**Keywords:** carbon nanomaterials, nitrogen-containing carbon nanomaterials, synthesis

Синтез графитоподобных углеродных наноматериалов (УНМ) является интенсивно развивающимся направлением нанотехнологии, и к настоящему моменту накоплен большой объем знаний в этой области. Актуальность данного направления обусловлена высоким потенциалом УНМ для практического применения в нанoeлектронике, катализе, создания новых композиционных материалов, газовых и биологических сенсоров, сорбентов и многих других приложений. Использование экологически чистых и инертных по отношению к воздействию реакционной среды УНМ в качестве носителей является одной из перспективных возможностей повышения эффективности нанесенных катализаторов. Кроме того, создание композитов с добавками УНМ позволяет улучшать функциональные свойства известных мате-

риалов.

Новым подходом в изменении химических и электрофизических свойств УНМ является модифицирование углеродной структуры гетероатомом – азотом (N-УНМ). В настоящее время при разработке методов получения N-УНМ основное внимание уделяется углеродным нанотрубкам, допированным азотом (N-УНТ). Вместе с тем в углеродных нановолокнах (УНВ), в отличие от углеродных нанотрубок, на внешнюю поверхность волокна выходят множественные края графитовых плоскостей, что повышает степень взаимодействия поверхности с активными компонентами и делает УНВ особенно привлекательными для использования в катализе или создания перспективных композитов другого назначения. Соответственно, разработка физико-химических основ

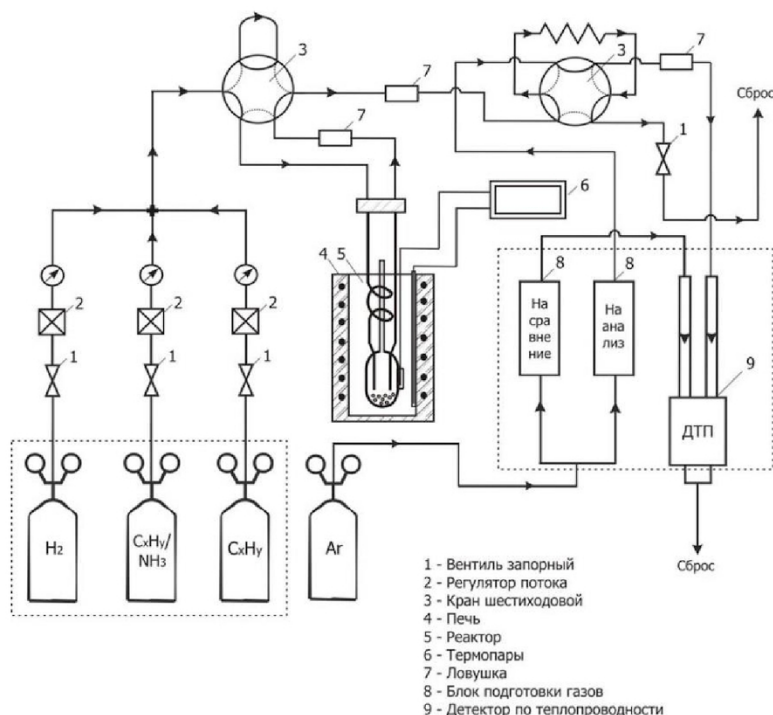


Рис. 1. Схема лабораторной установки для каталитического синтеза углеродных наноматериалов.

Fig. 1. Scheme of a laboratory installation for the catalytic synthesis of carbon nanomaterials.

каталитического синтеза углеродных нановолокон, допированных азотом (N-УНВ), для получения материалов с регулируемыми морфологическими и текстурными свойствами, а также контролируемым содержанием азота в различных состояниях является актуальной фундаментальной задачей.

Использование N-УНВ в качестве носителя катализаторов или компонента композитов другого назначения является новым направлением в материаловедении углеродных наноматериалов. В настоящее время сведения о влиянии азота на стабилизацию металлических или оксидных частиц на углеродной поверхности, их электронное состояние и каталитические свойства немногочисленны и весьма противоречивы. В связи с этим синтез азотсодержащих углеродных материалов является важнейшей задачей исследований [1-21].

В работе [22] описана простая лабораторная установка синтеза углеродных материалов в реакторе с виброожиженным слоем катализатора.

Углеродные наноматериалы синтезировали разложением углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) или смесей углеводородов с аммиаком ( $\text{CH}_4/\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{NH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ ) на металлических катализаторах при 350 - 675°C. Реакцию разложения проводили в проточной установке в кварцевом реакторе объемом  $V \sim 35 \text{ см}^3$  с виброожиженным слоем катализатора при давлении 1 бар (0.1 МПа). Схема используемой установки приведена на рис. 1.

Загрузка катализатора оставляла 0.1 г, скорость потока реакционной смеси составляла 2.25 л/ч. В экспериментах по определению оптимального состава Ni-содержащего катализатора допол-

нительно проводили эксперименты при скорости потока 9.0 л/ч.

Концентрацию углеводорода определяли с помощью хроматографа ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $I = 80 \text{ мА}$ ). В качестве газа-носителя использовали аргон, скорость потока которого составляла 1.8 л/ч. При разложении чистых углеводородов анализ реагентов и продуктов проводили на стальной колонке, заполненной угольным сорбентом СКТ, при температуре детектора  $80^\circ\text{C}$  и силе тока 65 мА. Колонка сравнения, изготовленная из нержавеющей стали, длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм содержала цеолит 13X. Температура колонок составляла  $80^\circ\text{C}$ . В случае разложения смесей углеводородов с аммиаком для хроматографического анализа использовали тefлоновую колонку длиной 2.5 м с внутренним диаметром 2 мм, заполненную сорбентом Porapak T. В этом случае температура рабочей колонки и колонки сравнения составляла  $50^\circ\text{C}$ .

Перед реакцией катализатор тренировали в водороде при  $550^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. После проведения реакции реактор охлаждали в токе реакционной смеси или в аргоне со скоростью  $\geq 50^\circ/\text{мин}$ .

Количество углерода, образовавшееся на катализаторе за различное время реакции, определяли гравиметрически. Выход углерода  $Y$  (гс/гКт) рассчитывали как отношение массы полученного материала к массе всего катализатора.

Благодаря использованию виброожиженного слоя катализатора в установке достигается равномерное распределение катализатора по объему реактора, что предотвращает блокирование по-

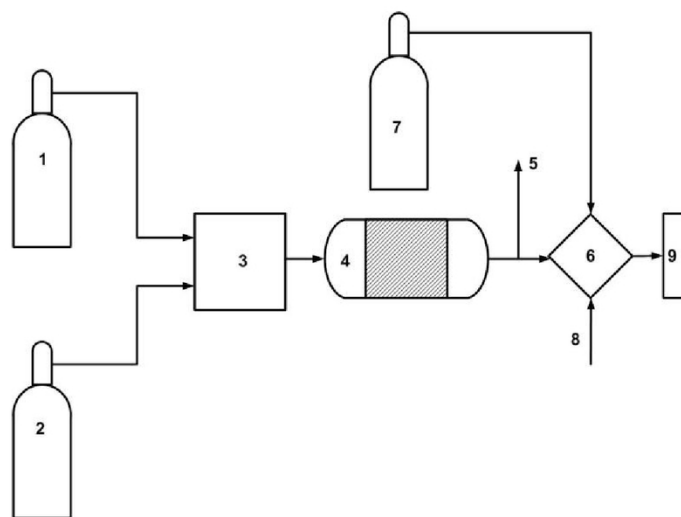


Рис. 2. Схема лабораторной установки синтеза углеродных наноматериалов: 1- смесь аргон-водород; 2- смесь этилен-ацетилен; 3-расходомер; 4-реактор+печь; 5-выход; 6-хроматограф; 7-газ носитель (аргон); 8-сжатый воздух; 9-монитор.

Fig.2. Scheme of a laboratory installation for the synthesis of carbon nanomaterials: 1- mixture of argon-hydrogen; 2- mixture of ethylene-acetylene; 3-flow meter; 4-reactor + furnace; 5-outlet; 6-chromatograph; 7-carrier gas (argon); 8-compressed air; 9-monitor.

верхности катализатора образующимся в ходе реакции углеродным материалом.

Другой подход, обеспечивающий постоянное перемешивание слоя катализатора в процессе синтеза углеродных материалов, представлен в дис-

щим газами и термопарного кармана служит сильфонный узел с шаровым уплотнением.

Корпус реактора (3), представленного на рисунках 3-4, представляет собой трубку, соединенную с одной стороны с системой подачи катализа-

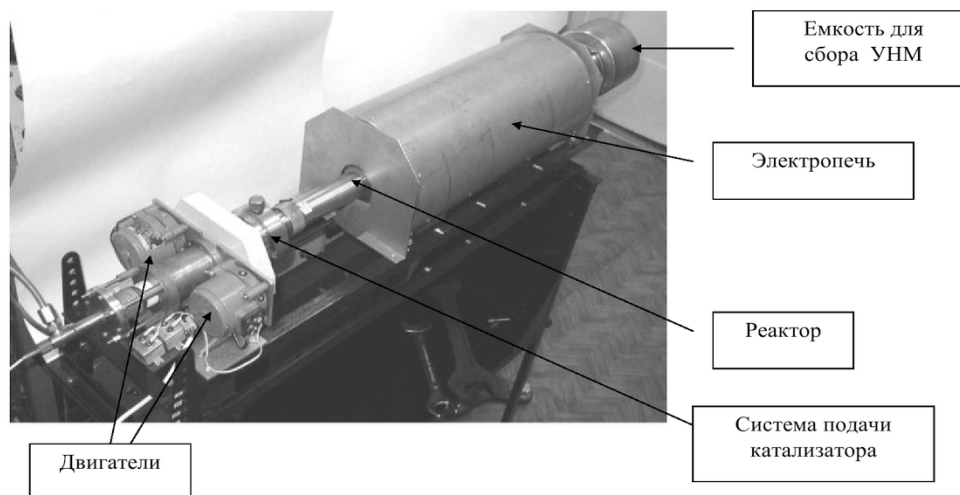


Рис. 3. Внешний вид установки с вращающимся реактором для получения водорода и углеродных материалов.

Fig. 3. External view of the installation with a rotating reactor for production of hydrogen and carbon materials.

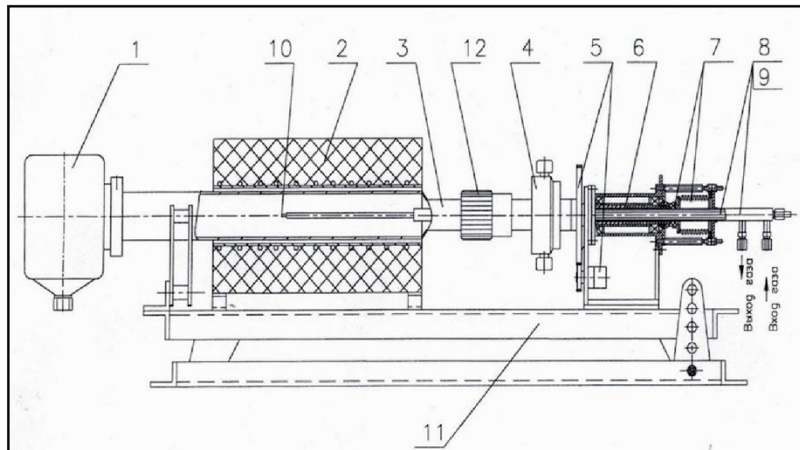


Рис. 4. Схема установки с вращающимся реактором для получения водорода и углеродных наноструктур: 1 – приемная емкость, 2 – электропечь, 3 – корпус реактора, 4 – камера загрузки, 5 – привод (мотор-редуктор, зубчатая пара), 6 – вал полый, 7 – узел сильфонный, 8 – трубка  $d=10$  мм, 9 – трубка  $d=16$  мм, 10 – карман термопарный, 11 – рама, 12 – гайка.

Fig. 4. Scheme of installation with a rotating reactor for the production of hydrogen and carbon nanostructures: 1 - receiving container, 2 - electric furnace, 3 - reactor vessel, 4 - loading chamber, 5 - drive (motor-reducer, gear pair), 6 - hollow shaft, 7 - bellows unit, 8 - tube  $d = 10$  mm, 9 - tube  $d = 16$  mm, 10 - thermocouple pocket, 11 - frame, 12 - nut.

сертации Чичкань А. С. [23]. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 2. Реактор в виде трубки располагается в горизонтальной печи. Вращение реактора осуществляется приводом. Для герметизации трубок с входящим и выходя-

щего газами и термопарного кармана служит сильфонный узел с шаровым уплотнением.

Реактор через камеру загрузки соединяется с полым валом (6). Реактор располагается в печи (2). Вращение реактора осуществляется двигате-



лями (5) с помощью зубчатой пары с числом оборотов на выходе  $n = 1,3$  об/мин. Трубки (8 и 9) с входящим и выходящими газами, термодарный карман (10) вводятся в реактор через сильфонный узел (7) с шаровым уплотнением. Конструкция реактора смонтирована на раме (11), которая при необходимости имеет угол подъема всей конструкции от 0 до 20°. Реактор может содержать лопасти (13) на внутренней поверхности корпуса.

Установка работает следующим образом. Перед началом синтеза реактор нагревают в потоке инертного газа (аргона) до требуемой температуры реакции. Нагрев реактора осуществляется с помощью электропечи 2, имеющей три независимых друг от друга обмотки. Наличие трех обмоток позволяет равномерно нагревать реактор по всей длине. После нагрева реактора до заданной температуры, через систему подачи катализатора 4 загружают катализатор (1...2 г) и включают вращение реактора. Вращение реактора осуществляется двигателями 5. Из системы подачи 4 катализатор поступает в корпус реактор 3 и, благодаря вращению реактора и особенностям конструкции установки (возможно расположение реактора под углом к горизонтали), движется поступательно по всей длине реактора, проходя высокотемпературную зону реакции (зона 2). Время прохождения катализатором высокотемпературной зоны зависит от скорости вращения реактора. На входе в реактор через трубку 8 подают реакционную смесь из углеводородов и водорода. В температурной зоне 2 проходит реакция каталитического пиролиза. Твердый продукт реакции (УНМ – углеродный наноматериал), пересыпаясь по реактору, попадает в емкость для сбора УНМ 1. На выходе из реактора (трубка 9) получающаяся газовая смесь состоит из водорода, образовавшегося в процессе реакции, и небольшого количества неразложившейся углеводородной смеси.

В настоящей статье описывается дизайн и конструкция новой установки каталитического синтеза азотсодержащих УНМ с двумя параллельными реакторами производительностью до 100 г УНМ в час.

#### Описание каталитической установки синтеза углеродных материалов

Установка предназначена для каталитического синтеза углеродных наноматериалов при температурах 400-1000°C и давлении 1 атм.

Установка обеспечивает подготовку к работе, запуск оборудования и проведение целевого процесса – синтеза азотсодержащих углеродных наноматериалов, коммутацию потоков в соответствии с программой эксперимента, установку необходимых рабочих температур, обеспечение заданных потоков газообразных реагентов, а также контроль и регистрацию как основных параметров каталитического синтеза углеродных наноматериалов, так и состояние оборудования.

Основной особенностью установки является использование для синтеза углеродных наноматериалов и предварительной обработки катализаторов двух параллельных реакторов: кварцевого реактора с виброожиженным слоем катализатора и горизонтального трубчатого реактора.

Основные технические параметры установки приведены в таблице 1.

#### Описание каталитической установки

Функциональная блок-схема установки и пневмогидравлическая схема установки приведены на рисунках 5-6. Габариты и компоновка основного оборудования, внешний вид экспериментальной установки каталитического синтеза углеродных наноматериалов приведены на рис. 7-8.

Установка включает в себя следующие узлы и блоки:

1. Узел подачи, дозирования и подготовки реакционных потоков, включающий баллоны с индивидуальными газами (или газовыми смесями) с редуктором, вентили запорные, изготовления Опытного завода СО РАН, аналоговые регуляторы расхода газа типа РРГ-10, поставки ООО «ЭЛТОЧПРИБОР».

2. Блоки смешения потоков (БСП-1) (БСП-2), коммутационные шести ходовые и трехходовой кран, газовые магистрали, обратные клапаны. Во избежание конденсации жидких реагентов и продуктов реакции основные единицы, смонтированы в термическом шкафу.

3. Узел подачи жидкости, включающий ёмкость для подачи жидкости (Е-1) и микропленочный жидкостный насос типа ММС-1 (Н-1). Во избежание конденсации жидких реагентов и продуктов реакции основные единицы, смонтированы в термическом шкафу (рис. 9).

4. Узел реакторов, включающий кварцевый реактор (реактор-1) – реакционный контур-1, (рис. 9) помещенный в съемную вертикальную печь

Таблица 1. Основные параметры установки.  
 Table 1. The main parameters of the installation.

№	Параметр	Значение
1	Тип установки	Проточный
2	Количество реакторов	2
3	Загрузка катализатора, см <sup>3</sup>	0,1-5
4	Диапазон регулировки температуры реакторов, °С	50-1000
5	Расход газовой смеси через ректоры, л/ч	0,5-100
6	Анализ газообразных компонентов реакции	Хроматографический

(электропечь-1) и вибропривод (ВП), и кварцевый трубчатый реактор (реактор 2) – реакционный контур-2, помещенный в горизонтальную печь (электропечь - 2). Электрообогрев печей производится проволоочным нагревателем из сплава Х27105Т, намотанным на трубу по слою электро-

изоляционной огнеупорной обмазки. Снаружи печи теплоизолированы войлоком из муллитокремниевое волокна. Заданная температура поддерживается автоматически.

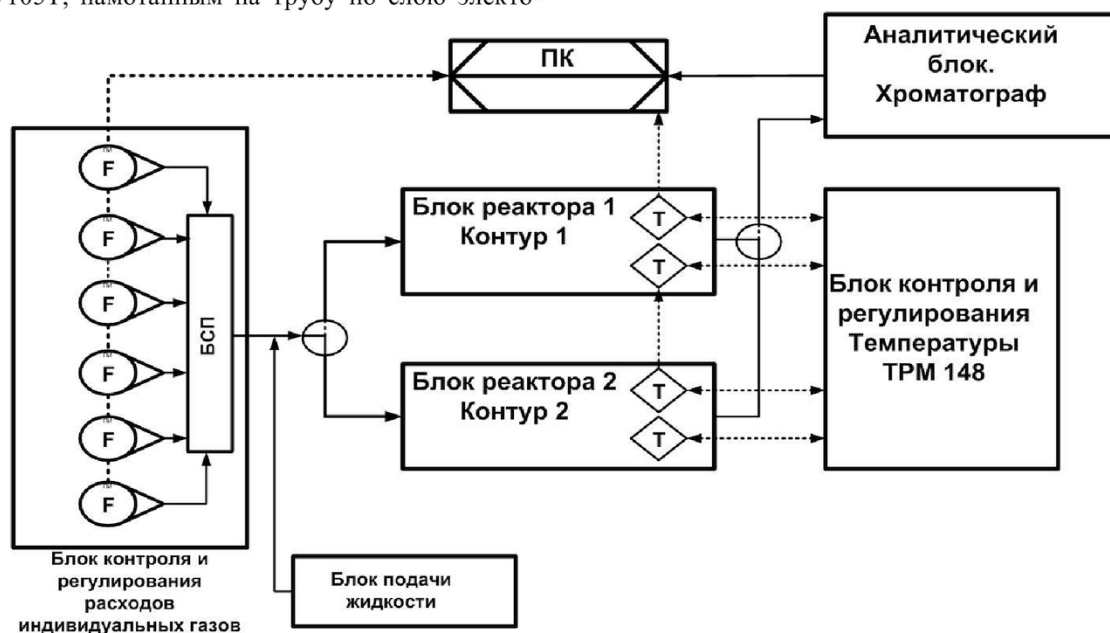


Рис. 5. Функциональная блок-схема экспериментальной установки каталитического синтеза углеродных наноматериалов.

Fig. 5. Functional block diagram of the experimental installation for catalytic synthesis of carbon nanomaterials.

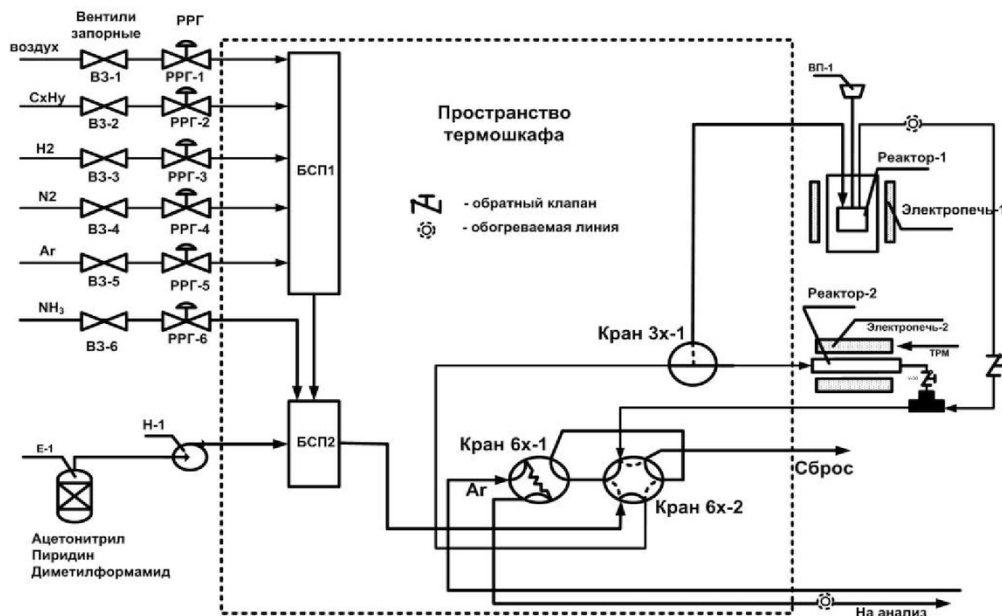


Рис. 6. Пневмогидравлическая схема экспериментальной установки каталитического синтеза углеродных наноматериалов.

Fig. 6. Pneumohydraulic diagram of the experimental installation for catalytic synthesis of carbon nanomaterials.

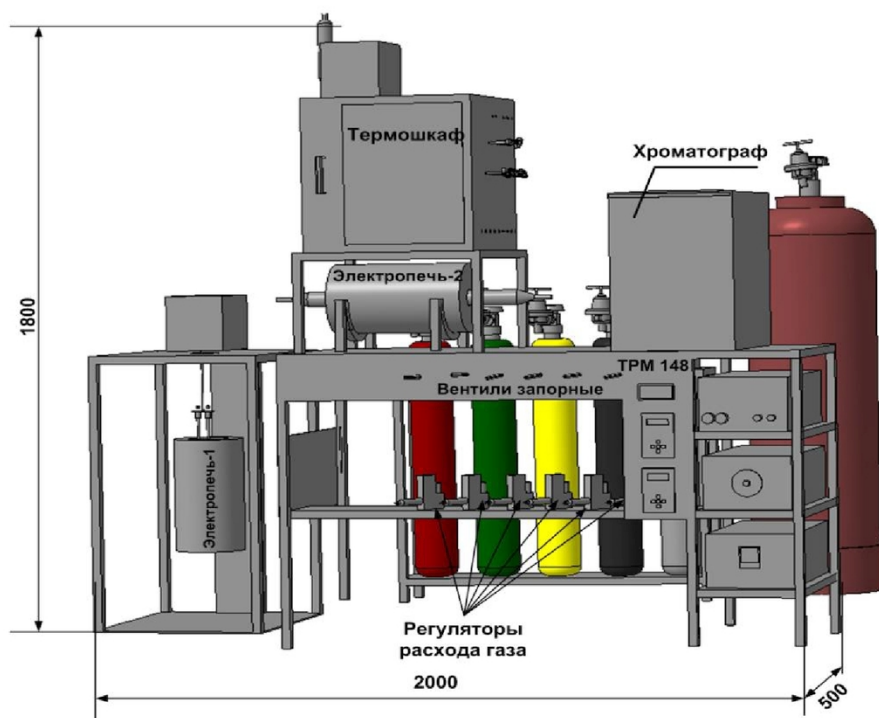


Рис. 7. Габариты и компоновка основного оборудования экспериментальной установки каталитического синтеза углеродных наноматериалов.

Fig. 7. Dimensions and layout of the main equipment of the experimental installation of catalytic synthesis of carbon nanomaterials.



Рис. 8. Внешний вид экспериментальной установки каталитического синтеза углеродных наноматериалов.

Fig. 8. External view of the experimental installation for catalytic synthesis of carbon nanomaterials.

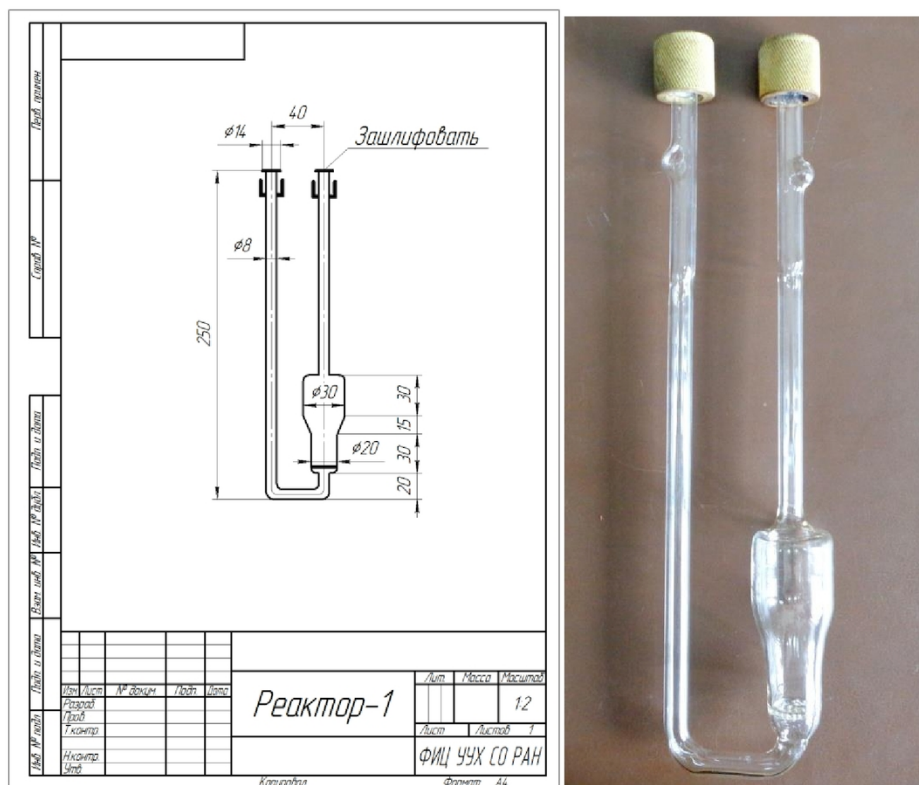


Рис. 9. Чертеж и внешний вид кварцевого реактора с виброожиженным слоем катализатора (реактор-1).

Fig. 9. Drawing and external view of a quartz reactor with a vibrating catalyst bed (reactor-1).

##### 5. Блок управления и контроля температурой.

Контроль температуры осуществляется в следующих контрольных точках: электропечь-1, электропечь-2, реактор 1, реактор 2, термощкаф.

Регулировка температуры производится с помощью измерителя-регулятора микропроцессорного ТРМ-148 укомплектованного твердотельными реле SSR-25DA и термopарами - датчиками (хромель-алюмель) с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

6. Блок аналитический, включающий газовый хроматограф ЛХМ-8МД и систему подготовки и проведения анализа, включающей трехходовой кран (ИРС/ПР), шестиходовой кран бх-1 (продувка/анализ), пробоотборную петлю.

##### Описание работы установки

Установка предназначена для синтеза УНМ как из газообразных (аммиак и др.), так и жидких (ацетонитрил, пиридин и др.) азотсодержащих соединений. Газообразные реагенты, включая непредельные углеводороды ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), аммиак, инертные газы ( $\text{N}_2$ , Ar), воздух подаются в установку из баллонов с помощью регуляторов расхода газов РРГ. Скорость подачи газообразных реагентов варьируется в пределах 0,5-100 л/ч. Состав исходной газообразной рабочей смеси формируется посредством смешения необходимых количеств реагентов в блоке смешения потоков БСП-1.

Подача жидких реагентов осуществляется микропленжерным жидкостным насосом типа ММС-1 (Н-1) из емкости (Е-1). Окончательный состав исходной рабочей смеси происходит в блоке смешения потоков БСП-2.

Для предотвращения конденсации жидких реагентов и продуктов реакции все единицы оборудования смонтированы в термическом шкафу, в котором поддерживается постоянная температура выше температуры кипения возможных продуктов реакции.

Далее исходная реакционная смесь через систему коммутации газовых потоков, выполненных на основе 6-ти ходовых кранов и 3-х ходового крана, поступает на вход в рабочий реактор.

Реактор с размещенной внутри навесной катализатора устанавливается в электропечь с заданной температурой проведения процесса. В реакторе происходит непосредственно реакция разложения углеводородных реагентов в присутствии азотсодержащих соединений с образованием целевого продукта – N-УНМ, который накапливается в объеме реактора. После заданного времени проведения процесса реактор остужается и конечный продукт синтеза (УНМ) извлекается из реактора и отправляется на дальнейшие исследования.



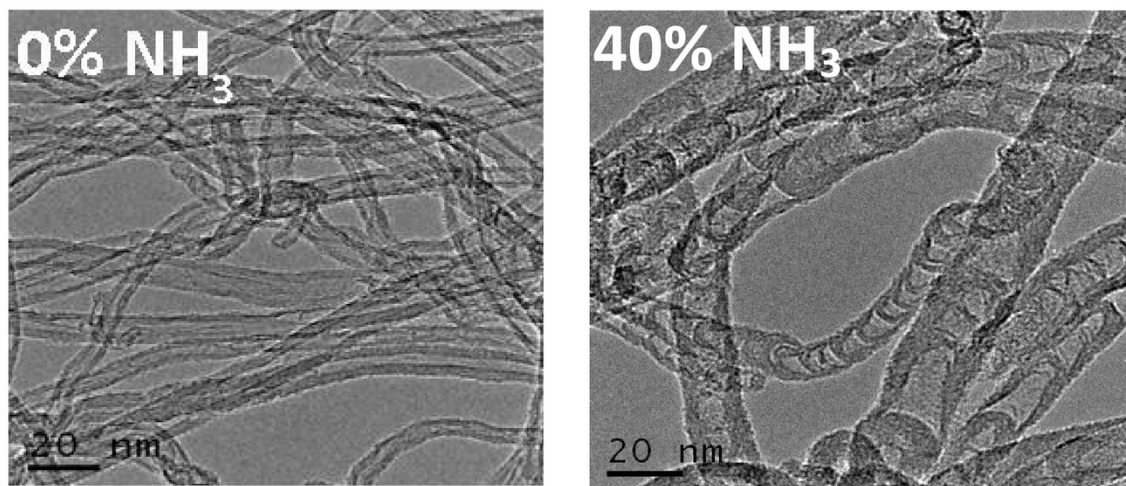


Рис. 11. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии образцов УНМ, синтезированных разложением чистого  $C_2H_4$  и смеси  $C_2H_4/NH_3$ .

Fig. 11. Microphotographs of transmission electron microscopy of samples of CNM synthesized by decomposition of pure  $C_2H_4$  and a mixture of  $C_2H_4 / NH_3$ .

Для контроля за составом исходной реакционной смеси или продуктов реакции используется аналитический блок на базе газового хроматографа. Отбор пробы осуществляется с помощью 6-ти ходового крана 6х-1 с установленной пробоотборной петлей заданного объема.

#### Образцы УНМ и N-УНМ, полученные на установке

Созданная установка смонтирована и запущена в эксплуатацию. Разработана методика каталитического синтеза углеродных наноматериалов, содержащих азот и без азота путем разложения смеси углеводорода и аммиака. В качестве рабочей смеси при синтезе N-УНМ использовали смесь этилена и аммиака, содержащую 40 об. %  $NH_3$ . Реакцию разложения проводили в кварцевом реакторе объемом  $V \sim 35 \text{ см}^3$  с виброожиженным слоем катализатора при давлении 1 бар (0.1 МПа). Загрузка катализатора составляла 0,1 г. УНВ синтезировали, используя в качестве предшественников чистый этилен. После проведения реакции синтеза УНВ или N-УНВ реактор охлаждали в токе реакционной смеси или в Ar со скоростью 50 °/мин.

Микрофотографии образцов УНМ и N-УНМ, полученные методом ПЭМ, приведены на рис. 11.

Как видно из рисунка, синтезированные УНВ представляют собой нанотрубки, отличающиеся размером и структурой в зависимости от присутствия или нет азота в составе УНМ.

**Результаты:** Разработана и создана лабораторная установка каталитического синтеза азотсодержащих УНМ с двумя параллельными реакторами производительностью до 100 г УНМ в час. Установка позволяет исследовать процесс синтеза углеродных наноматериалов как в реакторе с виброожиженным слоем катализатора, так и в проточном трубчатом реакторе, используются в качестве сырья как газообразные (аммиак, аммиаксодержащие газовые смеси), так и жидкие (ацетонитрил, пиридин, диметилформамид) азотсодержащих соединений. Установка позволяет в широких пределах изменять условия синтеза УНМ (состав исходной реакционной смеси, скорость подачи исходной реакционной смеси, температура реакции). Возможно тиражирование установки по разработанной документации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Podyacheva, O. Yu. Nitrogen doped carbon nanomaterials: to the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis / O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov // Catal. Today. – 2015. – V. 249. – P. 12-22.
2. Жаркова, Г. М. Структурированные жидкокристаллические композиты, допированные углеродными нановолокнами / Г.М. Жаркова, С.А. Стрельцов, О.Ю. Подъячева // Оптический журнал. – 2015. – Т. 82. – № 4. – С. 74-79.
3. Кряжев, Ю. Г. Синтез наноструктурированных углеродных материалов, допированных гетероатомами азота и переходными металлами / Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева, З.Р. Исмагилов, О.Ю. Подъячева, Р.И. Квон, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов // Химия твердых топлив. – 2015. – Т. 1.

– С. 3-8.

4. Ayusheev A.B. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol / A.B. Ayusheev, O.P. Taran, I.A. Seryak, O.Yu. Podyacheva, C. Descorme, M. Besson, L.S. Kibis, A.I. Boronin, A.I. Romanenko, Z.R. Ismagilov, V.N. Parmon // *Appl. Catal. B.* – 2014. – V. 146. – P. 177-185.

5. Шмаков А.Н., Подъячева О.Ю. Комплексная диагностика структуры сложно-оксидных и металлических катализаторов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении // *Журн. Структур. Химии.* – 2014. – Т. 55. – № 4. – С. 826-834.

6. Podyacheva O.Yu., Stadnichenko A.N., Yashnik S.A., Stonkus O.A., Slavinskaya E.M., Boronin A.I., Puzynin A.V., Ismagilov Z.R. Catalytic and capacity properties of nanocomposites based on cobalt oxide and nitrogen-doped carbon nanofibers // *Chin. J. Catal.* – 2014. – V. 35. – P. 960-969.

7. Stonkus O.A. Palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers: synthesis, microstructure, catalytic properties and self-sustained oscillations phenomena in CO oxidation reaction / O.A. Stonkus, L.S. Kibis, O.Yu. Podyacheva, E.M. Slavinskaya, V.I. Zaikovskii, A.H. Hassan, S. Hampel, A. Leonhardt, Z.R. Ismagilov, A.S. Noskov, A.I. Boronin // *ChemCatChem.* – 2014. – V. 6. – P. 2115-2128.

8. Podyacheva O.Yu. In situ X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene-ammonia mixture on a Ni-Cu catalyst / O.Yu Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov // *Carbon.* – 2013. – V. 52. – P. 486-492.

9. Podyacheva O.Yu. A correlation between structural changes in a Ni-Cu catalyst during decomposition of ethylene/ammonia mixture and properties of nitrogen-doped carbon nanofibers / O.Yu Podyacheva, A.N. Shmakov, A.I. Boronin, L.S. Kibis, S.V. Koscheev, E.Yu. Gerasimov, Z.R. Ismagilov // *J. Energy Chem.* – 2013. – V. 22. – P. 270-278.

10. Jia L. Pt nanoclusters stabilized by N-doped carbon nanofibers for hydrogen production from formic acid / L. Jia, D.A. Bulushev, O.Yu Podyacheva, A.I. Boronin, L.S. Kibis, E.Yu. Gerasimov, S. Beloshapkin, I.A. Seryak, Z.R. Ismagilov, J.R.H. Ross // *J. Catal.* – 2013. – V. 307. – P. 94-102.

11. Жаркова Г.М. Полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, допированные углеродными нановолокнами / Г.М. Жаркова, С.А. Стрельцов, О.Ю. Подъячева, Р.И. Квон, З.Р. Исмагилов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* – 2013. – Т. 3. – С. 53-62.

12. Podyacheva O.Yu. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-containing carbon nanofibers / O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.I. Boronin, L.S. Kibis, E.M. Slavinskaya, A.S. Noskov, N.V. Shikina, V.A. Ushakov, A.V. // *Ischenko Catal. Today.* – 2012. – V. 186. – P. 42-47.

13. Podyacheva O.Yu. Catalytic growth of nitrogen-containing carbon nanofibers: in situ XRD study / O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov // *Proc. of Annual World Conference on Carbon – CARBON 2012.* Krakow, Poland. – ISBN: 978-1-62993-436-5. – 2012. – V. 1. – P. 660-661.

14. Подъячева О.Ю. In situ исследование эволюции фазового состояния Ni-Cu катализатора в процессе роста азотсодержащих углеродных нановолокон / О.Ю. Подъячева, А.Н. Шмаков, З.Р. Исмагилов, В.Н. Пармон // *ДАН.* – 2011. – Т. 439. – № 1. – С. 72-75.

15. Podyacheva O.Yu. Structural changes in a nickel-copper catalyst during growth of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition / O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, V.A. Ushakov, A.N. Shmakov, S.V. Tsybulya, V.V. Kriventsov, A.V. Ischenko // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – P. 2792-2801.

16. Толстикова Т. Г. Изучение биобезопасности нановеществ и наноматериалов / Т. Г. Толстикова, Е.А. Морозова, М.В. Хвостов, П.П. Лактионов, Е.С. Морозкин, З.Р. Исмагилов, О.Ю. Подъячева, С.В. Сысолятин, А.Б. Ворожцов, Р.К. Тухтаев, Ч.Н. Барнаков // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2010. – Т. 18. – С. 527-534.

17. Ismagilov Z.R. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers / Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Yu. Podyacheva, A.V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Yu. A. Chesalov, D.I. Kochubey, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Buryakov, E.N. Tkachev // *Carbon.* – 2009. – V. 47. – P. 1922-1929.

18. Ismagilov Z.R. Novel carbon nanofibers with Ni-Mo and Co-Mo nanoparticles for hydrodesulfurization of fuels / Z.R. Ismagilov., A.E. Shalagina, O.Yu. Podyacheva, V.A. Ushakov, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubey, A.N. Startsev // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAEE.* – 2007. – V. 47. – № 3. – P. 150-158.

19. Shalagina A.E., Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition // *Proc. of Annual World Conference on Carbon - CARBON 2007.* Seattle, Washington, USA. – ISBN: 978-1-60423-946-1. – 2007. – V. 2. – P. 904-908.

20. Исмагилов З.Р. Синтез азотсодержащих углеродных материалов для катодов твердополимерных топливных элементов / З.Р. Исмагилов, А.Е. Шалагина, О.Ю. Подъячева, Ч.Н. Барнаков, А.П. Козлов, Р.И. Квон, И.З. Исмагилов, М.А. Керженцев // *Кинетика и катализ.* – 2007. – Т. 48. – № 4. – С. 621-628.

21. Shalagina A.E. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of eth-

ylene/ammonia mixture/ A.E. Shalagina, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva, R.I. Kvon, V.A. Ushakov // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 1808-1820.

22. Подъячева О.Ю., «Углеродные нановолокна, допированные азотом, и нанокompозиты на их основе: синтез, физико-химические свойства и применение». Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Научный консультант: Исмагилов Зинфер Ришатович, Новосибирск, 2015

23. Чичкань А.С. «Утилизация попутных нефтяных газов методом каталитического разложения легких углеводородов с получением углеродных наноматериалов и водорода». Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Тюмень, 2006.

## REFERENCES

1. Podyacheva, O. Yu. Nitrogen doped carbon nanomaterials: to the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis / O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov // Satal. Today. – 2015. – V. 249. – pp. 12-22.

2. Zharkova, G. M. Strukturirovannye zhidkokristallicheskie kompozity, dopiro-vannye uglerodnymi nanovoloknami / G.M. Zharkova, S.A. Strel'tsov, O.Yu. Podyacheva // Opticheskiy zhurnal. – 2015. – T. 82. – № 4. – pp. 74-79.

3. Kryazhev, Yu. G. Sintez nanostrukturirovannykh uglerodnykh materialov, dopiro-vannykh geteroatomami azota i perekhodnykh metallov / Yu.G. Kryazhev, V.S. Solodovni-chenko, I.V. Anikeeva, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva, R.I. Kvon, V.A. Drozdov, V.A. Likholobov // Khimiya tverdykh topliv. – 2015. – T. 1. – pp. 3-8.

4. Ayusheev A.B. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nano-fibers for the catalytic wet air oxidation of phenol / A.B. Ayusheev, O.P. Taran, I.A. Seryak, O.Yu. Podyacheva, C. Descorme, M. Besson, L.S. Kibis, A.I. Boronin, A.I. Romanenko, Z.R. Ismagilov, V.N. Parmon // Appl. Catal. B. – 2014. – V. 146. – pp. 177-185.

5. Shmakov A.N., Pod'yacheva O.Yu. Kompleksnaya diagnostika struktury slozhno-oksidnykh i metallischeskikh katalizatorov rentgenodifraktsionnymi metodami na sinkhrotronnom izluchenii // Zhurn. Struktur. Khimii. – 2014. – T. 55. – № 4. – S. 826-834.

6. Podyacheva O.Yu., Stadnichenko A.N., Yashnik S.A., Stonkus O.A., Slavinskaya E.M., Boronin A.I., Puzynin A.V., Ismagilov Z.R. Catalytic and capacity properties of nano-composites based on cobalt oxide and nitrogen-doped carbon nanofibers // Chin. J. Catal. – 2014. – V. 35. – pp. 960-969.

7. Stonkus O.A. Palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers: synthesis, microstructure, catalytic properties and self-sustained oscillations phenomena in CO oxidation reaction / O.A. Stonkus, L.S. Kibis, O.Yu. Podyacheva, E.M. Slavinskaya, V.I. Zaikovskii, A.H. Hassan, S. Hampel, A. Leonhardt, Z.R. Ismagilov, A.S. Noskov, A.I. Boronin // ChemCatChem. – 2014. – V. 6. – pp. 2115-2128.

8. Podyacheva O.Yu. In situ X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene-ammonia mixture on a Ni-Cu catalyst / O.Yu Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov // Carbon. – 2013. – V. 52. – pp. 486-492.

9. Podyacheva O.Yu. A correlation between structural changes in a Ni-Cu catalyst during decomposition of ethylene/ammonia mixture and properties of nitrogen-doped carbon nano-fibers / O.Yu Podyacheva, A.N. Shmakov, A.I. Boronin, L.S. Kibis, S.V. Koscheev, E.Yu. Gerasimov, Z.R. Ismagilov // J. Energy Chem. – 2013. – V. 22. – pp. 270-278.

10. Jia L. Pt nanoclusters stabilized by N-doped carbon nanofibers for hydrogen production from formic acid / L. Jia, D.A. Bulushev, O.Yu Podyacheva, A.I. Boronin, L.S. Kibis, E.Yu. Gerasimov, S. Beloshapkin, I.A. Seryak, Z.R. Ismagilov, J.R.H. Ross // J. Catal. – 2013. – V. 307. – pp. 94-102.

11. Zharkova G.M. Polimerno-dispersnye zhidkie kristally, dopirovannye ugle-rodnyimi nanovoloknami / G.M. Zharkova, S.A. Strel'tsov, O.Yu. Podyacheva, R.I. Kvon, Z.R. Ismagilov // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie. – 2013. – T. 3. – pp. 53-62.

12. Podyacheva O.Yu. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-containing carbon nanofibers / O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.I. Boronin, L.S. Kibis, E.M. Slavinskaya, A.S. Noskov, N.V. Shikina, V.A. Ushakov, A.V. // Ischenko Satal. Today. – 2012. – V. 186. – pp. 42-47.

13. Podyacheva O.Yu. Catalytic growth of nitrogen-containing carbon nanofibers: in situ XRD study / O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov // Proc. of Annual World Conference on Carbon – CARBON 2012. Krakow, Poland. – ISBN: 978-1-62993-436-5. – 2012. – V. 1. – pp. 660-661.

14. Podyacheva O.Yu. In situ issledovanie evolyutsii fazovogo sostoyaniya Ni-Cu katalizatora v protsesse rosta azotsoderzhashchikh uglerodnykh nanovolokon / O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov, V.N. Parmon // DAN. – 2011. – T. 439. – № 1. – pp. 72-75.

15. Podyacheva O.Yu. Structural changes in a nickel-copper catalyst during growth of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition / O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina,

V.A. Ushakov, A.N. Shmakov, S.V. Tsybulya, V.V. Kriventsov, A.V. Ischenko // Carbon. – 2010. – V. 48. – P. 2792-2801.

16.Tolstikova T. G. Izuchenie biobezopasnosti nanoveshchestv i nanomaterialov / T. G. Tolstikova, E.A. Morozova, M.V. Khvostov, P.P. Laktionov, E.S. Morozkin, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Pod'yacheva, S.V. Sysolyatin, A.B. Vorozhtsov, R.K. Tukhtaev, Ch.N. Barnakov // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. – 2010. – T. 18. – pp. 527-534.

17.Ismagilov Z.R. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nano-fibers / Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Yu. Podyacheva, A.V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Yu. A. Chesalov, D.I. Kochubey, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Buryakov, E.N. Tkachev // Carbon. – 2009. – V. 47. – pp. 1922-1929.

18.Ismagilov Z.R. Novel carbon nanofibers with Ni-Mo and Co-Mo nanoparticles for hydrodesulfurization of fuels / Z.R. Ismagilov., A.E. Shalagina, O.Yu. Podyacheva, V.A. Ushakov, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubey, A.N. Startsev // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAE. – 2007. – V. 47. – № 3. – pp. 150-158.

19.Shalagina A.E., Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition // Proc. of Annual World Conference on Carbon - CARBON 2007. Seattle, Washington, USA. – ISBN: 978-1-60423-946-1. – 2007. – V. 2. – pp. 904-908.

20.Ismagilov Z.R. Sintez azotsoderzhashchikh uglerodnykh materialov dlya katodov tverdogolimernykh toplivnykh elementov / Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Yu. Podyacheva, Ch.N. Barnakov, A.P. Kozlov, R.I. Kvon, I.Z. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev // Kinetika i kataliz. – 2007. – T. 48. – № 4. – pp. 621-628.

21.Shalagina A.E. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture/ A.E. Shalagina, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva, R.I. Kvon, V.A. Ushakov // Carbon. – 2007. – V. 45. – pp. 1808-1820

22.Podyacheva O.Yu., «Uglerodnye nanovolokna, dopirovannye azotom, i nanokompozity na ikh osnove: sintez, fiziko-khimicheskie svoystva i primeneniye». Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni doktora khimicheskikh nauk. Nauchnyy konsul'tant: Ismagilov Zinifer Rishatovich, Novosibirsk, 2015

23.Chichkan' A.S. «Utilizatsiya poputnykh neftyanykh gazov metodom kataliticheskogo razlozheniya legkikh uglevodородов s polucheniem uglerodnykh nanomaterialov i vodo-roda» Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk, Tyumen', 2006.

*Поступило в редакцию 29 мая 2017  
Received 29 May 2017*