**Красников Дмитрий Викторович. Формирование активных центров катализаторов в процессах синтеза многослойных углеродных нанотрубок с контролируемыми свойствами: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.15 / Красников Дмитрий Викторович;[Место защиты: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук].- Новосибирск, 2016.- 156 с.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения

Российской академии наук

На правах рукописи

Красников Дмитрий Викторович

Формирование активных центров катализаторов в процессах синтеза многослойных углеродных нанотрубок с контролируемыми свойствами

02.00.15. - Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель кандидат химических наук Кузнецов Владимир Львович

Новосибирск- 2015

Оглавление

Список принятых сокращений и обозначений 5

Введение 6

**Глава 1.** Литературный обзор 14

1. Строение и свойства УНТ 14
2. Методы синтеза УНТ 21
3. Современные представления о механизме роста УНТ 26
4. Формирование активного компонента катализатора 34
5. Разработка катализаторов синтеза УНТ для CCVD метода 42
6. Кинетические модели синтеза УНТ 47
7. Влияние состава газовой среды на протекание синтеза УНТ 50
8. Выводы из литературного обзора 54

**Глава 2.** Экспериментальная часть 56

2.1 Катализаторы синтеза многослойных углеродных нанотрубок 56

1. Катализаторы на основе Fe и Со 57
2. Катализаторы на основе Со и Мп 57
3. Реактивы, использованные при синтезе МУНТ 58
4. Получение МУНТ в трубчатом проточном реакторе 58
5. Исследование закономерностей образования латеральных углеродных отложений на поверхности МУНТ 58
6. Физико-химические методы исследования, использованные в работе 60
7. Просвечивающая электронная микроскопия 60
8. Растровая электронная микроскопия 60
9. Анализ состава отходящих газов 60

2

1. Хромато-масс спектрометрия 61
2. Рентгенофазовый анализ 61
3. Твердотельный ЯМР в собственном поле ядер Со 62
4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 63
5. Спектроскопия комбинационного рассеяния 63
6. Рентгеноспектральний флуоресцентный анализ 64
7. Термогравиметрический анализ 64
8. Измерение удельной поверхности материалов 64
9. Температурная зависимость электропроводности 64

**Глава 3.** Исследование кинетических закономерностей синтеза МУНТ 66

3.1 Исследование формальной кинетики синтеза МУНТ 66

1. Кинетика роста МУНТ в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора 66
2. Математическая модель синтеза МУНТ в реакторе с псевдоожиженным слоем 73

3.2 Взаимодействие поверхности МУНТ с реакционной средой 79

1. Структура латеральных углеродных отложений 79
2. Исследование кинетики формирования латеральных отложений углерода 84
3. Предполагаемый механизм формирования латеральных отложений углерода 92
4. Влияние латеральных отложений углерода на свойства МУНТ 95
5. Учет формирования латеральных отложений в общей модели роста МУНТ 98

**Глава 4.** Исследование процессов активации катализаторов синтеза МУНТ 101

4.1 *In situ* исследование фазового и химического составов катализаторов в ходе синтеза
многослойных углеродных нанотрубок 101

1. Фазовый состав исходных катализаторов 101
2. Динамика изменения фазового состава бикомпонентных катализаторов синтеза МУНТ в ходе нагрева в инертной среде 102
3. Динамика изменения фазового состава катализаторов в ходе их активации 106

3

4.2 Влияние состава активного компонента на протекание роста МУНТ 112

1. Кинетические особенности активации катализаторов на основе Fe и Со 112
2. Фазовый состав катализаторов на основе Fe и Со 113
3. Влияние выбора оксидного компонента дляРе-Со катализаторов 114

4.3 Исследование кинетики процессов при формировании активного компонента 117

1. Кинетические особенности активации катализатора этиленом 117
2. Кинетические особенности активации катализатора водородом 120

4.4 Строение и структура активного компонента 122

1. Активный компонент катализаторов на основе Fe и Со 122
2. Активный компонент катализаторов на основе Со и Мп 126

4.5 Влияние состава активного компонента на дефектность стенок МУНТ 128

Заключение 133

Основные выводы и результаты работы 134

Список опубликованных по теме диссертации работ 136

Список использованной литературы 139

**Приложение 1**: Схемы установок синтеза УНТ 150

**Приложение 2**: Экспериментальные установки, использованные в работе 151

**Приложение 3**: Дифрактограммы исходных катализаторов синтеза МУНТ 153

**Приложение 4**: Оценка величины предельного объемного насыщения углеродом
металлической частицы заданного размера 154

**Приложение 5**: Благодарности 156

4

Список принятых сокращений и обозначений

|  |  |
| --- | --- |
| **АК** | Активный компонент |
| **БЭТ** | Брунауэр-Эммет-Теллер |
| **ГХ** | Газовая хроматография |
| **ГХМС** | Хромато-масс-спектрометрия |
| **КР** | Спектроскопия комбинационного рассеяния |
| **ЛОУ** | Латеральные углеродные отложения |
| **ОУНТ** | Однослойные углеродные нанотрубки |
| **МУНТ** | Многослойные углеродные нанотрубки |
| **ОКР** | Область когерентного рассеяния образца |
| пэм | Просвечивающая электронная микроскопия |
| **РФА** | Рентгенофазовый анализ |
| **РФАСИ** | Рентгенофазовый анализ на синхротронном излучении |
| **РФлА** | Рентгенофлуоресцентный анализ |
| **РФЭС** | Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия |
| **СЭМ** | Сканирующая электронная микроскопия |
| **ТГА** | Термогравиметрический анализ |
| **УНТ** | Углеродные нанотрубки |
| **ЭДС** | Энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия |
| **ЯМР** | Ядерный магнитный резонанс |
| **CCVD** | Каталитическое химическое осаждение из газовой фазы на поверхности катализатора (catalytic chemical vapor deposition) |
| **CVD** | Химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition) |
| **DFT** | Теория функционала плотности (density function theory) |
| **VLS** | Газ-жидкое-твердое (Vapor-liquid-sold) (Механизм роста УНТ) |
| **VSS** | Газ-твердое-твердое (Vapor-solid-sold) (Механизм роста УНТ) |

5

Введение

**Актуальность работы**

Углеродные нанотрубки (УНТ) могут быть упрощенно представлены как одно- или многослойные цилиндрические структуры, состоящие из графеновых плоскостей. Не имея точной даты открытия [1] (первые задокументированные свидетельства наблюдения УНТ относятся к началу 50х годов XX в. [2]), нанотрубки привлекли внимание научного сообщества лишь после публикации Iijima в 1991 году [3]. Этот феномен может быть объяснен не только недостаточным развитием приборной базы, не позволявшей исследовать УНТ должным образом, но и тем, что открытие фуллеренов [4] (Нобелевская премия по химии 1996 года), поменявшее представления о химии нанодисперсных систем в целом и науки об углероде в частности, состоялось лишь за несколько лет до этого. Как позднее подтверждал [5] Iijima именно успехи в исследовании фуллеренов привели его к детальному исследованию углеродной сажи, содержавшей нанотрубки и полученной при испарении углеродного электрода электродуговым методом [3]. За прошедшие с момента этого исследования 25 лет было опубликовано более 65 тысяч статей, посвященных изучению свойств УНТ и материалов на их основе. В среднем это более 7 публикаций в сутки, что характеризует УНТ как один из наиболее популярных объектов для исследования за последнюю четверть века. Подобная реакция научного сообщества обусловлена уникальными механическими, электрофизическими и структурными свойствами УНТ [6, 7, 8], в силу чего нанотрубки были признаны перспективными для использования в различных областях науки и техники таких как наноэлектроника, энергетика, машиностроение, катализ, аэрокосмическая, медицинская и строительные промышленности [9, 10]. При этом постоянно наблюдается расширение круга перспективных приложений, в которых используются УНТ. Наиболее перспективными областями применения УНТ являются:

* Высокопрочные композитные полимерные материалы, армированные УНТ, в том числе на основе различных волокон (углеродного, базальтового и стекловолокна) и эпоксидных смол
* Токопроводящие полимеры и полимерные композиты высокой прочности
* Компоненты высокопрочных углерод-углеродных композитов для ракетной и аэрокосмической отраслей
* Высокопрочные армированные резины
* Компоненты высокопрочных и трещинноустойчивых композитных материалов на основе металлов, керамик и бетонов
* Композитные материалы катодов и анодов литиевых батарей высокой емкости, а также армирующие добавки к электродам свинцовых аккумуляторов
* Компоненты суперконденсаторов и топливных элементов

6

* Компоненты систем, отражающих и поглощающих электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн
* Краски, обеспечивающие повышенную твердость, эластичность и пожароустойчивость покрытий
* Смазочные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

За последние 25 лет были развиты несколько способов синтеза УНТ [11, 12, 13, 14]. Среди них, можно выделить высокотемпературные процессы, которые основаны на предварительном испарении смеси углерода и катализатора роста нанотрубок (электродуговое и лазерное испарение углерода) и позволяют получать ограниченные объемы (до нескольких тонн в год) высокоструктурированных мало- или однослойных УНТ (ОУНТ) [15]. Ко второй группе можно отнести процессы, которые могут протекать при умеренных температурах (до 900 °С) и, как правило, основаны на методе химического осаждения из газовой фазы на поверхности катализатора (CCVD) [16]. В зависимости от условий с помощью данных процессов можно получать как однослойные, так и многослойные УНТ (МУНТ). Именно успешное развитие CCVD процессов в приложении к реакторам с псевдоожиженным слоем позволило наиболее успешно масштабировать процесс получения МУНТ. Мировые промышленные мощности составляют более 4 000 тонн МУНТ в год, а объем рынка их реализации оценивается более чем в 500 млн $. Поскольку содержание УНТ в композиционных материалах, которые являются одним из основных «потребителей» нанотрубок, обычно не превышает 1-2 вес %, это соответствует производству продуктов, модифицированных УНТ, на уровне нескольких сотен тысяч тонн в год. Средняя цена МУНТ за последние 10 лет снизилась практически на два порядка и составляет не менее 30 $ за кг продукта, в то время как для однослойных углеродных нанотрубок она не менее 7 000 $ за кг [(Рисунок 1)](#bookmark2). Снижение цены, вызванное увеличением производственных мощностей, позволило реализовать ряд перспективных приложений МУНТ в промышленном или полупромышленном масштабе, например, производство спортивного инвентаря в виде легковесных полимерных композитов с высокой прочностью, полимерных токопроводящих топливопроводов, корпусов плавательных средств, элементов авионики, производства компонентов ветрогенераторов, высокопрочных сплавов на основе алюминия, лаков, красок и смазок [17]. Созданы успешно работающие прототипы топливных элементов и суперконденсаторов на основе МУНТ с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Согласно [18] более 180 компаний производят углеродные наноматериалы, к которым помимо УНТ также относятся углеродные нановолокна, фуллерены, графены, наноалмазы. Основными производителями УНТ являются компании Arkema (Франция), NanoCyl (Бельгия), Showa Denko (Япония), CNano (США-Китай),

7

CheapTubes, NanoLab, Graphene Lab (все США), Shenzhen Nanotech (Китай) и др. [19]. Необходимо отметить, что ассортимент предлагаемых на рынке МУНТ постоянно растет. В настоящий момент можно не только выбрать партию нанотрубок с заданными средним диаметром и длиной или ориентированные массивы МУНТ, но и чернила и суперконцетраты композитов (мастербатчи) на их основе [20]. Доля РФ на мировом рынке нанотрубок составляет менее 1%, а основными производителями являются ООО «НаноТехЦентр», НИИ «Центр нанотехнологий», ИК СО РАН, НПО «ГраНат». Компанией OCSiAl (Новосибирск) запатентовано новое поколение плазмохимических реакторов, позволяющих получать до 10 тонн ОУНТ в год, что делает её одним из мировых лидеров в данном сегменте рынка [21]. В Институте Катализа СО РАН разработаны методы высокопроизводительного синтеза многослойных УНТ высокой чистоты с контролируемым диаметром. Успешно запущен пилотный полупромышленный реактор CVD с псевдоожиженным слоем мощностью до 3 тонн МУНТ в год.

Эффективность использования УНТ в каждом из приложений зависит от наличия определенного набора свойств отдельных нанотрубок [(Рисунок 2)](#bookmark3), которые в свою очередь зависят от структуры и количества графеноподобных стенок МУНТ, степени их дефектности. Следует отметить, что большая часть характеристик нанотрубок «закладывается» в процессе синтеза, при этом основные свойства (распределение нанотрубок по диаметру, дефектность графеноподобных стенок и их количество, вторичная структура и морфология) определяются природой катализатора и способом его активации. Поэтому детальное понимание процессов, происходящих во время каталитического синтеза МУНТ, является актуальной научной задачей. *In situ* и *operando* физико-химические методы, бурно развивающиеся в последние 10 лет, являются наиболее информативными для этих целей. Их использование может позволить непосредственно исследовать процесс роста МУНТ в ходе каталитической реакции.

**Целью настоящей диссертации** целью настоящей диссертации являлось исследование процессов, происходящих при формировании и стационарной работе активного компонента сплавных биметаллических катализаторов роста МУНТ, и установление взаимосвязей этих процессов со структурой индивидуальных нанотрубок.

Для достижения поставленной цели предполагалось решение следующих **задач**:

1. Установление фазового и химического состава активных компонентов Fe, Со, Fe-Co и Со-Мп катализаторов роста МУНТ с помощью комплекса физико-химических методов непосредственно в условиях синтеза нанотрубок

8

1. Исследование влияния химического состава и способа активации катализатора на свойства активного компонента
2. Установление взаимосвязи между составом активного компонента и дефектностью МУНТ
3. Исследование кинетических особенностей реакций, протекающих при синтезе МУНТ
4. Исследование процессов взаимодействия реакционной среды с поверхностью углеродных нанотрубок.

**Содержание работы**

**В первой главе** диссертации, состоящей из 8 разделов, представлен литературный обзор. Рассматриваются структура нанотрубок, методы её исследования, а также свойства УНТ (раздел 1). В разделе 2 приведён обзор основных подходов к синтезу МУНТ. Представлен сравнительный анализ существующих методик и обоснование перспективности метода химического осаждения из газовой фазы на поверхности катализатора (CCVD) в приложении к реакторам с псевдоожиженным слоем, которые являются наиболее перспективным подходом для промышленного получения МУНТ. Краткий исторический обзор и современные представления о механизме роста нанотрубок, а также основные противоречия и нерешенные в этой области вопросы рассмотрены в третьем разделе литературного обзора. Раздел 4 посвящен исследованию формирования активного компонента катализатора роста МУНТ. На основании данных, представленных в литературе, показана эффективность in situ методов при исследовании активации катализатора. Анализ литературных данных о катализаторах синтеза МУНТ, подходах к их дизайну и требованиях, обеспечивающих высокую производительность процесса, представлен в пятом разделе первой главы. Результаты приведенного анализа позволяют обосновать необходимость использования многокомпонентных катализаторов роста МУНТ. Раздел 6 содержит обзор кинетических данных о скорости роста МУНТ. Проведен обзор существующих кинетических моделей, выявлены их основные недостатки и противоречия. Влияние состава газовой среды на протекание роста МУНТ рассмотрено в 7 разделе литературного обзора. Основные выводы из литературного обзора, которые обосновывают постановку целей диссертации, представлены в разделе 8.

**В главе 2** представлено описание методической части работы, подробно

охарактеризованы исследуемые в работе катализаторы, методики их получения,

экспериментальные установки, физико-химические методы исследования, а также их
возможности и ограничения.

9

**Третья глава** диссертации содержит исследование кинетических особенностей протекания процесса синтеза МУНТ. В первом разделе приведены результаты исследования формальной кинетики роста МУНТ и влияния состава газовой фазы на процесс. Выделены основные химические реакции, протекающие в ходе протекания активации и работы катализатора синтеза МУНТ, стадии его стационарной работы и дезактивации. На основании получены данных совместно с институтом тепло- и массобмена НАН Беларуси был развита нестационарная модель роста нанотрубок в приложении к реакторам с псевдоожиженным слоем. С помощью независимых исследований методами РФА и ПЭМ было показано, что диаметр получаемых МУНТ определяется скоростью спекания активного компонента, а не скоростью его насыщения углеродом. Раздел 2 посвящен изучению взаимодействия поверхности нанотрубки с реакционной средой в ходе CCVD процесса. Было показано, что этилен в условиях роста МУНТ в качестве побочного процесса некаталитически разлагается с образованием латеральных отложений углерода (ЛОУ). Обнаружены зависимости скорости реакции пиролиза этилена на поверхности нанотрубки от температуры, парциального давления этилена и площади доступной поверхности нанотрубки. На основании кинетических данных было сделано предположение о том, что скорость-лимитирующая стадия процесса протекает на поверхности нанотрубки и представляет собой взаимодействие двух молекул этилена, которые образуют этильный и винильный радикалы. Выдвинуто предположение о возможности использования данного процесса в качестве мягкого и относительно экологичного процесса газофазной функционализации МУНТ. Показано, что данный процесс является побочным для каталитического разложения этилена и доля ЛОУ на поверхности МУНТ при используемых условиях (670°С, Аг/СгЩ 1:1) не превышает нескольких процентов.

**Четвертая глава** посвящена изучению активации Fe-Co и Со-Mn катализаторов синтеза МУНТ. Первый раздел четвертой главы содержит результаты исследования процессов, протекающих в ходе активации катализатора синтеза МУНТ. Рассмотрена динамика изменения фазового состава в ходе протекания активации катализатора. Показано влияние организации активации процесса на динамику изменения фазового состава катализатора. Выделены процессы спекания металлических частиц и их восстановления. Впервые с помощью трех независимых методов обнаружена промежуточная фаза, обогащенная кобальтом, которая формируется при восстановлении Fe-Co катализаторов. Во втором разделе представлены результаты исследования влияния состава активного компонента на протекание процесса роста МУНТ. Выявлены причины более низкой активности однокомпонентных катализаторов Fe и Со по сравнению со сплавными. Показано, что,

10

несмотря на практически гомогенное распределение ионов Fe и Со, образуется широкий набор сплавных частиц с разным соотношением компонентов. Кинетические особенности протекания активации были изучены в третьем разделе четвертой главы. Было обнаружено, что для реакции восстановления активных металлов порядок реакции по этилену составляет 0.5. С помощью независимых исследований методами РФА и ПЭМ было обнаружено, что диаметр получаемых МУНТ определяется скоростью спекания активного компонента, а не скоростью его насыщения углеродом. В разделе 4 рассмотрены вопросы структуры и строения активного компонента МУНТ. Показано, что активный компонент катализатора синтеза МУНТ представляет собой сплавные частицы, имеющие как минимум кристаллическое ядро. При этом самые дисперсные частицы могут находиться в рентгеноаморфном или жидкоподобном состоянии. Показано, что состав активного компонента Fe-Co катализаторов близок к стехиометрическому значению, заложенному при синтезе катализатора (2:1).

В заключении дана краткая характеристика работы, приведены основные направления её возможного развития.

**Научная новизна**

В диссертации проведено комплексное исследование активации и работы катализаторов синтеза МУНТ на основе Fe, Со и Мп с помощью широкого набора физико-химических методов *(in situ* РФА, *in situ* РФЭС, твердотельный ЯМР в собственном поле ядер 59Со, ПЭМ, КР спектроскопия). В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

* Показано, что активные частицы катализатора имеют сплавную структуру и, как минимум, кристаллическое ядро.
* Обнаружено, что восстановление из смешанных шпинелеподобных оксидов на основе Fe и Со протекает с образованием промежуточных металлических частиц, обогащенных кобальтом или полностью состоящих из него. Выдвинуто предположение о промотирующей роли этих частиц в ходе дальнейшего восстановления активных металлов.
* Показано, что скорость спекания металлических частиц в ходе активации катализатора определяет диаметр будущих нанотрубок.
* Впервые детально исследован побочный процесс взаимодействия поверхности МУНТ и реакционной среды в ходе каталитического синтеза нанотрубок. Показано, что это взаимодействие приводит к разложению этилена на поверхности нанотрубки с образованием латеральных углеродных отложений. Эти хлопьевидные образования

11

значительным образом влияют такие на свойства МУНТ, как дефектность поверхности, электропроводность, наблюдаемая плотность материала, температура воспламенения. Поэтому подобный процесс может рассматриваться как мягкий газофазный способ функционализации поверхности МУНТ.

* На основании исследования формальной кинетики роста нанотрубок построена модель синтеза МУНТ в реакторе с псевдоожиженным слоем, позволяющая оптимизировать его работу в непрерывном режиме с периодическим отбором продукта.
* Впервые, с помощью комплекса физико-химических методов показано, что дефектность структуры МУНТ зависит от состава активного компонента катализатора.

**Практическая значимость работы:**

Настоящая работа является частью большого исследования по созданию масштабируемой технологии высокопроизводительного синтеза МУНТ с контролируемыми свойствами для дальнейшего целенаправленного использования в заданных приложениях. Данные, полученные для модельных систем, будут использованы при оптимизации используемых и дизайне новых катализаторов синтеза МУНТ. Информация о механизме и кинетических закономерностях роста МУНТ используется для вариации свойств нанотрубок в ходе их синтеза, а также для оптимизации процесса синтеза МУНТ в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора. Разработанный метод нанесения латеральных углеродных отложений на поверхность нанотрубки используется как способ функционализации МУНТ, в частности, для увеличения дефектности поверхности при сохранении механических свойств, изменения их электропроводности. МУНТ с контролируемыми свойствами используются для создания опытных образцов композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, в качестве компонентов топливных элементов и суперконденсаторов, носителей биологических материалов.

**Положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальные данные, полученные с использованием комплекса физико-химических методов *(in situ* РФА, *in situ* РФЭС, *ex situ* твердотельный ЯМР в собственном поле ядер 59Со, ПЭМ высокого разрешения, газовая хроматография), характеризующие процессы, протекающие в ходе активации катализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУТ) на основе Fe, Со, и Мп
2. Кинетические данные о протекании процессов восстановления оксидных форм катализатора, разложении этилена и росте МУНТ, позволяющие судить об активации, стационарной работы и дезактивации катализатора роста МУНТ в этилене, на

12

основании которых была построена нестационарная модель каталитического синтеза нанотрубок в псевдоожиженном слое

1. Результаты исследования состава и строения активного компонента исследованных бикомпонентных катализаторов синтеза МУНТ, которые были получены непосредственно в условиях реакции
2. Заключение о процессах восстановления активного компонента, спекания и насыщения его частиц углеродом, а также зародышеобразовании МУНТ, которые протекают в ходе активации катализатора синтеза МУНТ и их влиянии на свойства конечного продукта
3. Результаты исследования взаимодействия МУНТ с этиленом, которое приводит к образованию латеральных углеродных отложений, в условиях аналогичных каталитическому синтезу нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы
4. Вывод о взаимосвязи состава и размера частиц активного компонента с дефектностью структуры МУНТ, а также о создании латеральных углеродных отложений, как о способе увеличения дефектности поверхности нанотрубки.

**Личный вклад соискателя**

Автор диссертации принимал непосредственное участие в постановке задач, решаемых в рамках представляемой работы, усовершенствовал лабораторный реактор синтеза МУНТ, самостоятельно проводил эксперименты и обрабатывал результаты кинетических и *in situ* РФА исследований, принимал участие в интерпретации полученных физико-химическими методами исследования данных, участвовал в подготовке докладов для научных конференций и публикаций в рецензируемых изданиях. **Публикации**

По теме диссертации опубликованы 4 работы в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, а также 13 тезисов докладов конференций и семинаров.



**10"\* 10' 10' 103**

Capacity for CNT production (t/a)

Рисунок 1. Карта «цена - производственные мощности» для различных УНТ (2013 год) [22].

Заключение

Использование совокупности физико-химических методов и кинетических исследований позволило установить, что активация оксидных предшественников катализаторов синтеза МУНТ является сложным, многостадийным процессом, в ходе которого происходит восстановление активного компонента, его спекание с одновременным насыщением образующихся металлических частиц углеродом, который концентрируется на их поверхности. Отложение МУНТ на спекающихся металлических частицах начинается после достижения ими определенного уровня пересыщения углеродом, обеспечивающего формирование критических зародышей углерода с размерами, сопоставимыми с диаметром металлической частицы. Отмеченная совокупность процессов является причиной наблюдающегося для подобных катализаторов индукционного периода, составляющего в исследованных реакционных условиях -40 секунд. Установлено, что структура активного компонента зависит от состава катализатора, при этом использование бикомпонентных Fe-Со систем позволяет избежать ряда недостатков, присущих монометаллическим системам, и, как следствие, значительно повысить производительность синтеза МУНТ по сравнению с монокомпонентными катализаторами. Впервые обнаружено раздельное восстановление металлов биметаллических катализаторов, полученных методом Пекини, в условиях роста МУНТ. При этом Со, восстанавливающийся быстрее, облегчает дальнейшее восстановление соединений Fe, возможно, за счет явления спилловера водорода. Исследования фазового состава активного компонента показало, что активный компонент катализатора в условиях синтеза МУНТ при достижении определенного размера частиц может переходить в рентгеноаморфное состояние. Также установлено, что размерный эффект может значительно влиять на производительность катализатора. При этом состав и структура активного компонента влияют на дефектность графеновых стенок МУНТ посредством изменения размера характерных кристаллитов, формирующих мозаичную структуру нанотрубки. Целесообразным является проведение в будущем дополнительных исследований с целью установления оптимального состава активного компонента, позволяющего получать МУНТ с наименее дефектной структурой. Также планируется дальнейшая оптимизация физико-химической модели, управляющей реактором синтеза МУНТ в псевдоожижженом слое. Данное исследование является частью большой работы по разработке высокопроизводительного синтеза МУНТ с контролируемыми свойствами в реакторах с псевдоожиженным слоем, а также материалов на основе нанотрубок, которая проводится в ГСПС ИК СО РАН [253, 254, 255], в сотрудничестве как с другими подразделениями, так и сторонними научными организациями. Понимание закономерностей формирования активного компонента катализатора является и влияния параметров проведения процесса на свойства нанотрубок является ключом к разработке высокопроизводительных процессов получения МУНТ с контролируемыми характеристиками, а также материалов на их основе.

133

Основные выводы и результаты работы

1. В ходе сравнительного исследования катализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на основе Fe, Со и Мп установлено, что активным компонентом металлических катализаторов являются: в случае Fe-содержащих катализаторов -карбидные фазы железа; кобальтовых катализаторов - кристаллические частицы Со с ГЦК решеткой; Fe-Co катализаторов -кристаллические частицы сплава Fe и Со, обладающие в зависимости от содержания кобальта объемноцентрированной кубической или гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой; Со-Мп катализаторов - кристаллические частицы сплава на основе кобальта с марганцем ГЦК кубической решеткой.
2. Показано, что введение более 30 ат. % кобальта в состав активного компонента на основе железа позволяет избежать образования стабильных карбидов. Стабилизация Fe-Co сплава, в свою очередь, позволяет значительно увеличить активность катализатора за счет более высокого коэффициента диффузии углерода, характерного для этих сплавов.
3. Показано, что в ходе активации катализатора этиленом протекают такие процессы, как восстановление оксидных форм активных металлов, спекание их частиц, сопровождаемое насыщением металлических частиц углеродом, которые, в конечном счете, приводят к зародышеобразованию МУНТ. При этом впервые обнаружен ступенчатый механизм восстановления бикомпонентных оксидных Fe-Co катализаторов синтеза МУНТ. Показано образование промежуточных частиц чистого кобальта, которые способствуют повышению скорости восстановления железа, а затем входят в состав Fe-Co сплава.
4. Впервые показано, что в ходе активации оксидных катализаторов синтеза МУНТ укрупнение частиц активного компонента, протекающее по механизму спекания, определяет средний диаметр будущих нанотрубок. Установлено, что в зависимости от размера частиц активный компонент в условиях реакции может находиться как в кристаллическом, так и рентгеноаморфном состоянии (для крупных и мелких частиц, соответственно).
5. Получены кинетические данные о протекании процессов восстановления оксидных форм катализаторов, разложении этилена и росте МУНТ, позволяющие судить об активации, стационарной работе и дезактивации катализатора роста МУНТ в этилене. Эти данные явились основой для разработки нестационарной модели каталитического синтеза нанотрубок в псевдоожиженном слое (совместно с сотрудниками Института

134

тепло и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси). Модель учитывает индукционный период активации катализатора в реакторе, его дезактивацию в течение синтеза, изменение высоты слоя и массоперенос компонентов газовой фазы. Показана возможность расчета эффективности различных режимов периодической выгрузки продукта и загрузки катализатора в реактор, что, в конечном счете, дает возможность определения оптимальных управляющих параметров циклических режимов работы реактора.

1. С использованием метода *in situ* РФ А на синхротронном излучении установлено, что в ходе активации катализаторов синтеза МУНТ с размером частиц менее 20 нм не происходит объемного насыщения активных частиц углеродом, который, вероятно, располагается на их поверхности и/или в приповерхностных слоях.
2. Впервые, посредством систематического исследования показано, что непосредственно в ходе синтеза МУНТ углеродсодержащий предшественник взаимодействует с поверхностью образующейся нанотрубки, что приводит к образованию латеральных углеродных отложений, имеющих хлопьевидную структуру и представляющих собой крупные полиароматические углеводородные образования. Обнаружено, что латеральные отложения увеличивают дефектность поверхности МУНТ и в значительной степени изменяют их свойства. Предложен механизм формирования латеральных углеродных отложений на поверхности МУНТ, включающий в себя взаимодействие двух молекул этилена на поверхности нанотрубки, с последующим образованием радикальных частиц.
3. Впервые при сравнительном охарактеризований МУНТ различных диаметров, полученных с использованием двух типов катализаторов на основе Fe-Co и Со-Мп, обнаружено, что размер частиц и химический состав катализатора влияют на концентрацию топологических и структурных дефектов МУНТ.