

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Г. Ткачев, С.В. Рыбкин

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Рецензент В.Ф. Калинин

Ключевые слова и фразы: катализатор; многостенные углеродные нанотрубки; синтез углеродных наноматериалов.

Аннотация: Рассмотрены способы получения катализатора для синтеза углеродных наноматериалов. Исследованы и обоснованы рецептуры никелево-магниевого катализатора.

Обозначения: d – диаметр колпачка, м; J_i и Δ_i – интенсивность и полуширина i -го пика; J_A и Δ_A – интенсивность и полуширина диффузного гало-углерода; K – доля кристаллизованного углерода в образце; m_1 – масса катализатора с осажденным углеродом, г; m_2 – масса катализатора до процесса осаждения углерода, г; Y – удельный выход углерода, г/г_{кат}.

1. Введение

Получение углеродных наноматериалов (УНМ) с использованием способа газозольного химического осаждения углерода (ГФХО) в процессе пиролиза углеродсодержащих газов происходит на поверхности каталитических частиц. Данный способ, также известный в научных кругах как CVD-процесс (Chemical Vapour Deposition), позволяет получать тубулированные наноструктуры графитизированного углерода из различного углеродсодержащего сырья (метан, ацетилен, бутан, пропан, СО и др.) в условиях высоких (до 1000 °С) температур, атмосферного давления и обязательно в присутствии катализаторов, чаще всего находящихся в виде микрометрических пористых гранул.

Катализаторами роста УНМ являются наноразмерные частицы переходных металлов (Co, Ni, Fe и др.), нанесенные на инертные носители из Al₂O₃, SiO₂, MgO, Y₂O₃ и др., препятствующих их агрегатированию.

Ткачев А.Г. – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Техника и технологии машиностроительных производств» ТамбГТУ; Рыбкин С.В. – магистрант кафедры «Техника и технологии машиностроительных производств» ТамбГТУ, г. Тамбов.

Среди многочисленных способов приготовления катализаторов CVD-метода синтеза УНМ, наибольший интерес с позиций осуществления промышленных объемов производства представляют термический (сжиганием) метод и метод, использующий золь-гель технологии.

Задача исследований заключалась в разработке способов, методики получения, определения оптимальных технологических режимов синтеза катализатора и способов его активации с позиции обеспечения максимального уровня его качества.

2. Методы получения катализаторов

Одним из более эффективных методов синтеза высокодисперсных оксидных композиций является метод термического разложения солей, описанный в работе [1]. Авторы [2, 3] дополнили и с успехом применили его для получения многостенных нанотрубок (МУНТ). Однако их условия синтеза – трубчатый реактор, исходное сырье – CH_4 , используемые параметры синтеза как катализатора, так впоследствии и УНМ, в большей части не соответствуют условиям разрабатываемой технологии. Это потребовало проведения самостоятельных экспериментальных исследований. В табл. 1 представлены реактивы, используемые в ходе этой работы.

Катализаторы получали следующим образом: навески реактивов ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Y_2O_3), взвешенных с точностью до 0,001 г, растворяли в дистиллированной воде. После чего, емкость с реактивами нагревали и перемешивали до полного растворения компонентов. Полученный раствор помещали в предварительно разогретую до 650 ± 10 °С муфельную печь, выдерживали в течение 30 минут (до полного прекращения горения), затем охлаждали на воздухе. Продукт имел кораллообразную структуру (рис. 1). Затем, полученный катализатор измельчали в фарфоровой ступке пестиком и помещали в герметичную емкость.

Таблица 1

Реактивы, используемые в работе

Название	Формула	Квалификация
Азотная кислота (40 %)	HNO_3	Ч
Аминоуксусная кислота (глицин)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Ч
Ацетат магния тетрагидрат	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ч
Ацетат никеля тетрагидрат	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ч
Нитрат иттрия гексагидрат	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЧДА
Нитрат магния гексагидрат	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЧДА
Нитрат никеля гексагидрат	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЧДА
Оксид иттрия	Y_2O_3	ЧДА
Раствор этанола (96 %)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	–



Рис. 1. Структура NiO/MgO катализатора

Известно, что соотношение NiO/MgO в составе катализатора оказывает влияние на структуру и удельный выход синтезируемых УНМ [4, 5]. Был разработан ряд составов катализаторов с процентным содержанием NiO от 10 % (масс.) до 90 % (масс.). В табл. 2 представлены данные по массе исходных реагентов и составу синтезированных NiO/MgO катализаторов. Указанные массы исходных реагентов необходимы для получения 2,5 г готового катализатора.

Кроме того, как показывают работы [6, 7], присутствие в составе катализатора соединений иттрия позволяет получать УНМ более высокого качества. Была разработана рецептура катализаторов состава 75 % (масс.) NiO / 20 % (масс.) Y₂O₃ / 5 % (масс.) MgO, причем оксид иттрия вводили в состав катализатора в первом случае изначально в виде нитрата, во втором –

Таблица 2

Состав NiO/MgO катализаторов

№	Исходные реагенты				Состав катализатора			
	Нитрат никеля, г	Нитрат магния, г	Дистиллят, мл	Глицин, г	Оксид никеля, г	Оксид магния, г	Содержание оксида никеля, % (масс)	Содержание оксида магния, % (масс)
1	0,973	14,314	5	6,000	0,250	2,250	10,000	90,000
2	1,947	12,723			0,500	2,000	20,000	80,000
3	2,920	11,133			0,750	1,750	30,000	70,000
4	3,893	9,543			1,000	1,500	40,000	60,000
5	4,867	7,952			1,250	1,250	50,000	50,000
6	5,840	6,362			1,500	1,000	60,000	40,000
7	6,813	4,771			1,750	0,750	70,000	30,000
8	7,787	3,181			2,000	0,500	80,000	20,000
9	8,760	1,590			2,250	0,250	90,000	10,000

Таблица 3

Состав 75 % NiO / 20 % Y₂O₃ / 5 % MgO катализаторов

№	Исходные реагенты						Состав катализатора		
	Нитрат никеля, г	Нитрат магния, г	Нитрат иттрия, г	Оксид иттрия, г	Дистиллят, мл	Глицин, г	Оксид никеля, г	Оксид магния, г	Оксид иттрия, г
1	7,297	0,795	1,741	–	5	6,00	1,875	0,125	0,5
2	7,297	0,795	–	0,5	5	6,00	1,875	0,125	0,5

непосредственно в виде оксида. В табл. 3 представлены данные по исходным реагентам и составу 75 % NiO / 20 % Y₂O₃ / 5 % MgO катализаторов (исходные реагенты приведены из расчета на 2,5 г готового катализатора).

В качестве альтернативы нитратам, для приготовления NiO/MgO катализаторов использовались ацетаты (Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O). Процесс приготовления катализатора проходил по описанной выше методике без добавления аминокислоты. Проведенные исследования показали неэффективность этого катализатора в данных условиях проведения синтеза УНМ, после чего все исследования проводились только с катализаторами, полученными термическим разложением нитратов.

3. Методика синтеза УНМ

Синтез углеродных наноматериалов проводили в CVD-реакторе. В медные колпачки ($d = 60$ мм) помещали навеску катализатора 0,15 г и равномерно распределяли ее по дну колпачка. Колпачки опускали в реактор и равномерно расставляли их под газораспределительным конусом.

Пиролиз осуществлялся при 650 ± 15 °С, расход пропан-бутановой смеси во время процесса составлял 120 л/ч и время осаждения углерода – 30 мин.

Удельный выход графитизированного углерода определяли как

$$Y = \frac{m_1 - m_2}{m_2}.$$

Полученные результаты представлены в табл. 4, их графическая интерпретация – на рис. 2.

Как следует из представленных данных, удельный выход ($G_C/G_{Кт}$) кристаллического углерода возрастает по мере повышения массового содержания оксида никеля в составе катализатора от 20 до 80 % (масс.), после чего наблюдается небольшое снижение.

На рис. 3 представлены макрофотографии УНМ, полученного на катализаторе, содержащем 80 % NiO. Сравнение с материалами, полученными при других соотношениях NiO / MgO, свидетельствуют о лучшей его структурируемости и меньшем содержании аморфного углерода.

Таблица 4

**Удельный выход УНМ на катализаторах
с различным содержанием NiO**

Состав катализатора	Удельный выход УНМ, Γ_C/Γ_{Kt}					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
10%NiO/90%MgO	0,00	1,00	0,50	0,00	0,50	0,40
20%NiO/80%MgO	1,45	1,30	1,40	1,30	1,45	1,38
30%NiO/70%MgO	2,80	3,00	2,90	3,10	2,70	2,90
40%NiO/60%MgO	17,60	15,00	17,00	16,50	16,30	16,48
50%NiO/50%MgO	26,70	29,00	22,67	23,50	27,50	25,87
60%NiO/40%MgO	39,00	28,00	32,30	35,00	38,00	34,46
70%NiO/30%MgO	38,80	26,30	28,10	30,00	35,00	31,64
80%NiO/20%MgO	39,60	40,70	38,00	37,00	38,00	38,66
90%NiO/10%MgO	25,60	36,00	34,00	35,00	28,00	31,72

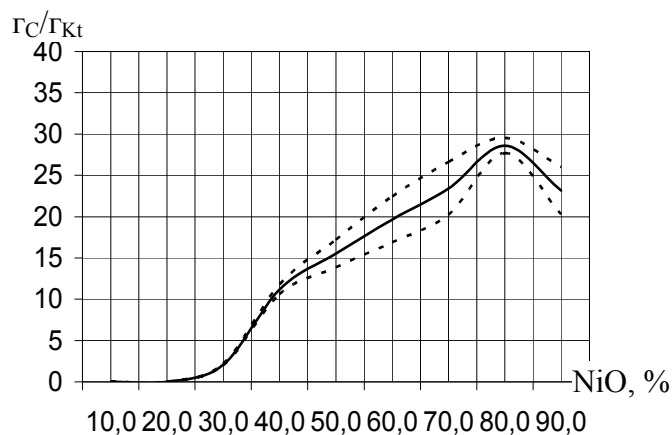


Рис. 2. Зависимость удельного выхода многостенных УНТ от массового содержания оксида никеля в составе катализатора

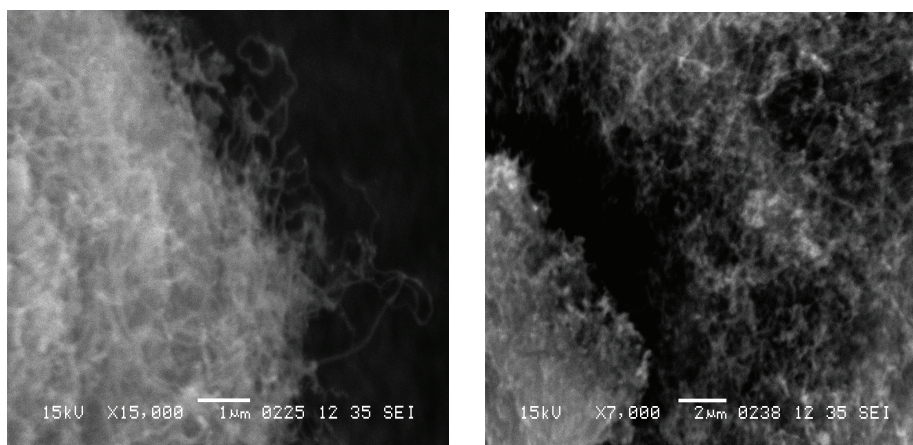


Рис. 3. Результаты (СЭМ) микроскопии УНМ

Для подтверждения данных электронной микроскопии о содержании в образцах многостенных УНТ и количественного определения содержания в образцах неструктурированного (аморфного углерода) на кафедре физики ТГТУ был проведен рентгеноструктурный анализ синтезированных материалов (ДРОН-3). Во всех образцах, кроме полученных на катализаторах составов 10%NiO/90%MgO и 20%NiO/80%MgO, было обнаружено ярко выраженное отражение в области $2\Theta = 26^\circ$ (рис. 4), которое характерно для слоистых структур графита и указывает на присутствие в образцах многостенных углеродных нанотрубок. Слабовыраженные линии в областях $2\Theta = 44^\circ$ и $2\Theta = 52^\circ$ относятся к катализатору и говорят об отсутствии ярко выраженной металлической фазы (т.е. катализатор присутствует в форме оксида) Для определения степени кристалличности углерода использовались следующие зависимости:

$$K = \frac{J_{\text{КР}}}{J_{\text{КР}} + 0,556 \cdot J_{\text{АМ}}}, \quad (1)$$

где $J_{\text{КР}}$ и $J_{\text{АМ}}$ определялись по формулам [8]:

$$J_{\text{КР}} = \sum_1^N J_i \cdot \Delta_i, \quad J_{\text{АМ}} = J_A \cdot \Delta_A. \quad (2)$$

В табл. 5 представлены результаты обработки рентгенограмм.

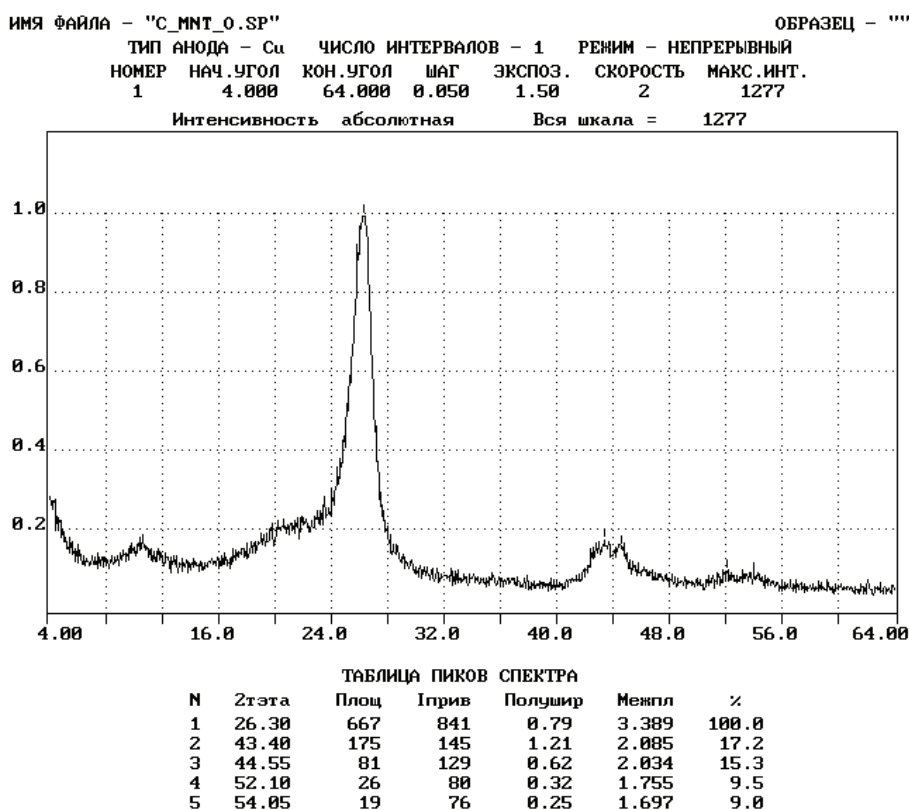


Рис. 4. Рентгенограмма образца УНТ, полученного на катализаторе состава 90%NiO/10%MgO

Таблица 5

Результаты обработки рентгенограмм

Состав катализатора	Доля кристаллизованного углерода в образце, %
30%NiO/70%MgO	72
40%NiO/60%MgO	68
50%NiO/50%MgO	60
60%NiO/40%MgO	57
70%NiO/30%MgO	74
80%NiO/20%MgO	74
90%NiO/10%MgO	73

Таким образом выстраивается вывод о целесообразности использования катализатора с оптимальным соотношением NiO/MgO = 4:1, что в последствии было использовано для приготовления промышленных образцов катализатора.

Что касается исследования катализаторов, имеющих в своем составе 20% Y₂O₃ (табл. 6), то было установлено на основании результатов диагностики, что образцы углерода, осажденного на Y₂O₃ содержащих катализаторах, представляют собой МУНТ диаметром 20...50 нм, длиной до 5 мкм. В отличие от образцов, полученных с использованием NiO/MgO катализаторов, данные МУНТ слабо искривлены, не так плотно переплетены и содержат меньше дефектов в строении.

Способ введения оксида иттрия в состав катализатора на структуру синтезируемых УНТ влияния не оказывает.

Был зафиксирован довольно большой выход УНМ (см. табл. 6).

Целесообразность использования такого катализатора, в частности, для получения наноконпонентов в области электрокатализа [9] несомненно. Однако следует также констатировать, что проверка использования данного катализатора в условиях опытно-промышленного реактора не подтвердила столь аномально высокого для реализуемых условий синтеза (низкие температуры) удельного выхода. Имея значительно более низкую плотность, катализатор плохо дозировался и напылялся на диск-подложку. В реакторе с виброожиженным слоем катализатора плотность катализатора не лимитирует проведение синтеза и поэтому целесообразность использования Y-модифицированных составов не вызывает сомнения.

Таблица 6

Удельный выход УНМ на NiO/ 20%Y₂O₃/ 5%MgO катализаторах

Состав катализатора	Удельный выход УНМ, Г _С /Г _{Кт}					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
75% NiO/ 20%Y ₂ O ₃ / 5%MgO	48,6	49	47	50	47,3	48,38
75% NiO/ 20%Y ₂ O ₃ / 5%MgO*	52,2	53	52,6	48,2	50,1	51,22

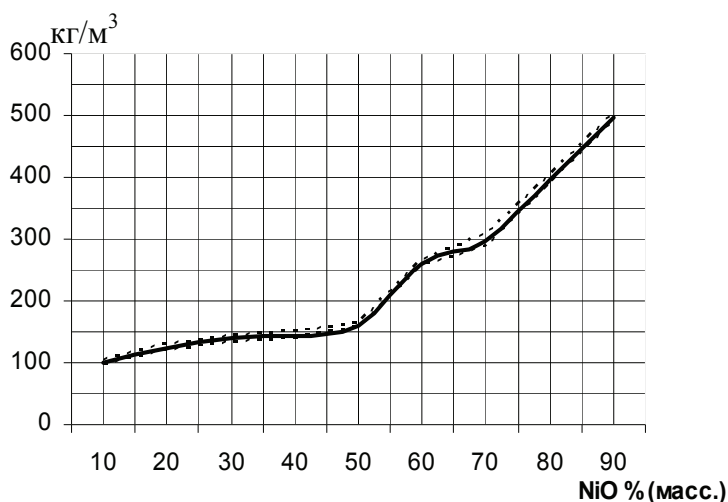


Рис. 5. Зависимость насыпной плотности катализатора от содержания NiO

При проведении данной серии экспериментов было также проанализировано влияние состава катализатора на его насыпную плотность (рис. 5). Данный параметр наряду с гранулометрическим составом важен для определения параметров напыления катализатора при проектировании промышленного оборудования. При содержании NiO – 80 % насыпная плотность $\rho_{кат}$ составляет 400 кг/м³.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 06-08-00730-а, 06-08-96354-р)

Список литературы

1. Kingsley, J.J. A novel combustion process for the synthesis of fine alumina and related oxide materials / J.J. Kingsley, K.C Patil // Mater. Lett. – 1988. – № 6. – Pp. 427–429.
2. Chen, P. Growth of Carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on Ni – MgO catalyst / H.B. Zhang, G.D. Lin, Q. Hong, K.R. Tsai // Carbon. 1997. – V. 35. – № 10–11. – Pp. 1495–1501.
3. Раков, Э.Г. Морфология пиролитических углеродных нанотрубок с малым числом слоев / Э.Г. Раков // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 12. – С. 2222–2227.
4. Раков, Э. Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 12–20.
5. Фурсиков, П.В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // ISJAEE. – 2004. – Т. 18, № 10. – С. 24–40.
6. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – Вып. 1. – С. 41–59.
7. Козлов, Г.И. Синтез одностенных углеродных нанотрубок в расширяющемся парогазовом потоке продуктов лазерной абляции графита с

катализатором / Г.И. Козлов, И.Г. Ассовский // Журнал технической физики. – 2003. – Т.73. – Вып. 11. – С. 76–82.

8. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М. : Metallurgia, 1970. – 290 с.

9. Сапурина, И.Ю. Нанокompозиты со смешанной электронной и протонной проводимостью для применения в электрокатализе / И.Ю. Сапурина, М.Е. Кампан, А.Г. Забродский, Я. Стейскал, М. Терехова // Электрохимия. – 2006. – Т. 18, №10. – С. 24–40.

Determination of Composition and Method of Production of Catalysts for Carbon Nanostructural Materials Synthesis

A.G. Tkachev, S.V. Rybkin

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: catalyst; multi-wall carbon nanotubes; carbon nanomaterials synthesis.

Abstract: Ways of producing catalyst for carbon nanomaterials synthesis are considered. The recipes for nickel magnesium catalysts are studied.

© А.Г. Ткачев, С.В. Рыбкин, 2007