

*Д.В. Бокатанова, С.Б. Сомова**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НА СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Углеродные нанотрубки (УНТ) характеризуются высокой удельной поверхностью, обладают армирующей способностью для композиционных материалов; на их основе могут быть созданы эффективные материалы для химических источников тока, гибкие электрохимически активные композиционные материалы. Для ряда применений наиболее высокими характеристиками обладают однослойные (ОНТ) и двуслойные (ДНТ) углеродные нанотрубки. Однако известные в настоящее время методы получения таких УНТ характеризуются малым выходом целевого продукта, малой конверсией веществ-источников углерода в УНТ и образованием вредных побочных продуктов, в связи с чем стоимость ОНТ и ДНТ весьма высока, и это ограничивает их применение в технике. Эффективность процесса получения малослойных УНТ определяются составом и структурой катализатора, выбором вещества – источника углерода, технологическими режимами, такими как температура, время контакта, способ организации контакта газообразных компонентов с частицами катализатора, конструкцией реактора и многими другими параметрами, которые в настоящее время невозможно выбрать на основе теоретических расчетов. Поэтому экспериментальное исследование технологических режимов синтеза малослойных УНТ в экспериментальном реакторе имеет важное значение для создания опытного производства малослойных УНТ.

Целью настоящей работы является оптимизация технологических режимов CVD-синтеза УНТ типа Таунит-4, который представляет собой малослойные УНТ с числом углеродных слоев от 1 до 4, в лабораторном трубчатом реакторе. В частности, ставится задача сопоставить пропан-бутан и ацетон в качестве веществ-источников углерода в данном процессе, найти оптимальные скорости подачи газообразных компонентов в реактор.

В качестве катализатора применяли сложный металлоксидный катализатор, содержащий оксиды Co, Fe, Mo, Mg, Al.

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

Синтез катализаторов проводили методом термического разложения растворов, содержащих нитраты металлов, молибдат аммония и лимонную кислоты в рассчитанных количествах. Навеску катализатора (0,2000 г) помещали в реактор на графлексовой подложке и предварительно восстанавливали водородом в течение 10 мин при 800 °С, после чего в реактор пускали рабочую газовую смесь, состоящую из аргона и вещества-источника углерода (пропан-бутан или ацетон). Синтез УНТ проводили в течение 30 мин при 800 °С.

На рисунке 1 показана зависимость выхода углерода (УНТ) от скорости подачи аргона при постоянной скорости подачи в реактор пропан-бутана.

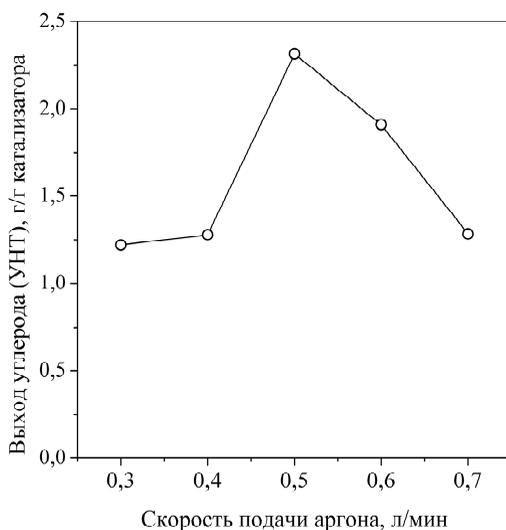


Рис. 1. Зависимость выхода углерода (УНТ) от скорости подачи аргона. Скорость подачи пропан-бутана 0,1 л/мин, 30 мин при 800 °С.

Экстремальные зависимости выхода УНТ от скорости подачи инертного газа-носителя в реактор, подобные показанной на рис. 1, ранее были описаны в работах [1, 2] и интерпретированы как следствие того, что рост УНТ на катализаторе протекает с участием промежуточных нестабильных соединений, образующихся за счет газофазных термических превращений исходных веществ-источников углерода, а именно, пропан-бутана или ацетона. Предполагалось, что в случае пропан-бутана происходит образование этилена и пропилена в качестве реакционноспособных веществ, из которых затем растут УНТ

на поверхности катализатора [1]. В случае ацетона в качестве промежуточного соединения предполагалось образование кетена [2].

Для процессов роста УНТ с участием промежуточных соединений характерно существенное влияние режима предварительного прогрева газовой смеси и времени контакта на выход УНТ, что и подтверждается данными рис. 1.

На рисунке 2 приведена зависимость выхода углерода (УНТ) от скорости подачи ацетона при постоянной скорости подачи аргона.

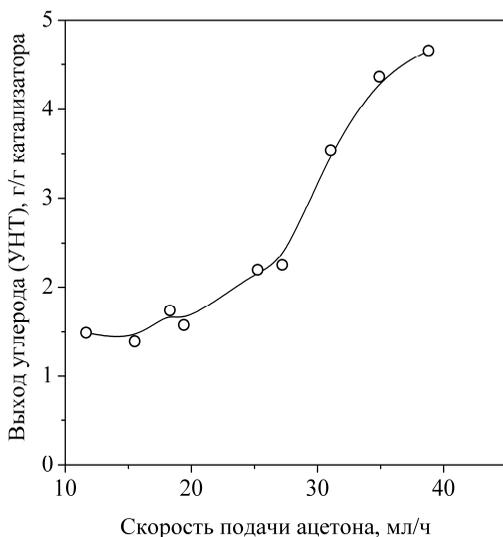


Рис. 2. Зависимость выхода углерода (УНТ) от скорости подачи ацетона при постоянной скорости подачи аргона (0,5 л/мин), 30 мин при 800 °С

В данном случае суммарная объемная скорость подачи газовой смеси меняется мало, поскольку основную ее часть составляет газ-носитель (аргон). Поэтому вместо экстремальной зависимости наблюдается монотонный рост относительного массового выхода УНТ по мере увеличения скорости подачи ацетона. При этом выходы УНТ из ацетона значительно выше, чем из пропан-бутана в тех же условиях.

Кроме относительного массового выхода УНТ важным технологическим параметром является конверсия вещества-источника углерода в углерод УНТ, которую можно рассчитать как отношение экспериментально наблюдаемого выхода углерода в % к теоретически возможному, если бы все атомы углерода из ацетона перешли в углеродные нанотрубки. Эта зависимость показана на рис. 3. Пунктиром показана полиномиальная (3-го порядка) аппроксимация.

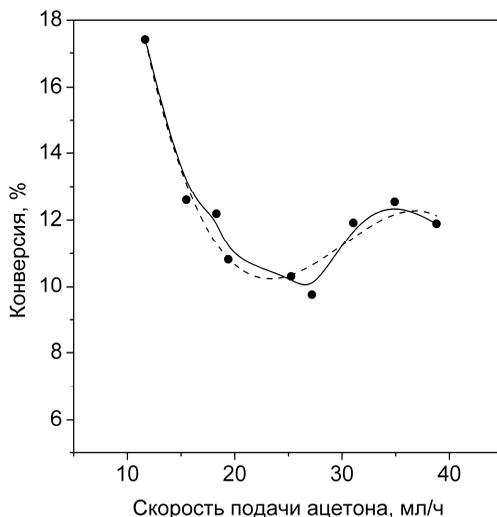


Рис. 3. Зависимость конверсии от скорости подачи ацетона при постоянной скорости подачи аргона (0,5 л/мин), 30 мин при 800 °С

Как видно из рис. 3, с увеличением скорости подачи ацетона конверсия проходит через минимум, в то время как выход монотонно растет (рис. 2). Таким образом, наиболее выгодным режимом получения УНТ в данных условиях является применение в качестве источника углерода ацетона при подаче ацетона со скоростью около 35 мл/мин. Полученные данные могут быть использованы при масштабировании процесса с учетом времени нахождения вещества-источника углерода в горячей зоне реактора и времени контакта с катализатором, которые могут быть рассчитаны из конфигурации реактора со скоростями подачи газообразных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мележик, А.В. Влияние параметров технологических режимов на выращивание углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов / А.В. Мележик, М.А. Смыков // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 16, № 4. – С. 904 – 909.
2. Синтез углеродных нанотрубок из ацетона / А.В. Мележик, М.А. Смыков, Е.Ю. Филатова и др. // Химическая технология. – 2012. – № 4. – С. 197 – 206.

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