ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

J

і Ч

/Ж МІ-

Елумеева Карина Владимировна

Каталитическое получение многослойных углеродных нанотрубок с регулируемыми свойствами

02.00.15. - Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук Кузнецов Владимир Львович

Новосибирск - 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 10

1.1 Структура, способы получения и области применения МУНТ 10

1.1.1 Структура, свойства и области применения МУНТ 10

1.1.2 Способы получения МУНТ. Преимущества метода CCVD 12

1.2 Механизмы роста углеродных нанотрубок на металлической поверхности и факторы, определяющие каталитическую активность различных систем в процессе CCVD 16

1.2.1 Роль катализатора в процессе роста УНТ 16

1.2.2 Развитие теорий о состоянии частицы катализатора и диффузии углерода в процессе роста нанотрубки 17

1.2.3 Механизмы зародышеобразования и роста углеродных нанотрубок 20

1.2.4 Активность металлов в процессе синтеза углеродных нанотрубок 22

1.2.5 Влияние типа используемого носителя 25

1.2.6 Влияние способа активации катализаторов 27

1.3 Методы приготовления катализаторов синтеза МУНТ 30

1.3.1 Золь-гель метод 31

1.3.2 Пропитка носителей растворами предшественников активного компонента 32

1.3.3 Соосаждение гидроксидов металлов носителей и активного компонента 32

1.3.4 Термораспространяющийся синтез оксидных систем 33

1.3.5 Напыление металлического активного компонента на твердые подложки 35

1.4 Влияние постобработки на чистоту и свойства МУНТ, полученных методом CCVD 38

1.5 Выводы из литературного обзора 41

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 44

2.1 Методика приготовления катализаторов для синтеза многослойных углеродных нанотрубок 44

2.2 Реактивы, используемые в работе для приготовления катализаторов и МУНТ 45

2.3 Получение многослойных углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этилена 45

2.4 Кислотная очистка МУНТ от примесей катализатора 46

2.5 Высокотемпературная обработка образцов МУНТ 46

2.6 Физико-химические методы исследования образцов катализаторов и

МУНТ 47

ГЛАВА 3. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА МУНТ: ФОРМИРОВАНИЕ, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ РОСТА МУНТ, МОРФОЛОГИЯ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ 53

3.1 Формирование высокодисперсных оксидных каталитических систем методом полимеризованных комплексных предшественников 53

3.1.1 Формирование трехмерной полимерной матрицы на начальных стадиях приготовления катализаторов 54

3.1.2 Формирование оксидных систем в процессе выжигания органической матрицы 56

3.1.3 Исследования морфологии катализаторов методом СЭМ 60

3.1.4 Исследование структуры и химического состава катализаторов методами ПЭМ и ЭДС 62

3.1.5 Исследование фазового состава катализаторов методом РФА 68

3.1.6 Исследование фазового состава катализаторов методом ДСР 71

3.2 Синтез МУНТ на многокомпонентных Fe-Co системах различного состава 76

3.2.1 Изменение выходов МУНТ при варьировании времени реакции, концентрации этилена и температуры реакции 76

3.2.2 Влияние соотношения металлов активного компонента катализаторов синтеза МУНТ на основе АЬОз на их активность 79

3.2.3 Варьирование концентрации активного компонента в катализаторах синтеза МУНТ на основе AI2O3, MgO, СаСОз 81

3.3 Микроструктура и морфология МУНТ, полученных с использованием каталитических систем различного состава 82

3.3.1 Исследование морфологии МУНТ методом СЭМ 83

3.3.2 Исследование микроструктуры МУНТ методом ПЭМ 85

3.4 Заключение к Главе 3 88

ГЛАВА 4. ЕХ-SITU И IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ РОСТА

МУНТ 91

4.1 Ex-situ и in-situ исследования формирования активного компонента катализаторов в реакции синтеза МУНТ методом РФА 91

4.2 Исследования изменения электронного состояния металлов активного компонента в процессе синтеза МУНТ методом РФЭС 95

4.3 Анализ состава частиц катализатора внутри каналов МУНТ методом ПЭМ и ЭДС 98

4.4 Механизм формирования сплавных металлических частиц и углеродного зародыша в реакционной среде. Дезактивация металлических частиц 104

4.5 Причины высокой каталитической активности сплавных частиц 109

4.6 Заключение к Г лаве 4 111

ГЛАВА5. ИСЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОСТОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУНТ 113

5.1 Исследование изменения состава примесей МУНТ 113

5.2 Измерение удельной поверхности образцов МУНТ 116

5.3 Исследование микроструктурных изменений МУНТ после высокотемпературного прогрева 117

5.3.1 ПЭМ исследование реорганизации микроструктуры МУНТ 117

5.3.2 Изменения упорядоченности микроструктуры МУНТ согласно данным спектроскопии КР 122

5.3.3 Определение межплоскостного расстояния и ОКР исходных и прогретых образцов МУНТ методом РФ А 124

5.4 Механизм удаления дефектов и изменения микроструктуры МУНТ при термической обработке 127

5.5 Исследование воздействия высокотемпературного прогрева на физико¬химические свойства МУНТ 128

5.5.1 Исследование устойчивости МУНТ к окислению 128

5.5.2 Изменение устойчивости МУНТ к электрокоррозии 130

5.5.3 Исследование механических свойств МУНТ методом ACM 131

5.5.4 Исследование электрофизических свойств МУНТ 142

5.6 Заключение к Главе 5 145

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 147

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 150

ОСНОВНЫЕРЕЗУЛЬТАТЫИВЫВОДЫ

 Методом полимеризованныхкомплексныхпредшественниковПекини

синтезированысистемныенаборымодельныхмногокомпонентныхкатализаторовсинтезаМУНТсварьируемымсоотношениемметалловактивногокомпонентаиСораспределенныхвматрицетрехтиповносителейСаСОзсодержаниеактивныхметалловвесидетальноизученызакономерностиихформированиякомплексомфизикохимическихметодовПоказанавозможностьполучениявысокодисперсныхитермостабильныхкатализаторовразмерчастицкоторыхзависитоттипаиспользуемогоносителяАЬнмнмСаСОзнм

 Показано чтоисходныемодельныекатализаторысинтезаМУНТ

представляютсобойсложнуюсмесьвысокодисперсныхоксидныхфазвтомчислесоединенийшпинельноготипаМПМШвсоставкоторыхмогутодновременновходитькаккатионыметалловактивногокомпонентатакикатионыметалловносителей

 МетодамиПЭМЭДСРФЭСиРФАисследованоформированиечастицактивногокомпонентакатализатороввпроцессеростаМУНТПоказаночтосформированныечастицыпредставляютсобойсплавприэтомсплавныечастицысохраняюткристаллическуюструктурувпроцессеростаМУНТОпределенсоставсплавныхчастицприкоторомнаблюдаетсянаиболееинтенсивныйростМУНТ

 Выявлены факторыопределяющиеактивностьиселективностьполученных

модельныхкатализаторовсинтезаМУНТУстановленочтонаиболееактивныекатализаторысинтезаМУНТсодержатвесметалловактивногокомпонентаПоказанавозможностьполученияМУНТсопределеннымиструктурнымихарактеристикамидиаметрчислослоевузкимраспределениемподиаметрамиотносительнонизкойстепеньюдефектностипутемиспользованиякатализаторовсварьируемымсоставомносителяиоднимтипомактивногокомпонента

 Разработан высокоэффективныйметодочисткиМУНТотпримесейпосторонних

элементовдонесколькихбазирующийсянаихвысокотемпературнойпостобработкепри°Свтокевысокочистогоаргона

 УстановленочтопрогревМУНТвышетемпературыДебаяграфитаприводитксущественномуупорядочениюихмикроструктурызасчетотжигадефектовзамыканиюразорванныхслоевсопровождающихсяувеличениеммежплоскостныхрасстояниймеждуслоямитрубокОбнаруженыдругиемикроструктурныеизмененияМУНТпослепрогреватакихкакзамыканиеконцовпоявлениеизломовтрубчатойструктурыформированиеупорядоченныхвнутреннихперегородокрасслоениестенок

 Показаночтовысокотемпературныйпрогревсопровождающийсяпонижением

дефектностимикроструктурыМУНТприводиткизменениюихфизикохимическихсвойств повышениюхимическойстабильностиповышению

устойчивостикокислениюнавоздухеикэлектрокоррозииизменениюэлектрофизическихсвойствтемпературнойзависимостипроводимостиимагнетопроводимостисприближениемксвойствамВОПГулучшениюмеханическихсвойствувеличениезначениямодуляупругостидляиндивидуальныхМУНТдораз