УДК 66.097.6

РОЛЬ МОЛИБДЕНА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Бесперстова Г.С., Буракова Е.А., Дьячкова Т.П., Щегольков А.В.

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов, e-mail: bes.galina@mail.ru

В данной статье описано экспериментальное исследование влияния Mo как промотора на активность Fe-Co-Al катализатора, полученного методом термического разложения солей. Железосодержащие каталитические системы часто используют для синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), однако добавление к ним некоторых химических элементов (*V*, *W*, *Y* и др.) позволяет менять их каталитическую активность. С целью доказательства эффективности применения Mo в катализаторах синтеза углеродных нанотрубок было изучено влияние его на дисперсный состав и морфологию катализатора. Тестирование полученных образцов катализатора осуществляли в опытно-промышленном реакторе периодического действия с целью определения удельной поверхности и выхода синтезируемых МУНТ. Синтез МУНТ осуществляли методом газофазного химического осаждения (ГФХО). Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что незначительное содержание Mo в каталитической системе влияет не только положительно на качество синтезируемого углеродного наноматериала, но и позволяет существенно увеличить выход.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, промотор, катализатор, синтез

ROLE MOLYBDENUM IN THE PROCESS OF OBTAINING CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES

Besperstova G.S., Burakova E.A., Dyachkova T.P., Schegolkov A.V.

Tambov State Technical University, Tambov, e-mail: bes.galina@mail.ru

This article describes an experimental study of influence of the Mo as a promotor on the activity Fe-Co-Al catalyst obtained by thermal decomposition of salts. Iron-containing catalyst system is often used for the synthesis of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), but the addition of certain chemical elements (*V*, *W*, *Y* et al.) allows to change their catalytic activity. In order to prove the effectiveness of Mo in the catalysts synthesis of carbon nanotubes has been studied its impact on the composition dispersed in the morphology of the catalyst. Testing of the catalyst samples obtained was performed in a pilot reactor of periodic actions for the purpose of determing the specific surface area and yield of synthesized of MWNTs. The synthesis of the MWCNTs was performed by the method of chemical vapor deposition (CVD). Analysis of the obtained data allows to draw a conclusion that a small content of Mo in the catalytic system influence positively not only on the quality of synthesized carbon nanomaterial, but it also significantly increase the yield.

Keywords: carbon nanotubes, promoter, catalyst, synthesis

Часто звучит утверждение, что за нанотехнологиями будущее, и это действительно так. Развитие наноиндустрии способствует развитию инновационной экономики страны, т.к. многие современные продукты создаются с использованием нанотехнологических процессов и наноматериалов. Особое внимание уделяется углеродным нанотрубкам (УНТ). Для промышленного производства УНТ наиболее предпочтительным является метод ГФХО, в котором катализатор играет ключевую роль, позволяя управлять качеством синтезируемых наноструктур. Катализаторы синтеза УНТ обычно включают в себя: активный компонент и носитель, для повышения каталитической активности систем могут использовать промотор.

В качестве активных компонентов чаще всего выступают Fe, Ni, Co и их бинарные смеси. Авторы работы [2] утверждают, что использование Ni в составе катализатора как активного компонента по сравнению с Fe позволяет достичь большей графитизации. Каталитическая активность биметаллического катализатора существенно выше катализатора, состоящего из одного металла [6], в работе [11] доказана эффективность применения Co как второго активного компонента Fe–Al_2O_3 катализатора, позволяющего синтезировать УНТ диаметром 10–30 нм с удельным выходом 18,5 $г_C/г_{kat}$.

Роль носителя в каталитических системах выполняют вещества (MgO, Al_2O_3, SiO), препятствующие спеканию частиц активных металлов в плотные агломераты, снижающие выход синтезированных УНТ. Согласно [5], МУНТ диаметром 20–60 нм и длиной 75 мкм формируются на $Fe/Co_{0,6}/SiO_{24}$ и Fe/Mo/MgO катализаторах [1, 4]. Таким образом, выбор носителя в процессе получения катализатора очень важен, он позволяет регулировать размер его зерен.

Промоторами выступают вещества, которые не являются каталитически

активными (Mo, Y, W, La, V). Так, добавление молибдена в роли промотора повышает каталитическую активность Fe независимо от носителя, будь это MgO [12] или Al_2O_3 [10], но использование Mo в сочетании с Co не даёт существенного увеличения выхода УНТ. Природа промотора оказывает значительное влияние на диаметр синтезируемых УНТ, авторы [7] утверждают, что промотирование W катализатора на основе Fe увеличивает диаметр синтезируемых УНТ до 20–130 нм, а Mo – уменьшает до 20 нм. Известно, что на каталитической системе $Mo_{0,025}/Co_{0,05}/MgO_{0,925}$ синтезируются УНТ диаметром 3–10 нм [8]. А применение $Co_{2,5}/Fe_{1,0}/Mo_{3,5}$ катализатора способствует получению двустенных УНТ диаметром 0,7–1,4 нм [7]. Таким образом, правильно подобранный катализатор и условия синтеза позволяют получать нанопродукты с заданными характеристиками [3, 9]. В связи с этим актуальным является создание новых эффективных каталитических систем синтеза УНТ и повышение производительности уже существующих. Целью работы являлось выявление возможности повышения эффективности Fe-Co-Al катализатора синтеза МУНТ путем промотирования его молибденом.

Материалы и методы исследования

В качестве изучаемых образцов катализаторов выступали Fe–Co–Al и Fe–Co–Mo–Al системы, полученные методом термического разложения солей. Оценка дисперсного состава катализаторов производилась с использованием лазерного анализатора частиц «Микросайзер-201». Удельную поверхность катализатора определяли многоточечным методом БЭТ. Эффективность каталитических систем оценивали по удельному выходу МУНТ. Апробацию полученных катализаторов осуществляли в опытно-промышленной установке периодического действия (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов). Синтез МУНТ проводили методом CVD при температуре 650 °C, в качестве рабочего газа использовали пропан-бутановую смесь. Морфологию катализаторов и синтезированных наноматериалов изучали с использованием электронно-сканирующей микроскопии (SEM).

Результаты исследования и их обсуждение

В результате термического разложения нитратов при температуре 500 °C формировались исследуемые катализаторы. Обычно чем больше удельная поверхность катализатора, тем он активнее в процессе, однако активной является не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые ее участки (дефекты кристаллической структуры) или так называемые активные центры, на которых непосредственно происходит зарождение и рост нанотрубки. Известно, что диаметр нанотрубок зависит от размера активных центров катализатора, которые в свою очередь зависят от размера его частиц. Поэтому после получения катализаторы подвергали измельчению и определяли дисперсный состав. Результаты диагностики гранулометрического состава исследуемых образцов катализатора представлены на рис. 1.

Анализ полученных данных позволил определить средний размер частиц катализатора Fe–Co–Al – 42 мкм и Fe–Co–Mo–Al – 26 мкм, таким образом, выявив влияние Mo на дисперсный состав катализатора. Fe–Co–Al катализатор имеет большой разброс по гранулометрическому составу от 0 до 150 мкм, основная фракция от 10 до 50 мкм. В свою очередь Fe–Co–Mo–Al катализатор имеет разброс по диаметру в 2 раза меньше (0–60 мкм) с основной фракцией от 10 до 30 мкм.

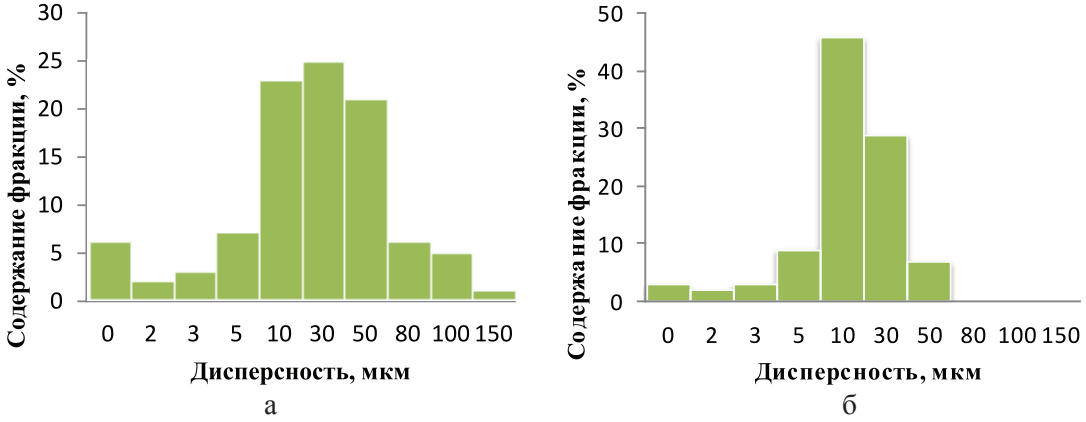


Рис. 1. Дисперсный состав катализатора: а – Fe–Co–Al; б – Fe–Co–Mo–Al

Эксплуатационные характеристики катализаторов

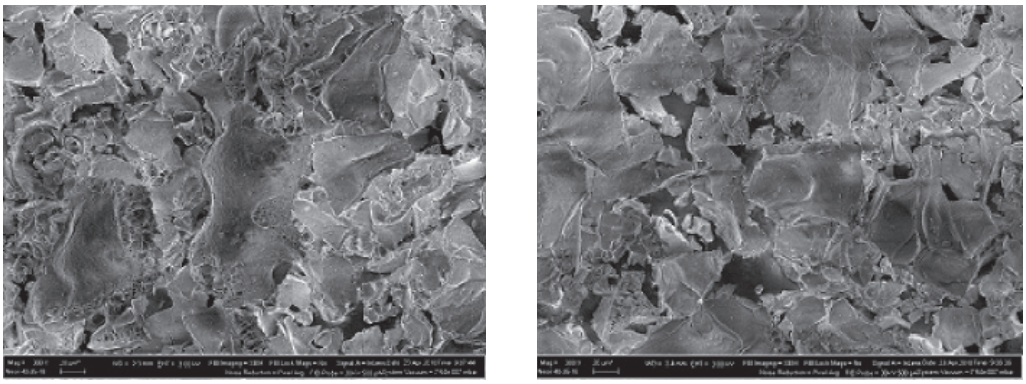
№ п/п	Катализатор	Удельный выход МУНТ, $г_c/г_{kat}$	Средний размер частиц катализатора, мкм	Удельная поверхность катализатора, $м^2/г$	Среднее значение удельного выхода МУНТ, $г_c/г_{kat}$
1	Fe–Co–Al	12,22	42	30,4	11,55
2		10,7			
3		11,74			
4	Fe–Co–Mo–Al	14,3	26	41,1	17
5		15,5			
6		20,7			

Экспериментально выявлено влияние Mo на эксплуатационные характеристики синтезированных образцов катализаторов (таблица). Анализ этих данных позволяет сделать вывод о том, что добавление в качестве промотора Mo к Fe–Co–Al каталитической системе позволяет увеличить удельную поверхность катализатора на 35% и получить более высокодисперсную систему.

Присутствие Mo в составе катализатора также оказывает воздействие на морфологию полученных образцов катализаторов, что подтверждается SEM изображениями (рис. 2).

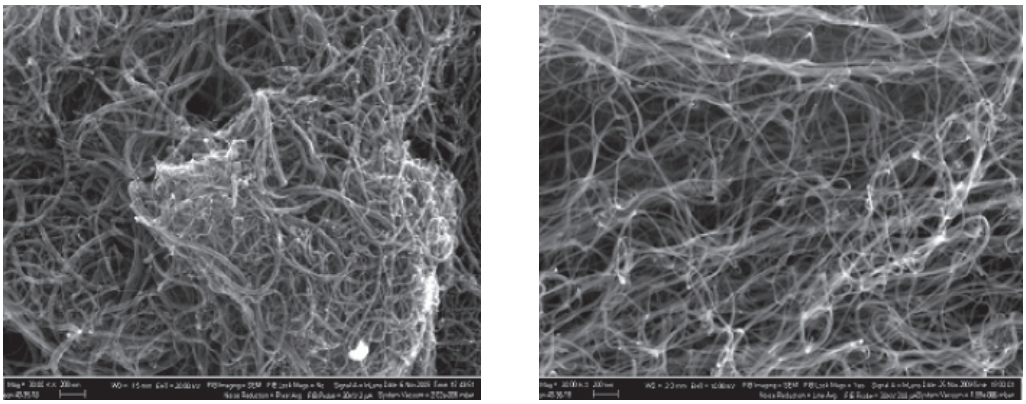
Для подтверждения эффективности полученных Fe–Co–Al и Fe–Co–Mo–Al каталитических систем их образцы тестировали в опытно-промышленной установке получения УНТ, значения удельного выхода нанопродукта также приведены в таблице.

Полученные с помощью SEM изображения наноматериала, синтезированного на катализаторах, позволяют определить диаметр наноструктур, наличие аморфного углерода. Так, синтезированный на Fe–Co–Al катализаторе наноматериал представляет собой смесь нановолокон и МУНТ диаметром 5–70 нм (рис. 3).



а б

Рис. 2. Морфология катализатора: а – Fe–Co–Al; б – Fe–Co–Mo–Al



а б

Рис. 3. МУНТ, синтезированные на каталитической системе: а – Fe–Co–Al; б – Fe–Co–Mo–Al

Материал, синтезированный на Fe–Co–Mo–Al катализаторе, содержит наноструктуры диаметром 5–50 нм и длиной более 2 мкм, частицы катализатора в образцах не просматриваются. Второй образец наноматериала имеет более упорядоченную морфологию, наименьший разброс по диаметру, нанотрубки менее изогнуты и изломаны.

Помимо улучшения качества наноматериала, при добавлении Mo в катализатор наблюдается увеличение удельного выхода МУНТ на 45 %, что свидетельствует об эффективности его использования в процессе получения Fe-Co-Al каталитической системы в качестве промотора.

Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что Fe–Co–Mo–Al каталитическая система является более эффективной по сравнению с Fe–Co–Al. Таким образом, использование Mo в качестве промотора даже в незначительной концентрации весьма целесообразно в процессе получения катализатора. Применение такого катализатора в процессе синтеза УНТ методом ГФХО при одинаковых условиях позволяет существенно увеличить удельный выход УНТ и улучшить качество синтезированного наноматериала.

Работа выполнена в рамках поддержки кооперации российских высших учебных заведений, государственных научных учреждений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства (Постановление Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 (договор 02.G25.31.0123 от 14 августа 2014 года).

Список литературы

1. Dae-Sup S. Continuous mass production system of carbon nanotubes synthesis and processing / S. Dae-Sup, H. Heon, S.K. Woo, Y.B. Sin, G.C. Bong, B. S. Kwang, L. Haiwon // Journal of Ceramic Processing Research. – 2009. – Vol. 10, № 1. – P. 105 – 108.

2. Ganiyu S.A. Carbon nanostructures grown on 3D silicon carbide foams: Role of intermediate silica layer and metal growth / S. A. Ganiyu, O. Muraza, A.S. Hakeem // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 258. – P. 110–118.

3. Kulmeteva V.B. Effect of specification catalytic pyrolysis of ethanol vapor on characteristic of carbon nanotubes / V.B. Kulmeteva, I.A Maltsev // Digital scientific journal. – 2014. – № 6; URL: http://www.science-education.ru/pdf/2014/6/739.pdf (дата обращения: 08.06.2-15).

4. Liu W.W. Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes: effect of active metals, catalyst supports, and metal loading percentage / W.W. Liu, A. Aziz, S.P. Chai // Hindawi publishing corporation jurnal of nanomaterials. – 2013. – P.8: URL: http://dx.doi.org/10/1155/2013/592464 (дата обращения: 06.06.2015).

5. Mageswari S. Simplified Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes from a Botanical Hydrocarbon: Rosmarinus Officinails Oil / P. S. Syed Shabudeen, N. Kanakachalam, S. Karthikeyan // J. Environ. Nanotechnol. – 2014. – Vol. 3, № 2. – P. 62 – 68.

6. Magrez A. Growth of carbon nanotubes with alkaline earth carbonate as support / J.W Seo, Cs. Mikó, K. Hernadi, L.J. Forró // Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 109. – P. 10087–10091.

7. Matsumoto K. Synthesis and Raman study of double-walled carbon nanotubes. / K. Matsumoto, T. Murakami, T. Isshiki, K. Kisoda, H. Harima // Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol.16. – P. 1188–1191.

8. Ni L. Kinetic study of carbon nanotube synthesis over Mo/Co/MgO catalysts / L. Ni, K. Kuroda, Ling-Ping Zhou, T. Kizuka // Carbon. – 2006. – Vol. 44. – P. 2265–2272.

9. Ohashi M. Synthesis and diameter control of vertically-aligned carbon nanotube growth from Langmuir–Blodgett films deposited Fe3O4@SiO2 core–shell anoparticles // M. Ohashi, T. Sugawara, K. Kawasaki // Japanese Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 53. – 02BD09. – P.4.

10. Pradhan B.K. CVD synthesis of single wall carbon nanotubes / B.K. Pradhan, A R. Harutyunyan, U. J. Ki // Fuel Chemistry Division Preprints. – 2002. – Vol. 47(2). – P. 431–433.

11. Skichko E.A. Experimental study of kinetic regularities of carbon nanotube, nanofiber synthesis via catalytic pyrolysis of gas mixtures of variable composition. / E.A. Skichko, D.A. Lomakin D.A., Y.V. Gavrilov, E.M. Koltsova // Technical Sciences Fundamental Research. – 2012. – № 3. – P. 414–418.

12. Wang G. Preparation and evaluation of molybdenum modified Fe/MgO catalysts for the production of single-walled carbon nanotubes and hydrogen-rich gas by ethanol decomposition / G. Wang, J. Wang, H. Wang // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2014. – Vol.2. – P. 1588–1559.

References

1. Dae-Sup S. Continuous mass production system of carbon nanotubes synthesis and processing / S. Dae-Sup, H. Heon, S.K. Woo, Y.B. Sin, G.C. Bong, B. S. Kwang, L. Haiwon // Journal of Ceramic Processing Research. 2009. Vol. 10, no. 1. pp. 105–108.

2. Ganiyu S.A. Carbon nanostructures grown on 3D silicon carbide foams: Role of intermediate silica layer and metal growth / S.A. Ganiyu, O. Muraza, A.S. Hakeem // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 258. pp. 110–118.

3. Kulmeteva V.B. Effect of specification catalytic pyrolysis of ethanol vapor on characteristic of carbon nanotubes / V.B. Kulmeteva, I.A Maltsev // Digital scientific journal. 2014. no. 6; URL: http://www.science-education.ru/pdf/2014/6/739.pdf (data obrashhenija: 08.06.2-15).

4. Liu W.W. Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes: effect of active metals, catalyst supports, and metal loading percentage / W.W. Liu, A. Aziz, S.P. Chai // Hindawi publishing corporation jurnal of nanomaterials. 2013. pp. 8: URL: http://dx.doi.org/10/1155/2013/592464 (data obrashhenija: 06.06.2015).

5. Mageswari S. Simplified Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes from a Botanical Hydrocarbon: Rosmarinus Officinails Oil / P.S. Syed Shabudeen, N. Kanakachalam, S. Karthikeyan // J. Environ. Nanotechnol. 2014. Vol. 3, no. 2. pp. 62–68.

6. Magrez A. Growth of carbon nanotubes with alkaline earth carbonate as support / J.W Seo, Cs. Mikó, K. Hernadi, L.J. Forró // Phys. Chem. B. 2009. Vol. 109. pp. 10087–10091.

7. Matsumoto K. Synthesis and Raman study of double-walled carbon nanotubes. / K. Matsumoto, T. Murakami, T. Isshiki, K. Kisoda, H. Harima // Diamond & Related Materials. 2007. Vol.16. pp. 1188–1191.

8. Ni L. Kinetic study of carbon nanotube synthesis over Mo/Co/MgO catalysts / L. Ni, K. Kuroda, Ling-Ping Zhou, T. Kizuka // Carbon. 2006. Vol. 44. pp. 2265–2272.

9. Ohashi M. Synthesis and diameter control of vertically-aligned carbon nanotube growth from Langmuir–Blodgett films deposited Fe_3O_4@SiO_2 core–shell anoparticles // M. Ohashi, T. Sugawara, K. Kawasaki // Japanese Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 53. 02BD09. pp. 4.

10. Pradhan B.K. CVD synthesis of single wall carbon nanotubes / B.K. Pradhan, A R. Harutyunyan, U. J. Ki // Fuel Chemistry Division Preprints. 2002. Vol. 47(2). pp. 431–433.

11. Skichko E.A. Experimental study of kinetic regularities of carbon nanotube, nanofiber synthesis via catalytic pyrolysis of gas mixtures of variable composition. / E.A. Skichko, D.A. Lomakin D.A., Y.V. Gavrilov, E.M. Koltsova // Technical Sciences Fundamental Research. 2012. no. 3. pp. 414–418.

12. Wang G. Preparation and evaluation of molybdenum modified Fe/MgO catalysts for the production of single-walled carbon nanotubes and hydrogen-rich gas by ethanol decomposition / G. Wang, J. Wang, H. Wang // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2014. Vol. 2. pp. 1588–1559.

Рецензенты:

Арзамасцев А.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой математического моделирования и информационных технологий, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов;

Литовка Ю.В., д.т.н., профессор, генеральный директор малого инновационного предприятия ООО «Наногальваника», г. Тамбов.