

УДК 544.478:620.22

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Бесперстова Г.С., Неверова М.А., Степанов А.М., Буракова Е.А., Ткачев А.Г.

*ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов,
e-mail: elenburakova@yandex.ru*

Данная работа посвящена исследованию влияния содержания основного компонента Ni/MgO катализатора на его характеристики и на морфологию синтезируемого на нем углеродного наноматериала. Были получены и исследованы четыре состава катализатора с атомным соотношением активного компонента к носителю: 9:1, 8:2, 7:3 и 5:5. Выявлено, что при уменьшении содержания активного компонента в катализаторе существенно меняется его структура, наблюдается переход от кораллообразной структуры к вспененной. При этом снижается эффективность катализатора и, как следствие существенно уменьшается удельный выход углеродных нанотрубок (с 8 до 3,4 г_{угл}/г_{кат}), а также происходит увеличение степени дефектности (D/G) синтезируемых наноструктур до 1,2–1,3. Использование катализатора с содержанием активного компонент/носитель менее 5:5 в процессе синтеза наноматериалов является нерациональным, так как позволяет получать нанотрубки диаметром 30 нм с большим присутствием аморфного углерода (~50%). Экспериментально доказано, что наиболее эффективным, с точки зрения реализации синтеза углеродных нанотрубок в промышленных масштабах, является Ni/MgO катализатор с атомным соотношением 8:2. Применение такого катализатора в процессе синтеза УНТ методом газофазного химического осаждения позволяет получать нанотрубки диаметром 10..30 нм со степенью дефектности 1..1,03. При этом удельный выход УНТ на данном составе 8 г_{угл}/г_{кат}.

Ключевые слова: катализатор, активный компонент, носитель, эффективность, синтез, углеродные нанотрубки

INFLUENCE OF THE CATALYST COMPOSITION ON CHARACTERISTICS OF SYNTHESIZED CARBON NANOTUBES

Besperstova G.S., Neverova M.A., Stepanov A.M., Burakova E.A., Tkachev A.G.

Tambov State Technical University, Tambov, e-mail: elenburakova@yandex.ru

This work is devoted to the study of the influence of the content of the main component of the Ni/MgO catalyst on its characteristics and on the morphology of the carbon nanomaterial synthesized on it. Four catalyst compositions with an atomic ratio of the active component to the carrier were obtained and investigated: 9:1; 8:2; 7:3 and 5:5. It was revealed that with a decrease in the content of the active component in the catalyst its structure changes significantly, a transition from a coral-like to a foamed structure is observed. At the same time, the efficiency of the catalyst decreases, and as a result, the specific yield of carbon nanotubes (from 8 to 3.4 g_{carbon}/g_{cat}) is significantly reduced, and the degree of defectiveness (D/G) of the synthesized nanostructures increases to 1.2-1.3. The use of a catalyst with an active component/carrier content of less than 5:5 during the synthesis of nanomaterials is irrational, since it allows to obtain nanotubes with a diameter of 30 nm with a large presence of amorphous carbon (~50%). It has been experimentally proven that the most effective, from the point of view of the implementation of the synthesis of carbon nanotubes (CNT) on an industrial scale, is a Ni/MgO catalyst with an atomic ratio of 8:2. The use of such a catalyst in the process of CNT synthesis by the method of gas-phase chemical deposition makes it possible to obtain nanotubes with a diameter of 10..30 nm with a degree of imperfection of 1..1.03. At the same time, the specific yield of CNTs on this composition is 8 g_{carbon}/g_{cat}.

Keywords: catalyst, active component, carrier, efficiency, synthesis, carbon nanotubes

Области применения углеродных нанотрубок (УНТ) постоянно расширяются. Данные углеродные наноструктуры широко используют в качестве модификаторов различных материалов (полимеры, бетоны, резины и др.), так как их введение в матрицу исследуемого материала позволяет существенно улучшить его физико-механические, теплофизические и другие характеристики. Промышленное производство УНТ освоено, но актуальной задачей по-прежнему остается осуществление направленного синтеза наноструктур с заданной структурой и морфологией.

Наиболее привлекательным для синтеза УНТ в промышленных масштабах является метод газофазного химического осаждения (ГФХО) благодаря простоте аппаратного

оформления [1], возможности управления процессом роста наноструктур [2, 3]. Одним из способов регулирования параметров УНТ (диаметр, степень дефектности и др.), определяющих их качество, является подбор эффективного и селективного катализатора. Катализатор является мощным инструментом в реализации направленного синтеза УНТ, так как именно на его активных центрах происходит формирование и рост нанотрубок. От способа получения, элементного и дисперсного состава катализатора зависят его характеристики. Большое число научных работ посвящено изучению влияния дисперсного [4] и элементного состава катализатора [5] на характеристики синтезированных наноструктур. Помимо

дисперсного состава катализатора большое влияние на характеристики углеродных наноструктур оказывает его элементный состав. В качестве активных компонентов обычно используют Fe, Co, Ni или их сочетания [6]. В [7] доказано, что присутствие Co в катализаторе способствует синтезу малослойных нанотрубок с небольшим диаметром, введение Fe в качестве активного компонента снижает качество наноструктур, а Ni способствует улучшению качества синтезируемых УНТ. Применение Ni в качестве активного компонента катализатора позволяет также снизить температуру синтеза наноматериалов до достаточно низких температур (600–650 °C), но при этом полученный наноматериал помимо нанотрубок может содержать нановолокна. Авторы статьи [8] утверждают, что наибольшей активностью обладают железосодержащие катализаторы, но каталитические системы, содержащие Ni, имеют свои преимущества перед упомянутыми выше катализаторами и характеризуются большей степенью графитизации.

Выбор активного компонента или системы активных компонентов катализатора существенно сказывается на морфологии синтезируемых УНТ. Так, в работе [9] показано, что нанотрубки, синтезированные на катализаторе, содержащем в качестве активного компонента разные металлы, имели диаметр: в случае Co – 8÷30 нм, Ni – 8÷35 нм, Fe – 5÷25 нм. Авторы патента [10] утверждают, что использование Co или Ni в качестве активного компонента катализатора позволяет синтезировать УНТ диаметром 10÷19 нм, а замена Ni или Co на Fe приводит к уменьшению диаметра нанотрубок до 9÷10 нм.

Помимо активного компонента, большое влияние на эффективность катализатора оказывает носитель, присутствие которого необходимо для предотвращения спекания частиц активного компонента. В качестве носителя часто используют Si, SiC, Al₂O₃, SiO₂ и MgO. Влияние природы носителя отмечено авторами в [11]. При сравнении Ni/ α -Al₂O₃ и Ni/ γ -Al₂O₃ каталитических систем первая система оказалась активной второй в 10 раз. При использовании данных катализаторов в процессе синтеза были получены УНТ диаметром 10–15 нм, при этом наиболее качественный материал был синтезирован на Ni/ α -Al₂O₃ катализаторе. В [12] Al₂O₃ выступал в качестве носителя в Ni/Al₂O₃ катализаторе, в результате были синтезированы УНТ с бамбуковой структурой и диаметром 15÷30 нм.

Не только природа активного компонента, носителя, но и концентрация основных компонентов оказывает влияние на эффективность полученного катализатора. Как

показано выше, изучение влияния состава катализатора на характеристики УНТ является сложной и актуальной задачей.

Цель исследования: изучить влияние состава Ni/MgO катализатора на его эффективность в процессе синтеза УНТ методом ГФХО и характеристики синтезированных наноструктур.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования является Ni/MgO каталитическая система, полученная методом термического разложения. Основным компонентом исследуемой системы является Ni, выбранный исходя из того, что он входит в тройку самых активных металлов для синтеза УНТ. Выбор в качестве носителя MgO обусловлен его хорошим физическим и химическим взаимодействием с Ni. Преимуществом применения MgO по сравнению с другими носителями является возможность последующего его извлечения из целевого продукта (например, кипячением в кислоте). Присутствие данного носителя препятствует спеканию частиц активного компонента и дезактивации каталитической системы в процессе ГФХО.

В рамках данного исследования были получены четыре образца Ni/MgO катализатора методом термического разложения водных растворов азотнокислого никеля и магния с разным содержанием активного компонента. Исследуемые атомные соотношения активного компонента к носителю полученных образцов Ni/MgO катализатора составляли: 9:1, 8:2, 7:3 и 5:5. Процесс получения Ni/MgO катализатора включал в себя следующие стадии: растворение исходных компонентов с подогревом и термическое разложение полученного раствора при 500–550 °C в течение 15 минут.

Синтез УНТ методом ГФХО с использованием полученных образцов катализатора осуществляли в лабораторном кварцевом реакторе периодического действия при температуре 600–650 °C. С целью исключения влияния примесей, содержащихся в углеродном сырье, на характеристики синтезируемого наноматериала в качестве источника углерода использовали этилен (расход газа составлял 100 мл/мин). Эффективность исследуемых катализаторов оценивали по удельному выходу УНТ ($\zeta, \text{г}_{\text{УНТ}}/\text{г}_{\text{кат}}$) методом гравиметрии. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$) и пористость ($V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$) образцов определяли по тепловой десорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности «Сорбтометр-М» (ЗАО «КАТАКОН», г. Новосибирск). Микроструктурный анализ полученных катализаторов и синтезированных на них УНТ проводили с использованием двухлучевого сканирующего электронного микроскопического комплекса Neon 40, Carl Zeiss. Степень дефектности определяли методом рамановской спектроскопии по отношению D/G.

Результаты исследования и их обсуждение

Известно, что от процентного содержания основных компонентов зависит структура и эксплуатационные характеристики катализатора. В данной работе было исследовано влияние состава Ni/MgO катализатора на его удельную поверхность и эффективность в процессе ГФХО, полученные результаты представлены в таблице.

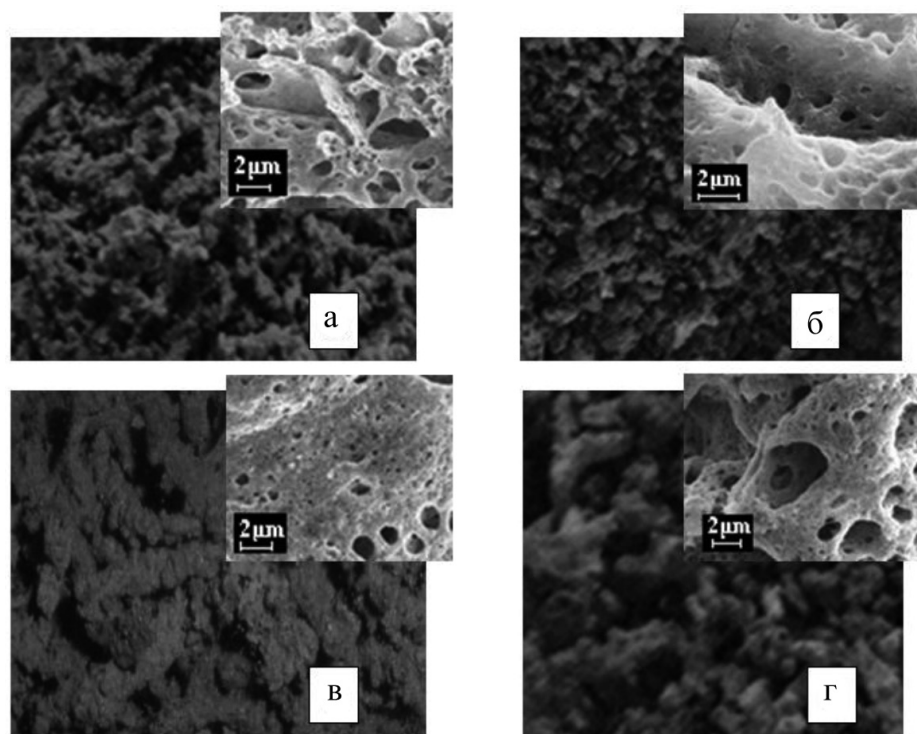


Рис. 1. Микроструктура Ni/MgO катализатора составом: а – 9:1; б – 8:2; в – 7:3; г – 5:5

Характеристики Ni/MgO катализатора

Состав катализатора	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	ζ , г _{угл} /г _{кат}
9:1	51,9	0,010	6,2
8:2	55,6	0,030	8,0
7:3	60,8	0,035	4,0
5:5	60,7	0,037	3,4

Морфология и структура образцов Ni/MgO катализатора, полученных при одинаковых условиях, но отличающихся процентным содержанием активного компонента, имеют существенные отличия. Микроструктура полученных катализаторов представлена на рис. 1. Замечено, что при максимальном содержании активного компонента (9:1) Ni/MgO катализатор имеет четкую кораллообразную структуру, при уменьшении содержания активного компонента по отношению к носителю четкость структуры теряется и при соотношении менее 5:5 катализатор приобретает вспененную структуру.

Также при увеличении содержания активного компонента в составе Ni/MgO катализатора помимо изменения его структуры наблюдается изменение его удельной поверхности. Результаты оценки влияния состава катализатора на удельный выход УНТ,

синтезированных методом ГФХО, представлены на рис. 2.

Предварительные исследования показали, что при применении катализаторов с небольшим содержанием активного компонента (менее 20%) в процессе ГФХО не происходит массового зарождения нанотрубок и в синтезированном продукте присутствуют преимущественно восстановленные частицы катализатора, небольшие фрагменты наноструктур и аморфный углерод, поэтому данный катализатор в дальнейшем не рассматривается.

Анализ эффективности исследуемых составов Ni/MgO катализатора в процессе синтеза углеродных наноматериалов показал, что наибольшей каталитической активностью обладают составы с атомным соотношением компонентов 9:1 и 8:2. Применение полученных катализаторов в процессе ГФХО позволяет получать УНТ, морфология которых представлена на рис. 3.

Анализ рис. 3 позволяет сделать вывод о том, что использование в процессе ГФХО катализатора (9:1) способствует формированию УНТ диаметром 10..30 нм и длиной более 2 мкм. Полученные УНТ образуют плотные связки наноструктур, возможно, из-за присутствия большого количества активных центров катализатора в процессе синтеза. Такой наноматериал будет доста-

точно сложно диспергировать, а использовать УНТ в исходном состоянии в качестве модификаторов различных материалов нецелесообразно, так как связки наноструктур будут служить концентраторами напряжения. Для возможности применения такого наноматериала в качестве модификатора необходимо прибегать к использованию ультразвукового диспергирования в присутствии поверхностно-активного вещества.

Менее плотные связки УНТ формируются на катализаторе составом 8:2. Состав катализатора 7:3 позволяет синтезировать нанотрубки диаметром 10–60 нм с небольшим присутствием аморфного углерода. Образец наноматериала, синтезированного на Ni/MgO катализаторе (5:5), представляет собой многослойные УНТ диаметром 10–50 нм с содержанием аморфного углерода (~ 50%).

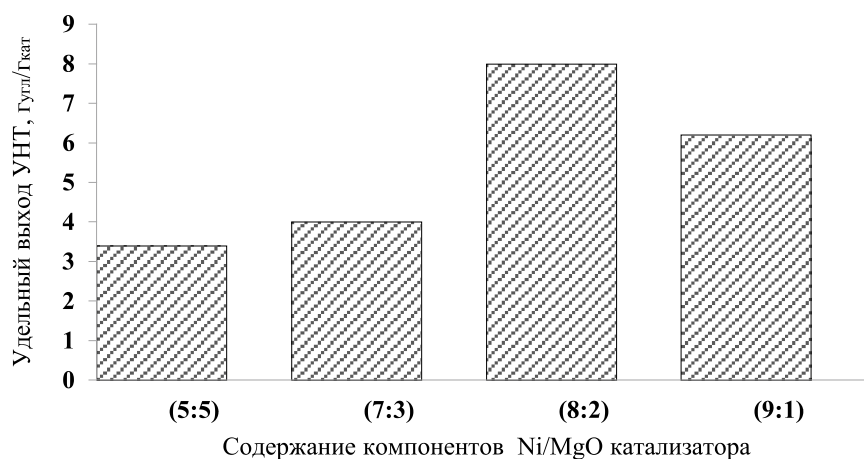


Рис. 2. Влияние содержания основных компонентов катализатора на удельный выход УНТ

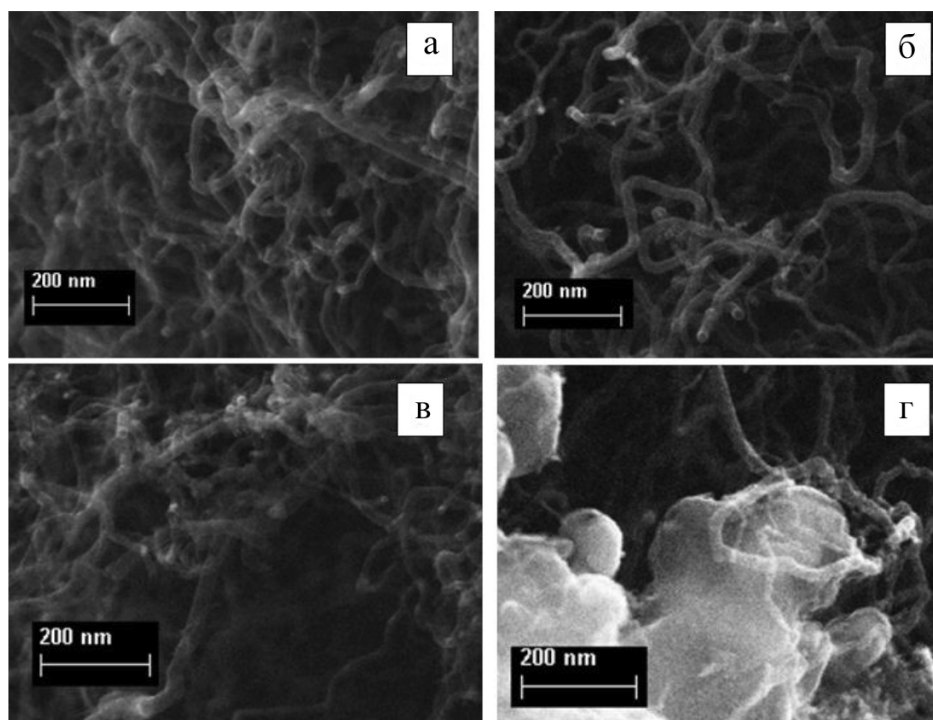


Рис. 3. Морфология УНТ, синтезированных на Ni/MgO катализаторе составом: а – 9:1; б – 8:2; в – 7:3; г – 5:5

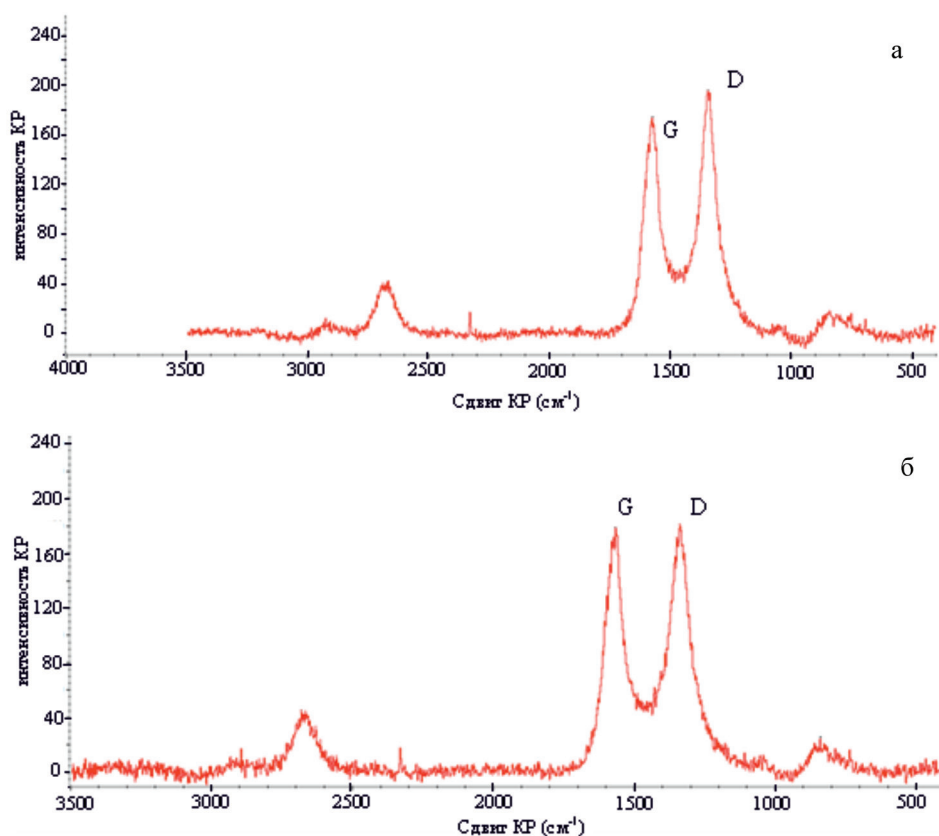


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния УНТ, синтезированных на Ni/MgO катализаторе с соотношением компонентов: а – 9:1; б – 8:2

Проведенные эксперименты показали, что для производства УНТ в промышленных масштабах наиболее эффективными являются образцы Ni/MgO катализатора состава (9:1) и (8:2). С целью оценки влияния состава катализатора на степень дефектности УНТ был применен метод рамановской спектроскопии, полученные спектры представлены на рис. 4. Анализ полученных спектров показал, что степень дефектности УНТ, синтезированных на Ni/MgO катализаторе (9:1), составляет 1,14.

Увеличение содержания носителя по отношению к активному компоненту (оптимальное соотношение компонентов 8:2) приводит к уменьшению степени дефектности нанотрубок до 1,103, что также подтверждается результатами СЭМ (рис. 3, б). Степень дефектности УНТ, синтезированных на двух других исследуемых катализаторах, составляет не менее 1,2–1,3.

Закключение

Проведенные исследования позволили выявить существенное влияние содержания активного компонента в составе Ni/

MgO катализатора на эффективность данной системы в процессе газофазного химического осаждения. Экспериментально доказано, что при соотношении активного компонента к носителю 8:2 формируется наиболее эффективная каталитическая система синтеза УНТ. Использование данного катализатора в процессе ГФХО позволяет синтезировать углеродные нанотрубки диаметром 10–30 нм со степенью дефектности ~1. Катализатор, имеющий состав 9:1, обладает меньшей эффективностью, а синтезированные на нем УНТ наиболее дефектны. В образцах с меньшим содержанием активного компонента (7:3 и 5:5) помимо изменения структуры катализатора наблюдается уменьшение удельного выхода нанопродукта, синтезированного в процессе ГФХО, в 2 раза, при этом степень дефектности наноструктур увеличивается до 1,2–1,3. Также следует отметить что наноматериал, синтезированный на катализаторе (5:5), на 50% состоит из аморфного углерода. Из этого следует, что уменьшение содержания активного компонента в составе катализатора за счет увеличения носителя ниже со-

отношения 7:3 является нецелесообразным для производства катализатора в промышленных объемах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-43-680005/18 от 10.06.2018.

Список литературы

1. Блинов С.В., Ткачев А.Г., Рухов А.В. Исследование кинетики процесса синтеза углеродных наноструктурных материалов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2008. Т. 14. № 2. С. 328–333.
2. Turano S.P., Ready J., Chemical vapor deposition synthesis of self-aligned carbon nanotube arrays. Journal of Electronic Materials. 2006. vol. 35. № 2. P. 192–194.
3. Skichko E.A., Lomakin D.A., Gavrillov Y.V., Koltsova E.M. Experimental study of kinetic regularities of carbon nanotube, nanofiber synthesis via catalytic pyrolysis of gas mixtures of variable composition. Technical Sciences Fundamental Research. 2012. № 3. P. 414–418.
4. Li M., Feng Y., Liu X., Wang X., Zhao X., Li Y. Metallic catalysts for structure-controlled growth of single-walled carbon nanotubes. Topics in current chemistry (Z). 2017. 375:29. P. 1–43. DOI: 10.1007/s41061-017-0116-9.
5. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2011. 478 с. ISBN 978-5-88504-069-3.
6. Woods K., Silliman J., Schwendemann T.C. Carbon nanotube synthesis from block copolymer deposited catalyst. International Journal of High Speed Electronics and Systems, 2017. Vol. 26 (3). DOI: 10.1142/S0129156417400109.
7. Hoyos-Palacio L.M., García A.G., Pérez-Robles J.F., González J., Martínez-Tejada H.V. Catalytic effect of Fe, Ni, Co and Mo on the CNTs production. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2014. 59.012005. DOI: 10.1088/1757-899x/59/1/012005.
8. Sivakumar V.M., Abdullah A.Z., Mohamed A.R., Chai S.P. Optimized parameters for carbon nanotubes synthesis over Fe and Ni catalysts via methane CVD. Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. 27. P. 25–30.
9. Постнов В.Н., Новиков А.Г., Романычев А.И. Способ получения волокнистых углеродных структур каталитическим пиролизом // Патент РФ №2427674. Патентообладатель ЗАО «Инновации ленинградских институтов и предприятий», ООО «Нанотехсинтез», ООО «Нанокарбпродукт». 2011. Бюл. № 24.
10. Шляхова Е.В., Оксаторуб А.В., Юданов Н.Ф., Булушева Л.Г. Способ получения углеродных нанотрубок // Патент РФ 2397951. Патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН. 2010. Бюл. № 24.
11. He L., Hu S., Jiang L., Liao G., Chen X., Han H., Xiao L., Ren Q., Wang Y., Su S., Xiang J. Carbon nanotubes formation and its influence on steam reforming of toluene over Ni/Al₂O₃ catalysts: Roles of catalyst supports. Fuel Processing Technology. 2018. vol. 176. P. 7–14. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.03.007.
12. Acomb J.C., Wu C., Williams P.T. The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks. Applied Catalysis b-Environmental. 2016. vol. 180. P. 497–510. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.06.054.