УДК 54.057;544.478.32

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Скичко Е.А., Ломакин Д.А., Гаврилов Ю.В., Кольцова Э.М.

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, e-mail: evgeniya.skichko@gmail.com

Проведено экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом метановодородной смеси переменного состава на железо-кобальт-алюминиевых катализаторах. Оценено влияние температуры, состава и количества активной фазы катализатора, а также состава газовой атмосферы на выход и качество углеродных нанотрубок. Наиболее однородные по внешнему диаметру углеродные нанотрубки (10–20 нм) получены на катализаторе с 60% активной фазы (Fe:Co = 3:1). При разбавлении метана водородом меняется характер активности катализатора, при этом зависимость выхода углерода от содержания водорода в смеси имеет экстремальный характер с максимумом при 40% об. водорода. В результате исследования установлено, что наибольший выход углеродных нанотрубок внешним диаметром 10–30 нм получен на катализаторе с 60% активной фазы при пиролизе метановодородной смеси с содержанием водорода 40% об.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, нановолокна, водород, кинетические закономерности синтеза

EXPERIMENTAL STUDY OF KINETIC REGULARITIES OF CARBON NANOTUBE, NANOFIBER SYNTHESIS VIA CATALYTIC PYROLYSIS OF GAS MIXTURES OF VARIABLE COMPOSITION

Skichko E.A., Lomakin D.A., Gavrilov Y.V., Koltsova E.M.

Mendeleev university of chemical technology of Russia, Moscow, e-mail: evgeniya.skichko@gmail.com

The experimental study of kinetic regularities of carbon nanotube, nanofiber synthesis via catalytic pyrolysis of carbon-hydrogen gas mixture of variable composition was carried out. The influence of temperature, catalyst active phase composition and quantity, gas atmosphere composition on the yield and quality of carbon nanotubes was estimated. Carbon nanotubes with the most uniform external diameters (10–20 nm) can be produced using the FeCoAl catalyst containing 60 mol.% active phase (Fe:Co = 3:1). The presence of hydrogen in the input gas atmosphere changes the character of catalyst activity, the dependence of the carbon nanotube yield on the hydrogen content having extreme type with the maximum at 40% hydrogen content. The study has showed that maximal yield of carbon nanotubes with external diameter 10–30 nm can be obtained on the catalyst with 60% active phase from carbon-hydrogen gas mixture containing 40% vol. hydrogen.

Keywords: carbon nanotubes, nanofibers, hydrogen, kinetic regularities of synthesis

Последние 20 лет углеродные нанотрубки и нановолокна приковывают к себе внимание многих ученых по всему миру благодаря своим уникальным физическим, механическим, электрическим, теплофизическим свойствам. К настоящему моменту хорошо изучены и разработаны способы получения небольших (граммовых) количеств углеродных нанотрубок, однако в области промышленной реализации этих процессов до сих пор существуют проблемы. Наиболее перспективным способом получения углеродных нанотрубок в промышленных условиях является каталитический пиролиз углеводородных смесей в трубчатом реакторе [3] или реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора [6]. Данная работа посвящена экспериментальному изучению кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок, нановолокон, а также изучению влияния состава катализатора, температуры и состава газовой атмосферы на выход и качество углеродных нанотрубок.

Как показывает анализ литературы, наиболее активными металлами, использующимися для синтеза углеродных нанотрубок, являются железо, кобальт, никель [1, 10, 14]. При этом добавки кобальта и молибдена к железному катализатору оказывают стабилизирующее действие при восстановлении железа, предотвращая агрегацию частиц [4, 7]. В качестве носителей традиционно используют оксиды кремния и алюминия [5, 8, 13]. Поэтому в качестве катализатора для осуществления исследования в данной работе взята оксидная система $(Fe_xCo_yAl_{100-x-y})_2O_3$. Катализаторы были получены методом сжигания [9]. Активную фазу катализатора составляют железо и кобальт. При контакте катализатора с газом – источником углерода (метан или метановодород) происходит восстановление катализатора, и металлы активной фазы переходят в наноразмерные металлические кластеры, на которых и происходит рост углеродных нанотрубок.

Первая серия экспериментов посвящена изучению влияния состава катализатора на выход и качество углеродных нанотрубок. Для этого было синтезировано 5 катализаторов эмпирического состава:

1) $[Fe_{0,60}Al_{0,40}]_2O_3$;
2) $[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0.40}]_2O_3$;
3) $[Fe_{0,30}Co_{0,30}Al_{0,40}]_2O_3$;
4) $[Fe_{0,15}Co_{0,45}Al_{0,40}]_2O_3$%
5) $[Co_{0,60}Al_{0,40}]_2O_3$.

По данным рентгенофазового анализа в синтезированных катализаторах присутствуют как оксиды металлов, так и шпинели с общей формулой $Me^1Me^2{}_2O_4$. Синтез проводили в лабораторном трубчатом реакторе. Навеску катализатора массой 0,1 г помещали в медный контейнер и закрепляли в середине реактора. Реактор продували метаном при комнатной температуре в течение 20 мин, затем нагревали до 700 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Синтез проводили в течение 3 ч в токе метана расходом 30 мл/мин. Результаты первой серии экспериментов представлены в таблице.

Удельные выходы углеродных нановолокон на катализаторах с различным составом активной фазы

№ п/п	Состав катализатора	Выход углеродного продукта, г/г$_{Kt}$	Внешний диаметр нанотрубок, нм	Внутренний диаметр нанотрубок, нм	Число слоев
1	$[Fe_{0,60}Al_{0,40}]_2O_3$	22,4	10−20	2−10	15−20
2	$[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0.40}]_2O_3$	31,0	5−15	2−10	10−17
3	$[Fe_{0,30}Co_{0,30}Al_{0,40}]_2O_3$	30,3	10−20	2−15	6−10
4	$[Fe_{0,15}Co_{0,45}Al_{0,40}]_2O_3$	30,0	10−30	5−20	8−25
5	$[Co_{0,60}Al_{0,40}]_2O_3$	28,1	10−35	5−15	15−30

Проанализировав данные в таблице, можно сказать, что наилучшим из пяти синтезированных катализаторов является $[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40}]_2O_3$, поскольку он обеспечивает наибольший выход продукта и углеродные нанотрубки, полученные на нем, имеют наименьший внешний диаметр. Поэтому для дальнейших исследований в качестве катализатора с 60 % активной фазы был взят именно этот катализатор.

Вторая серия экспериментов посвящена изучению влияния температуры на кинетику синтеза углеродных нанотрубок на катализаторе с 60 % активной фазы. Исследование влияния температуры проводили на кинетической установке с вертикальным кварцевым реактором в диапазоне температур 700–800 °С (шаг по температуре 25 °С), в токе метана расходом 450 мл/мин. Предыдущие исследования [2] показали, что данный расход обеспечивает протекание процесса в кинетической области. Навеска катализатора составляла 0,005 г, время эксперимента – 60 мин.

Кинетические кривые, усредненные по трем экспериментам, приведены на рис. 1. Как следует из рис. 1, выход углеродных нанотрубок и начальная скорость их роста увеличиваются по мере увеличения температуры синтеза. У каждой кривой есть индукционный период – время образования активных центров катализатора. С увеличением температуры индукционный период сокращается, т.е. активные центры катализатора образуются быстрее. Статистическая обработка данных, полученных в результате проведенной микроскопии, показала, что наименьший разброс по диаметрам (10–20 нм) получен при 775 °С; в целом, при повышении температуры разброс по диаметрам уменьшается.

Третья серия экспериментов посвящена изучению влияния количества активной фазы (железа и кобальта) катализатора на синтез углеродных нанотрубок. Для этого был дополнительно изготовлен катализатор с содержанием активной фазы 30 % ($[Fe_{0,24}Co_{0,06}Al_{0,70}]_2O_3$).

Температура начала синтеза на катализаторе $[Fe_{0,24}Co_{0,06}Al_{0,70}]_2O_3$ составила 850 °С. На рис. 2 приведены кинетические кривые роста углеродных нанотрубок, полученные на катализаторах $[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40}]_2O_3$ (60 % активной фазы, температура процесса 775 °С) и $[Fe_{0,24}Co_{0,06}Al_{0,70}]_2O_3$ (30 % активной фазы, температура процесса 850 °С). На катализаторе с 45 % активной фазы выход углерода через 60 мин синтеза составил лишь 1,62 г/гКт, дезактивация катализатора начала сказываться уже через 10 мин проведения процесса. Таким образом, синтез углеродных нанотрубок на катализаторе с 30 % активной фазы характеризуется низкой начальной скоростью процесса, низким выходом продукта.

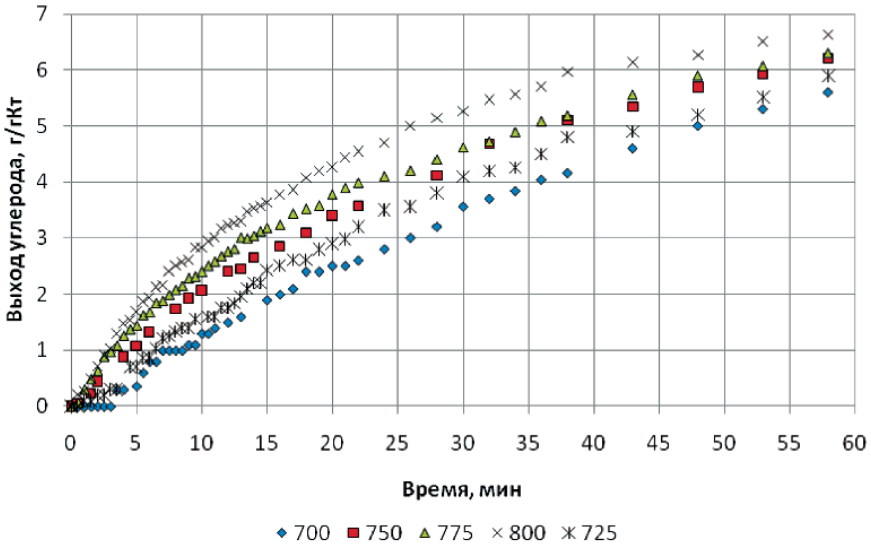

Рис. 1. Кинетические кривые синтеза углеродных нанотрубок на катализаторе $[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40}]_2O_3$ при различных температурах (°С)

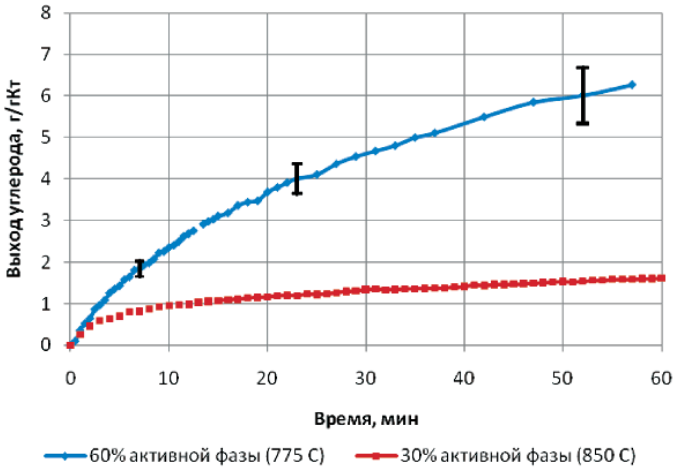

Рис. 2. Кинетические кривые синтеза углеродных нанотрубок на катализаторах с различным содержанием активной фазы

В четвертой серии экспериментов исходный газ – метан – был разбавлен водородом. Содержание водорода в смеси составляло 20, 40 и 60 % мольн., катализатор $[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40}]_2O_3$, температура 700 °С. На рис. 3 представлена зависимость выхода углеродных нанотрубок через 60 мин проведения эксперимента от содержания водорода в смеси, которая отражает характер изменения активности катализатора при разбавлении метана водородом. Зависимость является экстремальной, с наибольшим выходом продукта при 40 %-ном содержании водорода в смеси. В данной серии эксперименты являлись, по сути, двухфакторными, поскольку одновременно менялось как содержание водорода, так и содержание метана в газовой смеси. Как известно из литературы [9, 10], водород тормозит дезактивацию катализатора. При увеличении содержания водорода до определенного уровня (в данном случае 40 %) эффект воздействия водорода преобладает над эффектом снижения количества непосредственного источника углерода – метана. При дальнейшем увеличении содержания водорода ситуация меняется, и выход углеродных нанотрубок резко уменьшается.

ПЭМ-микрофотографии наноуглеродного продукта, полученного в ходе четырех серий экспериментальных исследований, представлены на рис. 4. Необходимо отметить, что изменение условий синтеза незначительно повлияло на морфологию получаемого продукта. Наноуглеродный продукт по данным просвечивающей электронной микроскопии представляет собой смесь многослойных углеродных нанотрубок и нановолокон бамбукообразной формы

с небольшими примесями аморфного углерода. Насыпная плотность продукта лежит в диапазоне 0,027–0,040 г/см^3. Внешний диаметр многослойных углеродных нанотрубок колеблется в общем случае от 5 до 50 нм, преобладающий диаметр 10–30 нм. При увеличении температуры синтеза разброс по внешним диаметрам значительно уменьшается: статистическая обработка микрофотографий показала, что при 775 °С около 90 % углеродных нанотрубок имели внешний диаметр 10–20 нм.

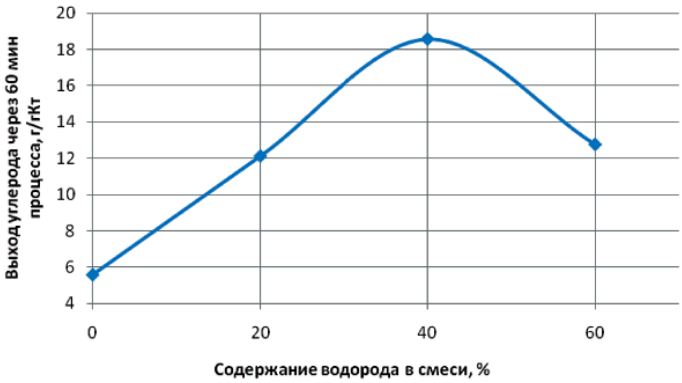

Рис. 3. Зависимость выхода продукта через 60 мин проведения процесса от содержания водорода в исходной газовой смеси

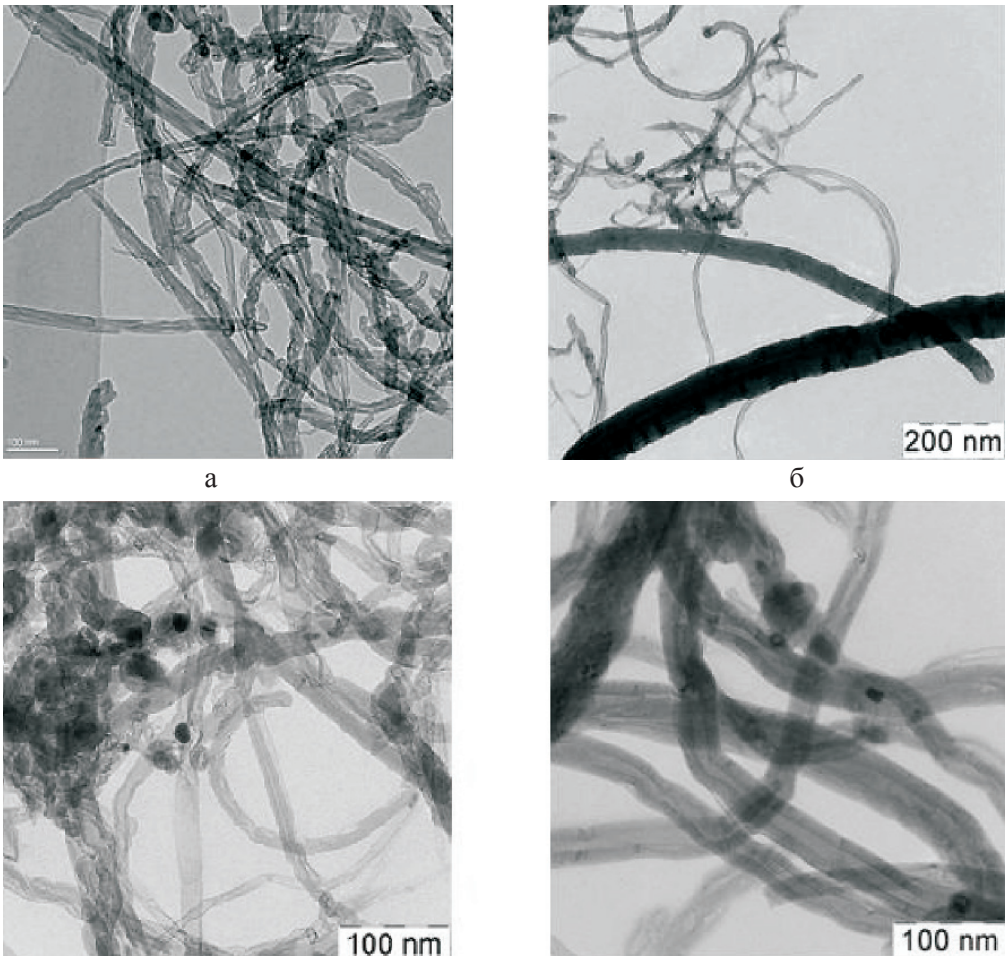

Рис. 4. ПЭМ-микрофотографии наноуглеродного продукта. Условия синтеза: а – CH_4, катализатор $[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40}]_2O_3$, 700 °С; б – CH4, катализатор $[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40}]_2O_3$, 775 °С; в – CH4, катализатор $[Fe_{0,24}Co_{0,06}Al_{0,70}]_2O_3$, 850 °С; г – метано-водородная смесь (40 % H_2), катализатор $[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40}]_2O_3$, 700 °С

Выводы

1. В ходе работы проведены четыре серии экспериментов, в ходе которых исследовалось влияние состава железо-кобальт-алюминиевого катализатора, температуры и состава газовой атмосферы на выход и качество углеродных нанотрубок.

2. Наилучшим катализатором по соотношению выход – качество углеродных нанотрубок является катализатор с соотношением железа к кобальту в составе активной фазы 3:1 ($[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40}]_2O_3$). По мере увеличения температуры синтеза увеличиваются начальная скорость и выход углеродных нанотрубок, разброс по диаметрам уменьшается. При уменьшении количества активной фазы катализатора увеличивается температура начала синтеза, уменьшается выход углеродных нанотрубок. При разбавлении метана водородом можно достичь увеличения выхода углеродных нанотрубок примерно в 4 раза (при содержании водорода 40% об.).

3. Наиболее перспективными условиями синтеза углеродных нанотрубок являются: катализатор $[Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40}]_2O_3$, температура пиролиза 775 °C, содержание водорода в исходной газовой смеси 40% об., – позволяющие получить углеродные нанотрубки с внешним диаметром 10–30 нм, выход 18,5 г/гКт.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК №16.513.12.3039) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект №11-08-01072-а).

Список литературы

1. Синтез углеродных нанотрубок с малым числом слоев каталитическим пиролизом метана и кинетика их накопления / Ю.В. Гаврилов, Д.А. Гришин, Х. Джиан, Н.Г. Дигуров, А.Г. Насибулин, Е.И. Кауппинен // Журнал физической химии. – 2007. – Т.81, №9. – С. 1686–1691.

2. Гришин Д.А. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом метана: дис….канд.хим.наук. – М., 2005. – 134 с.

3. Разработка новой технологии получения углеродных нанотруб и чистого водорода путем каталитического пиролиза углеводородного сырья в реакторе непрерывного действия / Э.М. Кольцова, Ю.В. Гаврилов, Н.Г. Дигуров, В.В. Скудин, Ю.К. Байчток, Е.А. Абубакарова, А.В. Женса, Т.В. Мещерякова // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – №7. – С. 141–146.

4. Chesnokov V.V. Growth of carbon nanotubes from butadiene on a Fe-Mo-Al_2O_3 catalyst // Kinetics and Catalysis. – 2010. – Vol. 51, №2. – P. 293–298.

5. Chuang C.C. Temperature and substrate dependence of structure and growth mechanism of carbon nanofiber // Applied Surface Science. – 2008. – №254. – P. 4681–4687.

6. Dasgupta K., Joshi J.B., Banerjee S. Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes – A review // J. Chem. Eng. – 2011. – №171. – P. 841–869.

7. Homma Y., Kobayashi Y., Ogino T. Role of transition metal catalysts in single-walled carbon nanotube growth in chemical vapour deposition // J. Phys. Chem. – 2003. – №107. – P. 12161–12164.

8. Hsieh C.T. Parameter setting on growth of carbon nanotubes over transition metal/alumina catalysts in a fluidized bed reactor//Powder Technology. – 2009. – №192. – P. 16–22.

9. Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update // Curr. Opinion in Solid State & Mater. Sci. – 2002. – №6. – P. 507.

10. Romero A. Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: Influence of the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support//Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – №110. – P. 318–329.

11. Sebastian D. Carbon nanofibers as electrocatalyst support for fuel sells: Effect of hydrogen on their properties in CH_4 decomposition//Journal of Power Sources. – 2009. – Vol. 192, №1. – P. 51–56.

12. Villacampa J.I. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al_2O_3 coprecipitated catalysts: reaction and regeneration studies // Applied Catalysis A: General. – 2003. – №252. – P. 363–383.

13. Wang G. Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al_2O_3 catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – №88. – P. 142–151.

14. Yuferev N.N. Synthesis of multiwall carbon nanotubes over cobalt catalysts//Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2007. – Vol. 41, №5. – P. 634–638.

References

1. Gavrilov Yu.V., Grishin D.A., Digurov N.G., Jiang H., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I. *The synthesis of few-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of methane and the kinetics of their accumulation – Russian Journal of Physical Chemistry A*., 2007, v. 81, no. 9, pp. 1502–1506.

2. Grishin D.A. Synthesis of carbon nanotubes via methane pyrolysis. Dissertation for candidate degree on chemical sciences, Moscow, 2005, 134 p. (in Russian).

3. Koltsova E.M., Gavrilov Y.V., Digurov N.G., Skudin V.V., Baychtok Y.K., Abubakarova E.A., Zhensa A.V., Mescheryakova T.V. *Sovremennie naukoemkie tekhnologii*, 2010, no. 7, pp. 141–146.

4. Chesnokov V.V. *Growth of carbon nanotubes from butadiene on a Fe-Mo-Al_2O_3 catalyst – Kinetics and Catalysis*, 2010, vol. 51, no. 2, pp. 293–298.

5. Chuang C.C. *Temperature and substrate dependence of structure and growth mechanism of carbon nanofiber – Applied Surface Science*, 2008, no. 254, pp. 4681–4687.

6. Dasgupta K., Joshi J.B., Banerjee S. *Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes – A review – J. Chem. Eng.,* 2011, no. 171, pp. 841–869.

7. Homma Y., Kobayashi Y., Ogino T. *Role of transition metal catalysts in single-walled carbon nanotube growth in chemical vapour deposition – J. Phys. Chem.,* 2003, no. 107, pp. 12161–12164.

8. Hsieh C.T. *Parameter setting on growth of carbon nanotubes over transition metal/alumina catalysts in a fluidized bed reactor – Powder Technology*, 2009, no. 192, pp. 16–22.

9. Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. *Combustion synthesis: an update – Curr. Opinion in Solid State & Mater. Sci.*, 2002, no. 6, pp. 507.

10. Romero A. *Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: Influence of the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support – Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, no. 110, pp. 318–329.

11. Sebastian D. *Carbon nanofibers as electrocatalyst support for fuel sells: Effect of hydrogen on their properties in CH_4 decomposition – Journal of Power Sources*, 2009, vol. 192, no. 1, pp. 51–56.

12. Villacampa J.I. *Catalytic decomposition of methane over Ni-Al_2O_3 coprecipitated catalysts: reaction and regeneration studies – Applied Catalysis A: General*, 2003, no. 252, pp. 363–383.

13. Wang G. *Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al_2O_3 catalysts – Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, no. 88, pp. 142–151.

14. Yuferev N.N. *Synthesis of multiwall carbon nanotubes over cobalt catalysts – Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2007, vol. 41, no. 5, pp. 634–638.

Рецензенты:

Бессарабов А.М., д.т.н., профессор, заведующий учебно-научным комплексом, ФГУП «Государственный НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ «ИРЕА», Москва;

Таран А.Л., д.т.н., профессор, профессор кафедры «Процессы и аппараты химической технологии» имени Н.И. Тельперина Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва.

Работа поступила в редакцию 06.02.2012.