

*Д. В. Бокатанова, С. Б. Сомова**

СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЛАБОРАТОРНОМ ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

Однослойные (ОНТ) и двуслойные (ДНТ) углеродные нанотрубки обладают высокими физико-механическими и электрофизическими параметрами, превышающими аналогичные параметры многослойных (МНТ) нанотрубок. Однако, синтез ОНТ и ДНТ является более сложным и дорогостоящим, чем МНТ. В ряде случаев для создания различным композиционным материалов могут найти применение малослойные углеродные нанотрубки, представляющие собой смесь УНТ различного диаметра, обычно с преобладанием ДНТ. Ранее нами была проведена предварительная оптимизация процесса получения малослойных УНТ типа «Таунит-4» в лабораторном реакторе [1]. Однако, ряд вопросов остался не выясненным. Целью настоящей работы является выяснение оптимальных технологических режимов синтеза малослойных УНТ типа «Таунит-4» с целью достижения наибольшего выхода.

Синтез УНТ проводили методом CVD в трубчатом лабораторном кварцевом реакторе. В качестве катализатора для синтеза УНТ «Таунит-4» применяли сложный металлоксидный катализатор, содержащий оксиды Co, Fe, Mo, Mg, Al. В качестве вещества-источника углерода применяли ацетон, который, как показано ранее [1], позволяет получить хорошие результаты в данной системе.

Синтез катализаторов проводили методом термического разложения растворов, содержащих нитраты металлов, молибдат аммония и лимонную кислоты в рассчитанных количествах. Навеску катализатора

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

помещали в реактор на графлексовой подложке и предварительно восстанавливали водородом при 800 °С, после чего в реактор пускали рабочую газовую смесь, состоящую из аргона и паров ацетона. Испарение ацетона проводили в испарителе, помещаемом на входе в реактор. Скорость подачи ацетона задавали с помощью шприцевого дозатора ДШВ-01. Синтез УНТ проводили при 800 °С. Эта температура ранее найдена как оптимальная в данной системе.

На рисунке 1 показана зависимость выхода углерода (УНТ) от времени выращивания, при постоянной скорости подачи аргона (0,5 л/мин) и ацетона (34,9 мл/ч).

Как видно из рисунка, в данной системе не наблюдается выхода на предельную величину. Чем больше время выращивания, тем больше выход УНТ. Вероятно, при дальнейшем увеличении времени выращивания выход УНТ можно было бы еще увеличить. Однако известно, что в подобных системах часто наблюдается ухудшение качества нанотрубок при слишком большом времени выращивания. Это происходит потому, что со временем катализатор теряет активность, в результате чего начинают идти побочные реакции, например осаждение аморфного углерода. Учитывая это, время 30 мин можно выбрать как оптимальное, при котором обеспечивается приемлемый выход УНТ и хорошее качество.

Наряду с временем выращивания, выход и качество УНТ в большой мере зависят от природы и метода подготовки катализатора. Часто в процессах CVD-синтеза УНТ катализатор восстанавливают водородом перед пуском углерод-содержащего газа.

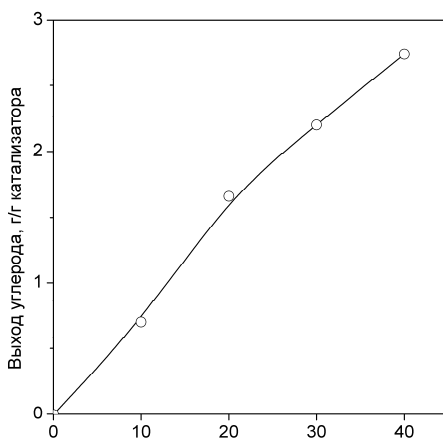


Рис. 1. Зависимость выхода углерода (УНТ) от времени выращивания

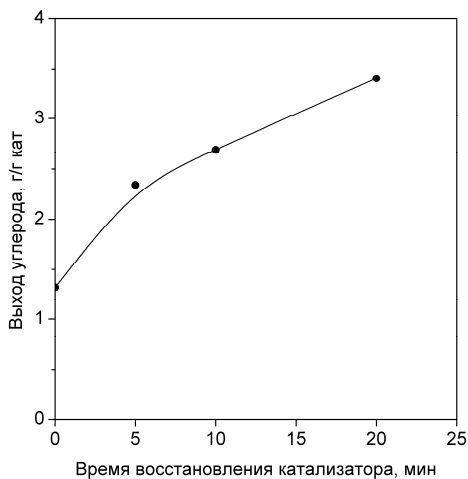


Рис. 2. Зависимость выхода углерода (УНТ) от времени предварительного восстановления катализатора водородом

При восстановлении на металл-оксидном катализаторе образуются частицы каталитически активных металлов, на которых далее нарастают углеродные нанотрубки. Однако в ряде случаев в предварительном восстановлении катализатора водородом нет необходимости, потому что при применении в качестве источников углерода углеводородов последние сами по себе обеспечивают восстановление катализатора. В случае применения ацетона необходимость предварительного восстановления катализатора водородом неясна. Для выяснения этого вопроса изучили зависимость выхода углерода (УНТ) от времени предварительного восстановления катализатора водородом (рис. 2). Как видно из рисунка, выход УНТ растет при увеличении времени предвосстановления катализатора. Вероятно, в ходе восстановления происходит образование кластеров каталитически активных металлов (Co, Fe, Mo), на которых и происходит рост УНТ.

Ранее нами показано, что в процессе CVD синтеза УНТ из ацетона важную роль играют промежуточные частицы, образующиеся при термических превращениях ацетона (вероятно, кетен и дикетен), что проявлялось в экстремальной зависимости выхода УНТ от скорости подачи компонентов газовой смеси в реактор. Если это так, то расстояние от места впуска паров ацетона в реактор до катализатора тоже должно существенно влиять на выход, поскольку концентрация продуктов превращения молекул ацетона изменяется во времени. На рисунке 3 показано влияние размещения катализатора на выход углерода.

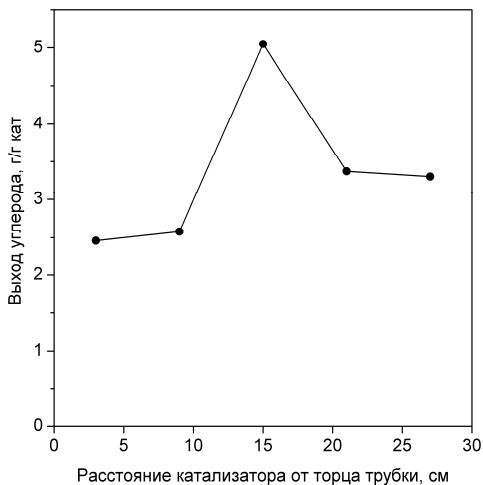


Рис. 3. Зависимость выхода углерода (УНТ) от размещения катализатора на графлексовой подложке

В данном случае, время термических превращений ацетона до его контакта с катализатором определяется расстоянием катализатора от торца трубки, через которую производится подача паров ацетона в реактор.

Из этого графика видно, что наибольший выход углерода наблюдается при размещении катализатора на расстоянии 16...17 см от торца газоподводящей трубки. Эти данные можно интерпретировать следующим образом. При слишком малом расстоянии ацетон не успевает превратиться в активные частицы, реагирующие с катализатором.

Если же расстояние слишком большое, происходят вторичные термические превращения этих активных частиц, в результате чего выход УНТ также снижается. Эти данные важны для выбора оптимальной конфигурации реактора при проектировании крупномасштабной технологии производства УНТ «Таунит-4».

Список литературы

1. Бокатанова, Д. В. Исследование влияния технологических режимов на синтез малослойных углеродных нанотрубок / Д. В. Бокатанова, С. Б. Сомова // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития : сб. науч. ст. молодых ученых, аспирантов и студентов. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. – Вып. IV. – С. 46 – 49.

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