

*С.Б. Сомова, Д.В. Бокатанова\**

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАЛОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Наиболее распространенным методом получения углеродных нанотрубок (УНТ) является каталитический пиролиз углеводородов или других органических веществ, которые являются источником углерода. Углеродные наноструктуры (нанотрубки, нановолокна) образуются в присутствии катализаторов – переходных металлов, из которых наибольшей активностью в данном процессе обладают Fe, Co, Ni, Mo, V. Как правило, комбинация двух или нескольких каталитически активных металлов, при условии их правильного выбора, обладает большей каталитической активностью в процессе роста УНТ, чем эти металлы по отдельности. Важное значение имеет также выбор матрицы, на которую нанесены соединения каталитически активных металлов. Ранее было показано, что очень эффективной является комбинация металлов Fe, Co, Mo [1] и матрица на основе смешанных оксидов магния и алюминия [2]. Особенно важное значение имеет оптимальный выбор каталитически активных металлов и состава матрицы в синтезе малослойных (однослойных и двуслойных) УНТ, поскольку эти виды УНТ, как правило, образуются с малым массовым выходом и процесс синтеза весьма чувствителен к выбору и точному контролю как состава и структуры катализатора, так и технологических режимов. Вместе с тем, для ряда применений однослойные и двуслойные УНТ обладают наиболее высокими характеристиками и потому находят применение, несмотря на высокую стоимость.

Целью настоящей работы является поиск оптимального состава катализатора для синтеза малослойных УНТ типа Таунит-4, представляющих собой УНТ с числом слоев 1...4, наружным диаметром 4...8 нм, длиной несколько десятых долей миллиметра и удельной поверхностью 600...700 м<sup>2</sup>/г.

За основу был взят ранее разработанный катализатор состава  $MgAl_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,03666}Mo_{0,0133}$  (не учитывая кислорода), с которым ранее был получен выход УНТ Таунит-4 1,5...2 г/г катализатора при использовании ацетона в качестве вещества-источника углерода.

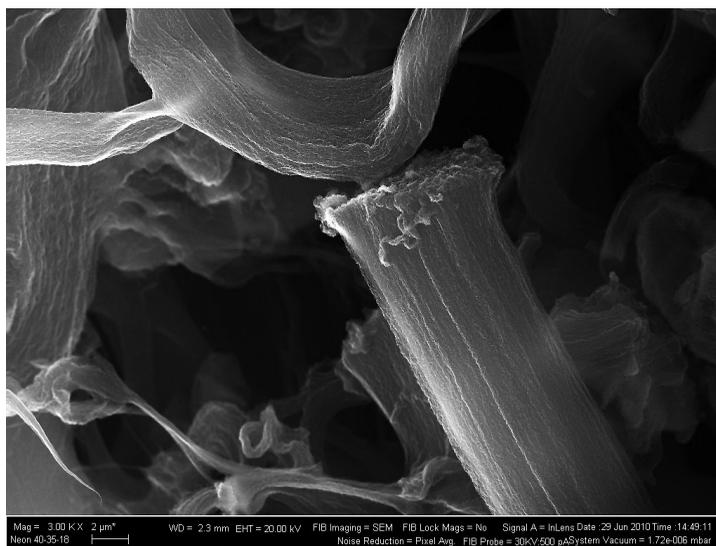
---

\* Работа выполнена под руководством канд. хим. наук, доцента ФГБОУ ВПО «ТГТУ» А.В. Мележика.

Для синтеза катализаторов применяли метод «мокрого сжигания», который включает приготовление концентрированного водного раствора, содержащего нитраты металлов и лимонную кислоту, с последующей термической обработкой до 600 °С, в результате которой образуется высокодисперсный катализатор, состоящий из смешанных на атомном уровне оксидов металлов (Co, Fe, Mo, Mg, Al).

Тестирование катализаторов проводили в экспериментальном лабораторном трубчатом реакторе. Синтез УНТ проводили при 800 °С при скорости подачи аргона 0,5 л/мин и ацетона 18,3...19,4 мл/ч (жидкого). Перед пуском этой газовой смеси проводили предварительное восстановление катализаторов водородом в течение 10 мин при той же температуре.

На рисунке 1 показано типичное изображение получаемых УНТ в электронном сканирующем микроскопе.



**Рис. 1. Изображение (СЭМ) малослойных УНТ, синтезированных из ацетона на катализаторе  $\text{MgAl}_{0,3333}\text{Co}_{0,08333}\text{Fe}_{0,03666}\text{Mo}_{0,0133}$ .**

Как видно из рисунка, нанотрубки растут в данных условиях в виде длинных пучков, состоящих из множества параллельно расположенных индивидуальных нанотрубок, что является характерным для малослойных УНТ.

Для оптимизации состава нами была проведена серия синтезов катализаторов различных составов, приведенных в таблице. Варьирование соотношения каталитически активных металлов показывает, что

из катализаторов С-1 – С-3, содержание молибдена в базовом составе С-1 оптимальное. В то же время, уменьшение содержания железа в С-4 по сравнению с С-1 существенно увеличивает выход УНТ. Из сравнения катализаторов С-6 и С-7 видно, что уменьшение содержания кобальта тоже увеличивает выход УНТ. Таким образом, предварительно оптимальным соотношением каталитически активных металлов среди изученных составов обладает катализатор состава С-4, однако, вполне вероятно, выход УНТ можно еще увеличить при дальнейшем варьировании состава с учетом полученных результатов. Это будет являться предметом дальнейших исследований.

**Выходы углерода (УНТ) на катализаторах различного состава.  
Синтез УНТ из ацетона в течение 30 мин при 800 °С**

Катализатор	Состав катализатора	Выход УНТ, г/г катализатора
С-1	$MgAl_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,03666}Mo_{0,0133}$ (базовый состав)	2,5
С-2	$MgAl_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,03666}Mo_{0,0100}$ (молибдена в 1,333 раза меньше чем в С-1)	2,2
С-3	$MgAl_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,03666}Mo_{0,01777}$ (молибдена в 1,333 раза больше чем в С-1)	1,6
<b>С-4</b>	<b><math>MgAl_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,0275}Mo_{0,0133}</math></b> <b>(железа в 1,333 раза меньше чем в С-1)</b>	<b>3,1</b>
С-5	$MgAl_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,04888}Mo_{0,0133}$ (железа в 1,333 раза больше чем в С-1)	2,7
С-6	$MgAl_{0,3333}Co_{0,0625}Fe_{0,03666}Mo_{0,0133}$ (кобальта в 1,333 раза меньше чем в С-1)	2,6
С-7	$MgAl_{0,3333}Co_{0,1111}Fe_{0,03666}Mo_{0,0133}$ (кобальта в 1,333 раза больше чем в С-1)	2,0
С-8	$Mg_{0,6666}Ca_{0,3333}Al_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,03666}Mo_{0,0133}$ (1/3 магния заменена на кальций)	0,1
С-9	$MgAl_{0,3666}Co_{0,08333}Fe_{0,03666}Mo_{0,0133}$ (алюминия в 1,100 раза больше чем в С-1)	2,5
С-10	$MgAl_{0,3030}Co_{0,08333}Fe_{0,03666}Mo_{0,0133}$ (алюминия в 1,100 раза меньше чем в С-1)	2,1

Как показали проведенные эксперименты, без предварительного восстановления катализаторов водородом выход УНТ значительно меньше. Таким образом, формирование кластеров каталитически активных металлов является необходимым условием для эффективного синтеза УНТ в данной системе. Следует отметить, что при использовании в качестве веществ-источников углерода углеводородов восстановление катализаторов может происходить за счет самого углеводорода и стадии предварительного восстановления не требуется.

Представляло интерес также изучение влияния состава матрицы на выход УНТ. Как видно из таблицы, небольшое увеличение количества алюминия (состав С-9) не влияет на выход УНТ, в то время как уменьшение содержания алюминия (С-10) снижает выход. Замена части магния на кальций (состав С-8) снижает выход УНТ почти до нуля. Чтобы объяснить влияние состава матрицы катализатора на выход УНТ, следует отметить, что увеличение атомного отношения магния к алюминию и особенно замена магния на кальций существенно меняет кислотно-основные свойства этих смешанных оксидов, а именно, увеличивает основные свойства и уменьшает кислотные.

Известно, что кислотно-основные свойства катализатора, в первую очередь определяемые составом матрицы, существенно влияют на процесс роста УНТ в процессах CVD. Можно предположить, что это влияние в первую очередь связано с активацией органических молекул, являющихся источником углерода, на поверхности катализатора. Вероятно, активация молекул ацетона или промежуточных соединений, образующихся в результате его термических превращений, лучше осуществляется на кислотных, чем на основных центрах на поверхности катализатора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез пучков многостенных углеродных нанотрубок на катализаторе  $\text{FeCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  / А.Г. Ткачев, А.В. Мележик, М.А. Смыков и др. // Химическая технология. – 2010. – Т. 11. – Вып. 12. – С. 725 – 732.
2. Влияние состава матрицы на активность металлооксидных катализаторов в CVD процессе получения углеродных нанотрубок / А.В. Мележик, И.В. Романцова, Т.П. Дьячкова и др. // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 5. – С. 782 – 787.

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*