

УДК 542.06 + 544.72

СИНТЕЗ КАТАЛІЗАТОРІВ РОСТУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ТА ТЕСТУВАННЯ ЇХНЬОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ

С.О. Ковальська*, Ю.І. Семенов, М.Т. Картель, Г.П. Приходько

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Проведено синтез складних оксидних залізо- та нікельвмісних каталізаторів росту вуглецевих нанотрубок з водних розчинів солей аерозольним способом та методом співсаджень. Досліджено вплив фазового складу та величини питомої поверхні каталізаторів на структурні характеристики одержаних матеріалів.

ВСТУП

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) знаходять широке застосування в різноманітних сферах. Розробка ефективних технологій одержання ВНТ відкриває перспективи їхнього використання у водневій енергетиці, в каталізі, в нанoeлектроніці, в техніці, в медицині тощо. Найбільш перспективним способом їхнього масового виробництва є хімічне осадження з газової фази на каталізаторах (CCVD), що містять перехідні метали [1, 2]. Встановлено, що саме каталізатор визначає, яку вуглецеву структуру ми одержимо: нанотрубки, нановолокна, аморфний вуглець чи інші форми вуглецю [3, 4]. Процеси перетворення вуглецевих сполук з виділенням вуглецю давно відомі. Проте лише в останні роки були знайдені ефективні каталізатори, що дозволили одержувати в цих процесах новітні наноструктурні форми вуглецю – нанотрубки та нановолокна.

Синтез ВНТ з використанням CCVD процесу проводять, як правило, в проточних реакторах в умовах інертного середовища при 500–1100 °С. Першою та основною стадією утворення вуглецевих наноструктур є гетерогенна реакція розкладу вуглеводню (C_xH_y) або диспропорціювання монооксиду вуглецю (CO) на поверхні металічних частинок каталізатора. Далі, на думку більшості дослідників [5, 6], відбувається дифузія вуглецю (продукту піролізу) від однієї ділянки поверхні каталітичної частки, на якій розміщений вуглець, до іншої, де відбувається зародження та зростання нанорозмірної вуглецевої структури. Дифузія вуглецю йде від області з високим хімічним потенціалом вуглецю до тієї частини металічної частинки

каталізатора, де він нижче, лімітуючи швидкість росту наноструктур. У тому випадку, коли швидкість доставки вуглецю на робочу поверхню частинки каталізатора перевищує швидкість його дифузії, відбувається завуглецювання каталізатора і, як наслідок, його дезактивація та припинення росту нанотрубки. Найбільш адекватною до умов здійснення CCVD процесу є одна із моделей росту ВНТ – «вершинна» (рис. 1) [7]. Сучасні методи дослідження нанооб'єктів не дозволяють поки що з повною впевненістю зафіксувати кінетичні особливості формування нанотрубок.

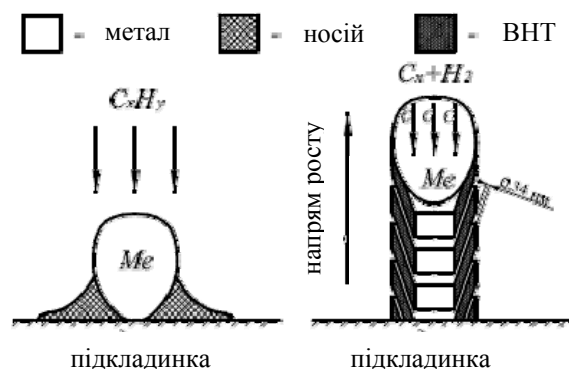


Рис. 1. Модель каталітичного росту ВНТ [7]

Зрозуміло, що на будову та властивості ВНТ, окрім хімічної природи та пористості носія, тиску, температури піролізу, складу вихідної газової суміші, тривалості процесу істотно впливають хімічна природа та розмір частинок активної складової каталізатора. Тому розробка ефективних оксидних систем каталізаторів [8–10] для одержання вуглецевих нанотрубок за технологією каталітичного піролізу вуглеводнів є на сьогодні актуальною.

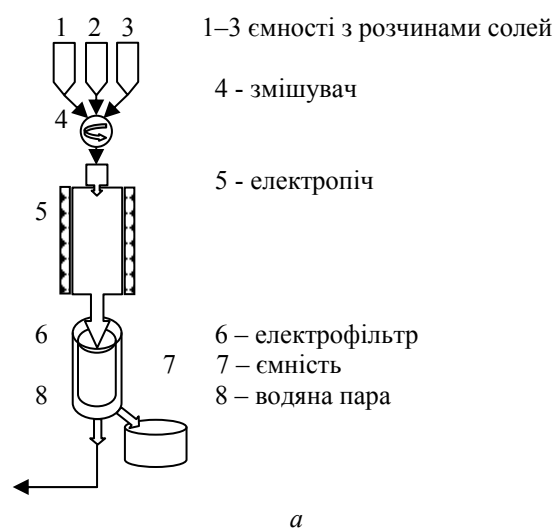
* контактний автор evgeniya1209@ukr.net
ХФТП 2012. Т. 3. № 3

МЕТОДИ І МАТЕРІАЛИ

Синтез каталізаторів методом співосадження характеризується довготривалістю приготування, яке відбувається в кілька етапів, осадженням гідроксидів металів з розчину та відсутністю утворення шкідливих відходів. Таким способом готували водний розчин солей алюмінію ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), заліза ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та молібдену ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) з наступними відстоюванням, промиванням, фільтруванням, висушуванням, термообробкою та подрібненням одержаної суміші сполук металів. Для співосадження гідроксидів до розчину солей заліза, алюмінію та молібдену додавали карбамід ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) і нагрівали до повного осадження гідроксидів при 80–100 °С. Згодом осад відфільтровували і промивали 1% розчином бікарбонату амонію (NH_4HCO_3) до майже повного зникнення хлорид-іонів (проба з азотнокислим сріблом). Осад переносили у піддон з нержавіючої сталі і сушили 10–12 год при 150 °С у сушильній шафі і після подрібнення осад – ще 2 год при 200 °С в сушильній шафі і 1.5 год при 400 °С в муфельній печі [10]. Одержаний каталізатор складу $\text{Al}_2\text{FeMo}_{0,21}$ піддавали механохімічній активації в кульовому млині оригінальної конструкції. Аналогічно був приготований водний розчин солей алюмінію ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), нікелю ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та молібдену ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) з відмінностями у наступних етапах приготування. Замість фільтрування розчин відстоювали та проводили його декантацію, що пов'язано з високою дисперсністю утвореного осадку. Одержаний каталізатор складу $\text{Al}_2\text{NiMo}_{0,21}$ так само активували в кульовому млині [11].

Синтез каталізаторів аерозольним способом [11] характеризується достатньо високою швидкістю термічного розкладу форміатів, цитратів металів, відсутністю нелетких залишків та утворення шкідливих відходів. Тому такий спосіб синтезу каталізатора можна назвати оригінальним технологічним процесом, який може бути реалізований у безперервну технологію. Для цього вихідний розчин, що містить форміат алюмінію ($(\text{HCOO})_3\text{Al} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), цитрат заліза ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{FeO}_{10}$) та молібдат амонію ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), розпилювали у вертикальну прохідну піч. За час перебування у високо-температурній зоні печі крапельки розпиленого розчину втрачали воду, а твердий залишок розкладався з утворенням суміші оксидів металів.

Така технологія дає можливість в один етап одержати частинки каталізатора розміром біля 1–3 мкм. Етапи промивання, фільтрування, висушування, термообробка та подрібнення осадку втрачають своє значення і тому одержані каталізатори вже готові для участі в процесі вирощування ВНТ. В результаті одержано каталізатор складу $\text{Al}_2\text{FeMo}_{0,21}$.



а



б

Рис. 2. Установа для аерозольного синтезу каталізатора: схема – а; фотографія – б

Методом рентгенофазового аналізу (ДРОН – 3М, $\lambda_{\text{Co}} = 0.179$ нм) досліджено фазовий склад одержаних співосадженням та аерозольним способом оксидних систем каталізаторів з наступним порівнянням. Тестування одержаних каталізаторів проводили в дослідно-промисловому реакторі синтезу ВНТ з використанням джерела вуглецю –

пропілену в суміші з воднем. Швидкість потоків газів регулювали і контролювали за допомогою відкаліброваних реометрів. Для запобігання агломерації вуглецевого продукту (ВНТ) подрібнений каталізатор змішували з аеросилом А-300 у масовому співвідношенні 1 : 1.5. Потім цю суміш завантажували у реактор для синтезу ВНТ. Використовували реактор з перемішуванням шару каталізатора шляхом його обертання. Реактор закріплювали під кутом 8° горловою частиною догори та поміщали в піч. Після досягнення температури 700°C в реактор завантажували суміш каталізатора з аеросилом, продували аргоном (5 хв), потім пускали робочу газову суміш пропілену ($400\text{ см}^3/\text{хв}$) з воднем ($200\text{ см}^3/\text{хв}$). Підтримуючи робочі параметри, проводили синтез ВНТ протягом 1–1.5 год. Процес зупиняли, коли реактор заповнювався вуглецевим матеріалом або, коли каталізатор починав дезактивуватися. Для очищення від мінеральних компонентів каталізатора виготовлений вуглецевий продукт обробляли розчином біфториду амонію, підкисленим соляною кислотою. Після очищення масовий вміст золи в зразках складав менше 1 мас. %

Питома поверхню ($S_{\text{пит}}$) зразків синтезованих ВНТ визначали стандартним методом теплової десорбції аргону за ГОСТ 23401-90. Зразки перед визначенням питомої поверхні висушували в сушильній шафі при 150°C . Морфологію та елементний склад поверхні ВНТ вивчали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ, прилад JEHOOSX-II, 100 кВ, роздільна здатність 2.04 \AA).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНС ОБГОВОРЕННЯ

З відомих методів синтезу складних оксидних систем каталізаторів росту нанотрубок [4] ми зупинилися на синтезі трикомпонентних систем каталізаторів методом співсаджання при повільному гідролізі з використанням карбаміду, який виявився найбільш зручним при хорошій якості одержуваних нанотрубок, та аерозольним способом, який дозволив синтезувати тонкі ВНТ з високою питомою поверхнею та незначною кількістю дефектів графенової поверхні.

Індивідуальні оксиди перехідних металів або метали рідко застосовуються як каталізатори для масового синтезу ВНТ. В свою чергу, бінарні та потрійні оксидні

системи є значно більш активні. Ефективними, наприклад, є каталітичні системи синтезу ВНТ, що містять оксиди неперехідних металів 2, 3 або 4 груп (магнію, алюмінію, кремнію), оксиди перехідних металів 8 групи (заліза, кобальту, нікелю) та оксиди перехідних металів 6 групи (ванадію, молібдену). Завдяки високій активності (5 г/хв) та ефективності (до 87–94 % ступінь конверсії), малотоксичності та невисокій вартості широко застосовуються системи $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ та $\text{NiO--MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [4]. Важливою характеристикою каталізаторів такого складу є їхня здатність до спонтанного диспергування в процесі синтезу ВНТ [12], що дозволяє досягати високого виходу ВНТ на одиницю маси каталізатора. Також важливо, що з цими каталізаторами у визначених умовах синтезу практично не утворюються інші форми вуглецю, що важливо для одержання високоякісних нанотрубок.

Як випливає з опублікованих та одержаних у наших експериментах даних, оптимальний склад каталізаторів $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO--MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ відповідає атомному співвідношенню $\text{Al} : \text{Fe/Ni} : \text{Mo} = (1\text{--}3) : 1 : (0.04\text{--}0.21)$ [4]. Для співсаджених каталізаторів зміна вмісту молібдену у вказаних межах мало впливає на властивості цільового продукту (ВНТ) за умови, що каталітична активність і селективність каталізатора за ВНТ достатньо висока. В іншому разі надлишок молібдену змінює напрямок процесу у бік утворення з етилену чи пропілену поліядерних ароматичних вуглеводнів. Функція молібдену полягає, по-перше, у створенні поверхневих кислотних центрів, що активують молекулу насиченого чи ненасиченого вуглеводню за рахунок протонування брентсдівським кислотним центром або донорно-акцепторної взаємодії подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку з льюїсівським кислотним центром. По-друге, не виключена участь оксидів молібдену нижчої валентності (що можуть утворюватися у відновлювальній атмосфері реактора синтезу ВНТ) в елементарних стадіях дегідрування молекул вуглеводнів, як це відомо для нижчих оксидів вольфраму [13]. Таким чином, молібденвмісні центри, з цієї точки зору [4, 14, 15], беруть участь у хемосорбції та дегідруванні вуглеводнів, а, можливо, у ароматизації з утворенням поліядерних сполук. Якщо поряд розташований кластер металічного заліза (або нестехіометричний оксид заліза з малим

ступенем окиснення), то утворені проміжні вуглецеві сполуки далі остаточно дегідруються, утворений вуглець розчиняється в залізі і потім кристалізується, даючи початок нанотрубці. Із зменшенням вмісту заліза, як і можна було передбачати, діаметр ВНТ, що одержуються, зменшується, а їхня питома поверхня росте. Проте, при співвідношенні Al:Fe > 3 вихід ВНТ різко зменшується, а процес у більшості випадків спрямовується у бік утворення ароматичних вуглеводнів. Це узгоджується з відомими даними, що каталітична система MoO₃-Al₂O₃ в певних умовах може викликати ароматизацію неароматичних вуглеводнів. Разом з тим, як показали наші досліді, при одному і тому ж складі, властивості цих каталізаторів великою мірою залежать від методу їх синтезу.

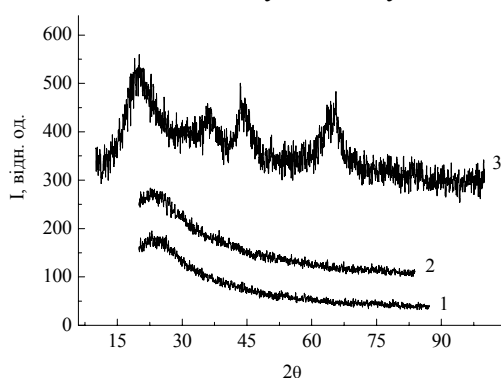


Рис. 3. РФА спектри зразків каталізаторів синтезованих співосадженням – Al₂FeMo_{0.21} (1) та Al₂NiMo_{0.21} (3), аерозольним способом – Al₂FeMo_{0.21} (2)

Рентгенофазовий аналіз одержаних систем каталізаторів показав наступне. На рис. 3 зразок 1 (залізовмісний каталізатор, одержаний співосадженням, S_{пит} = 120 м²/г) та 2 (залізовмісний каталізатор, одержаний піролізом металоорганічних сполук аерозольним методом, S_{пит} = 33 м²/г) рентгеноаморфні, оскільки спостерігаються гало і дуже слабкі натяки на рентгєнівські рефлекси, тобто стан системи напружений, і розмір кристалітів малий.

Таблиця 1. Рентгеноструктурні дані для системи типу Al–Mo–Ni–O

Інтенсивність експ., ум. од.	2θ експ., град.	d експ., нм	Фазовий склад NiO				
			Інтенсивність, ум. од.	d розрах., нм	h	k	l
100.0	37.332	2.4071	54.4	2.4079	0	0	3
90.1	43.346	2.0860	90.1	2.0855	0	1	2
41.6	62.986	1.4746	63.3	1.4746	1	0	4

d – міжплощинна відстань; h, k, l – індекси Брегга

Фазовий склад зразка 3 (нікельвмісний каталізатор, одержаний співосадженням, S_{пит} = 200 м²/г) являє собою, напевно, рентгеноаморфну матрицю, пронизану кристалічним NiO. Згідно табл. 1, де наведено експериментальні та розрахункові значення міжплощинних відстаней, можна стверджувати, що утворюється високодисперсна кристалічна фаза оксиду нікелю складу NiO.

За результатами трансмісійної електронної мікроскопії синтезовані за участю каталізаторів (одержаних співосадженням) ВНТ (рис. 4, а, б) мають схожі морфологічні характеристики, близькі значення питомої поверхні та вміст домішок. ВНТ, синтезовані за участю аерозольного каталізатора, істотно відрізняються за морфологією (рис. 3, в). Це проявляється у зменшенні зовнішніх діаметрів, їх однорідності, відсутності різких зламів, перепадів діаметрів і товщини стінок та утворенні інших вуглецевих наноструктур – волокон.

Як видно з табл. 2, синтезовані ВНТ за участю нікельвмісного каталізатора (одержаного співосадженням) мають в 1.5 рази більшу питому поверхню трубки, синтезовані на залізовмісному каталізаторі (одержаного співосадженням), та мають подібні діаметри, які коливаються в межах 10–50 нм. Зовнішні діаметри ВНТ, синтезованих за участю аерозольного залізовмісного каталізатора, по відношенню до попередніх зразків ВНТ зменшуються в ~ 5 разів за рахунок малих розмірів кластерів металоксидних фаз аерозольного типу каталізатора. Важливо, що ВНТ, одержані на основі нікельвмісних каталізаторів, можна досліджувати методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР), оскільки такі каталізатори, на відміну від залізовмісних, в меншій мірі виявляють магнітні властивості і тому їхні залишки в графеновій структурі нанотрубок дозволяють проводити дослідження методом ЯМР.

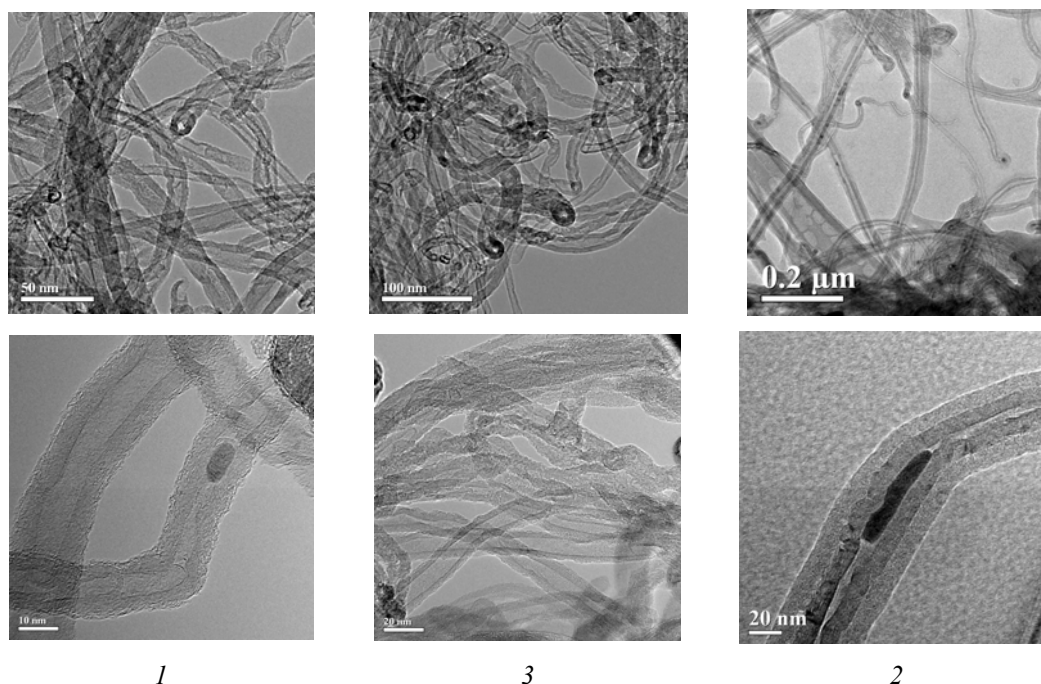


Рис. 4. ТЕМ зображення ВНТ, синтезованих за допомогою $\text{Al}_2\text{FeMo}_{0,21}$ (1) та $\text{Al}_2\text{NiMo}_{0,21}$ (3), одержаних методом співосадження, та $\text{Al}_2\text{FeMo}_{0,21}$ (2), одержаного аерозольним способом

Таблиця 2. Характеристики ВНТ, одержаних з використанням залізо- та нікельвмісних каталізаторів

Зразок	Співвідношення металів	Властивості неочищених ВНТ		Питома поверхня очищених ВНТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Зовнішні діаметри, нм
		Насипна маса, $\text{г}/\text{дм}^3$	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$		
1	$\text{Al}_2\text{FeMo}_{0,21}$	34	195	214	10–50
3	$\text{Al}_2\text{NiMo}_{0,21}$	40	254	303	10–50
2	$\text{Al}_2\text{FeMo}_{0,21}$	33	248	293	2–15

ВИСНОВКИ

Проведено синтез залізо- ($\text{Al}_2\text{FeMo}_{0,21}$) та нікельвмісних ($\text{Al}_2\text{NiMo}_{0,21}$) каталізаторів росту ВНТ методом співосадження з водного розчину. Одержані каталізатори протестовано на дослідно-промисловій установці синтезу ВНТ. Синтезовані ВНТ – багатопарові (зовнішні діаметри 10–50 нм), їхня чистота – 99.9 % та $S_{\text{пит}} = 190\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$. Одержані на основі нікельвмісних каталізаторів ВНТ можна досліджувати методом ЯМР, оскільки такі каталізатори, на відміну від залізовмісних, в меншій мірі виявляють магнітні властивості. Проведено аерозольний синтез залізовмісного каталізатора ($\text{Al}_2\text{FeMo}_{0,21}$), що базується на термічному розкладі формиату алюмінію, цитрату заліза та молібдату амонію при розпиленні розчину, що містить вказані компоненти. Такий метод відзначається високою продуктивністю та екологіч-

ною чистотою. Тестування цих каталізаторів показало ріст тонких ВНТ з $d_{\text{зовн}} = 2\text{--}15 \text{ нм}$, що пов'язане зі зменшенням розмірів частинок каталізатора.

Встановлено, що одержані співосадженням та аерозольним методами трикомпонентні залізо- та нікельвмісні каталізатори є високо-ефективними для синтезу вуглецевих нанотрубок. Зменшення розмірів частинок каталізаторів дозволяє отримувати тонші ВНТ, високі значення питомої поверхні ВНТ забезпечують вищу сорбційну і реакційну здатність, а це, відповідно, розширює сфери їхнього використання.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Ткачев А.Г., Золотухин И.В.* Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. – Москва: Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
2. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены. – Москва: Физматкнига, 2006. – 374 с.

3. Dupuis A.-C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – a review // Prog. Mater. Sci. – 2005. – V. 50. – P. 929–961.
4. Семенов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П. и др. Синтез, структура, физико-химические свойства нанотрубок // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур / Под ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. Киев: Наукова думка, 2007. – Т. 2. – С. 116–158.
5. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок // Int. Sci. J. Alternat. Energy Ecology. – 2004. – N 10. – С. 24–40.
6. Алексеев Н.И. О морфологии углеродных нанотрубок, растущих из каталитических частиц: формулировка модели // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, вып. 8. – С. 1518–1525.
7. Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Коновалов В.И. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов // Рос. нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7–8. – С. 100–108.
8. Мележик А.В., Семенов Ю.И., Янченко В.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлоксидных катализаторах // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, вып. 6. – С. 938–944.
9. Пат. 17386 U України (корисна модель), и 200604074. Спосіб одержання каталізаторів хімічного осадження вуглецевих нанотрубок з газової фази / Янченко В.В., Коваленко О.О., Семенов Ю.И., Мележик О.В. – дата подачі заявки 13.04.2006.
10. Пат. України 17387 U (корисна модель), и 200604075. Спосіб одержання каталізаторів хімічного осадження вуглецевих нанотрубок з газової фази / Янченко В.В., Коваленко О.О., Семенов Ю.И., Мележик О.В. – дата подачі заявки 13.04.2006.
11. Пат. України 70847 U (корисна модель), и 201114954. Спосіб одержання каталізаторів хімічного осадження вуглецевих нанотрубок з газової фази / Ковальська Є.О., Семенов Ю.И., Приходько Г.П. – дата подачі заявки 16.12.2011.
12. Hao Y., Qunfeng Z., Fei W. et al. Agglomerated CNTs synthesized in a fluidized bed reactor: agglomerate structure and formation mechanism // Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 2855–2863.
13. Брей В.В. Суперкислоты на основе диоксида циркония // Теорет. эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 156–165.
14. Melezhyk A.V., Yanchenko V.V., Sementsov Yu.I. Nanocarbon materials // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials / Eds. T.N. Veziroglu et al. – Springer, 2007. – P. 529–537.
15. Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions // Chem. Rev. – 1995. – V.95, N 3. – P. 559–614. – DOI: 10.1021/cr00035a006.

Надійшла 15.06.2012, прийнята 25.06.2012

Синтез катализаторов роста углеродных нанотрубок и тестирование их эффективности

Е.А. Ковальская, Ю.И. Семенов, Н.Т. Картель, Г.П. Приходько

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, evgeniya1209@ukr.net

Синтезированы сложные оксидные железо- и никельсодержащие катализаторы роста углеродных нанотрубок из водных растворов солей аэрозольным способом и методом соосаждения. Изучено влияние фазового состава и величины удельной поверхности катализаторов на структурные характеристики полученных материалов.

Synthesis of catalysts for growth of carbon nanotubes and testing their effectiveness

E.O. Koval'ska, Yu.I. Sementsov, M.T. Kartel, G.P. Prikhod'ko

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, evgeniya1209@ukr.net

Composite oxide catalysts containing iron and nickel for growth of carbon nanotubes have been synthesized by spray and co-precipitation methods. Effect of phase composition and specific surface of catalysts on the structural characteristics of CNTs have been studied.