

*С. Б. Сомова, Д. В. Бокатанова\**

## **ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАЛОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

При изучении влияния состава сложных металлоксидных катализаторов типа  $MgAlCoFeMoO_x$  с различными соотношениями переходных и непереходных металлов на выход малослойных УНТ типа Таунит-4, получаемых в лабораторном реакторе то методом CVD с применением ацетона в качестве вещества-источника углерода [1] проведена предварительная оптимизация состава. Однако, ряд вопросов, касающихся метода синтеза катализатора и его подготовки для синтеза нанотрубок, остался невыясненным.

Целью настоящей работы является выяснение оптимального состава катализатора для получения с наибольшим выходом 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, а также зависимость выхода УНТ на катализаторе одного состава, синтезированного разными методами.

За основу взят ранее разработанный катализатор типа  $MgAlCoFeMoO_x$ , с которым ранее получен выход УНТ Таунит-4 1,5...2 г/г катализатора при использовании ацетона в качестве вещества-источника углерода. УНТ Таунит-4 синтезировали методом CVD с применением паров ацетона, разбавленных аргоном, в качестве вещества-источника углерода. Синтез УНТ проводили в течение 30 мин при 800 °С в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе. В настоящей работе также получены несколько образцов катализаторов, при синтезе которых лимонную кислоту заменили другими органическими соединениями – аминокислотой, карбамидом. Также получен образец катализатора методом со-осаждения. В таблице 1 сопоставлены выходы УНТ на катализаторах одного состава ( $CoFeMoMgAl$ ), синтезированных различными методами.

Сравнивая выходы УНТ, полученных с применением этих катализаторов, можно сделать вывод о том, что оптимальным является метод синтеза катализатора с применением лимонной кислоты.

---

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

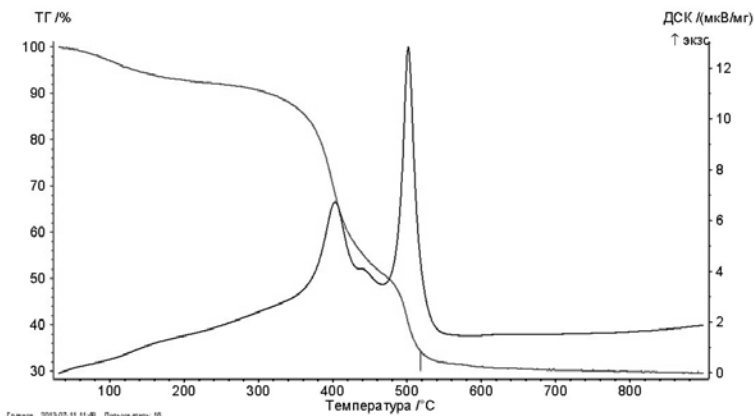
## 1. Зависимость выхода УНТ от состава и способа получения катализатора

Состав катализатора	Способ получения катализатора	Выход углерода г/г кат.	Выход углерода г/г мет.
$MgAl_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,01833}Mo_{0,0133}$	Лимонная кислота	3,44	33,9
$MgAl_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,01833}Mo_{0,0133}$	Аминоуксусная кислота	2,05	17,9

Катализаторы, синтезированные с применением аминоксусной кислоты и карбамида дали меньший выход, а образец катализатора, полученный методом со-осаждения из водного раствора солей металлов аммиаком, не дал никаких результатов, потому что получился очень плотным, с мало развитой поверхностью. В дальнейшем рассмотрим катализатор, синтезированный с применением лимонной кислоты.

Методика синтеза, применяемая нами ранее и описанная в литературе, включает нагревание раствора нитратов металлов в присутствии лимонной кислоты. Сделана попытка исследовать эти превращения, проводя термообработку исходной смеси нитратов металлов (состав соответствует соотношению  $MgAl_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,0275}Mo_{0,0133}$ ) с лимонной кислотой с выдержкой при определенных температурах. Так, раствор исходных соединений выдержали в муфельной печи в течение 5 ч при 250 °С. Получили очень объемистую твердую пену. Кажущийся объем полученного вещества приблизительно соответствовал объему катализатора, полученному при быстром нагревании исходной смеси компонентов до 500 °С. Таким образом, формирование пористой структуры катализатора происходит на ранних стадиях термообработки, до 250 °С. На рисунке 1 приведены ТГ и ДСК кривые для этого вещества, записанные на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch.

Как видно из рисунка, при нагревании этого вещества на воздухе происходит потеря 70% массы причем, наиболее быстрая потеря массы происходит при температурах около 400 и 520 °С. Выше этой температуры остаются оксиды металлов, которые термически стабильны. Таким образом, вещество, полученное после термообработки при 250 °С, представляет собой органо-неорганический полимер, содержащий около 30% минеральных компонентов.



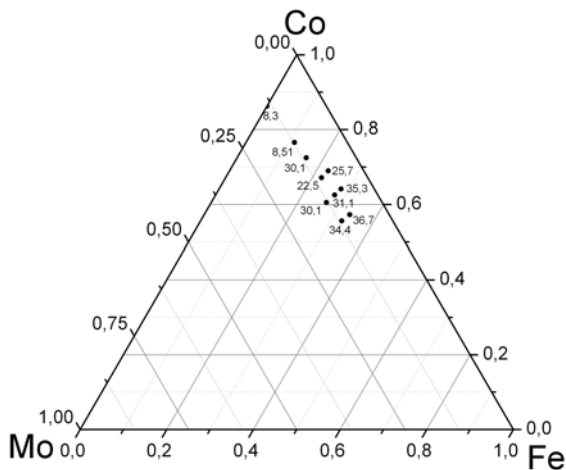
**Рис. 1. ТГ и ДСК кривые для полупродукта синтеза катализатора состава  $MgAl_{0,3333}Co_{0,08333}Fe_{0,0275}Mo_{0,0133}$ , после предварительной выдержки в течение 5 ч при 250 °С**

Исследовали каталитическую активность веществ, полученных в различных условиях термообработки, в синтезе УНТ. Для этого органо-неорганический полимер, полученный при 250 °С, дополнительно термообработан по два часа при 300, 400, 500 и 600 °С. В таблице 2 приведен выход углерода (УНТ) на катализаторах после их термообработки при разных температурах.

Из таблицы 2 видно, что, несмотря на почти полное удаление органических компонентов уже после термообработки при 400 °С, выход УНТ резко возрастает при термообработке при 600 °С. Возможно, при этом происходит кристаллизация минерального остатка катализатора.

## **2. Выход углерода (УНТ) на катализаторах после их термообработки при разных температурах**

Температура термообработки	Массовое содержание минерального остатка, %	Выход УНТ, г/г минерального остатка
250 °С (5 ч)	33,0	—
300 °С (2 ч после 250°С)	40,8	—
400 °С (2 ч после 250 °С)	94,8	1,62
500 °С (2 ч после 250 °С)	98,8	1,62
600 °С (2 ч после 250 °С)	100	2,78



**Рис. 2. Зависимость выхода углерода (УНТ) от состава катализаторов в расчете на каталитически активные металлы (Fe + Co + Mo). Содержание активных металлов в катализаторах 10...14% (остальное MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).**

На диаграмме рис. 2 приведены выходы углерода (УНТ) для катализаторов различного состава, рассчитанные на 1 г суммы каталитически активных металлов.

Из диаграммы видна область составов, при которых достигается наибольший выход УНТ.

Данные, полученные в настоящей работе, являются важными для проектирования производства металлоксидных катализаторов.

### Список литературы

1. *Сомова, С. Б.* Синтез и исследование катализаторов для получения малослойных углеродных нанотрубок / С. Б. Сомова, Д. В. Бокатанова // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития : сб. науч. ст. молодых ученых аспирантов, студентов – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. – Вып. IV. – С. 42 – 45.

2. *Синтез* пучков многостенных углеродных нанотрубок на катализаторе FeCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А. Г. Ткачев, А. В. Мележик, М. А. Смыков и др. // Химическая технология. – 2010. – Т. 11, вып. 12. – С. 725 – 732.

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