

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.В. Блинов, А.Г. Ткачев, А.В. Рухов

*Кафедра «Техника и технологии машиностроительных производств»,  
ГОУ ВПО «ТГТУ»*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** кинетика процесса синтеза; углеродные наноструктурные материалы.

**Аннотация:** Выявлены основные закономерности процесса пиролиза пропан-бутановой смеси на Ni/MgO катализаторе с целью получения углеродных наноструктурных материалов. Более детально изучена кинетика процесса синтеза углеродных наноструктурных материалов. Получены данные о протекании отдельных стадий каталитического пиролиза углеводородов.

---

### Введение

Исследования последнего времени в области применения углеродных наноматериалов (УНМ) показали, что они обладают рядом уникальных свойств: большой прочностью в сочетании с высокими значениями упругой деформации; хорошей электропроводностью и адсорбционными свойствами; способностью к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов.

Эти материалы могут успешно использоваться в качестве наполнителей конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, высокоэффективных адсорбентов, газораспределительных слоев топливных элементов и т.д.

С учетом возможных значительных объемов потребления становится актуальным производство УНМ в промышленных масштабах.

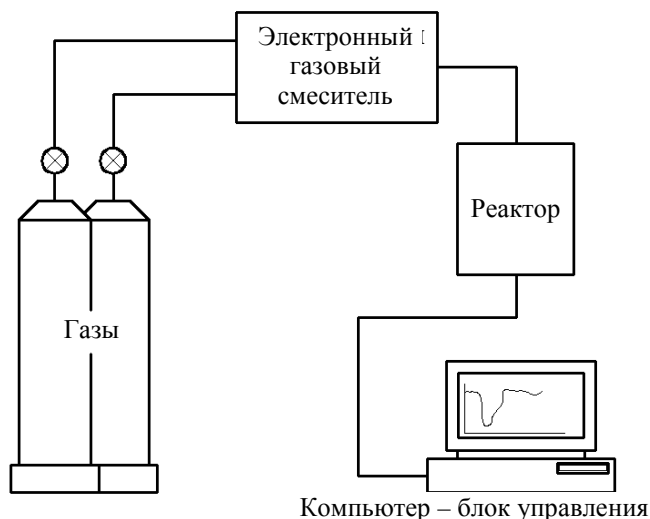
При проектировании оборудования необходимо знание кинетики происходящих процессов, что позволит спроектировать реактор, отвечающий всем требованиям протекающих в нем процессов.

### Методика проведения эксперимента

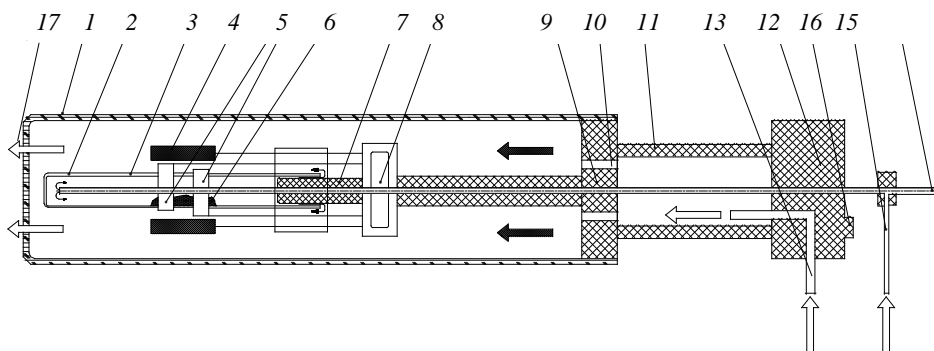
Для изучения кинетики процесса образования УНМ была спроектирована и изготовлена оригинальная установка [1], схема которой показана на рис. 1.

Установка позволяет изменять условия пиролиза, наблюдать за изменением реакционной массы в ячейке реактора и выводить информацию на монитор компьютера в режиме реального времени.

На рис. 2 показана конструкция лабораторного реактора. Эксперименты проводились следующим образом: в кювету 2 насыпали тонким слоем (0,1...0,2 мм) Ni/MgO катализатор 6 в количестве 5 мг, после чего кювету помещали в реактор,



**Рис. 1. Схема установки для определения кинетики процесса образования УНТ**



**Рис. 2. Реактор для исследования процесса получения волоконистых углеродных структур**

закрепляли на крышке 7 и закрывали корпусом 1 (кварцевое стекло с отражателем). Через патрубок 14 и трубопровод 3 в кювету 2 подавали инертный газ (аргон) для предварительной продувки (50 мл/мин) и включали нагреватель 4. После достижения температуры синтеза ( $620 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в кювету подавали пропан-бутановую смесь газов (60 мл/мин). Для контроля за процессами, происходящими в реакционной зоне, были установлены датчики 5, через разъем 16 соединенные с преобразователем. В основу работы преобразователя положено свойство материалов, находящихся в реакционной зоне, изменять свои электрические характеристики в процессе синтеза.

Фиксируемый детектором параметр  $Z$  – комплексная проводимость, включающий в себя, преимущественно, диэлектрическую проницаемость.

Поступающий газ подвергается каталитическому пиролизу, сопровождаемому образованием УНМ. Отработанный газ выходит через каналы крышки 7 и, отражаясь от керамического фланца 8, удаляется из реактора через отверстие 17. По завершению синтеза производится отключение подачи углеродсодержащих газов и сразу же подается аргон. Таким образом, удается зафиксировать отдельные кинетические стадии синтеза. Подобная конструкция реактора позволяет осуществ-

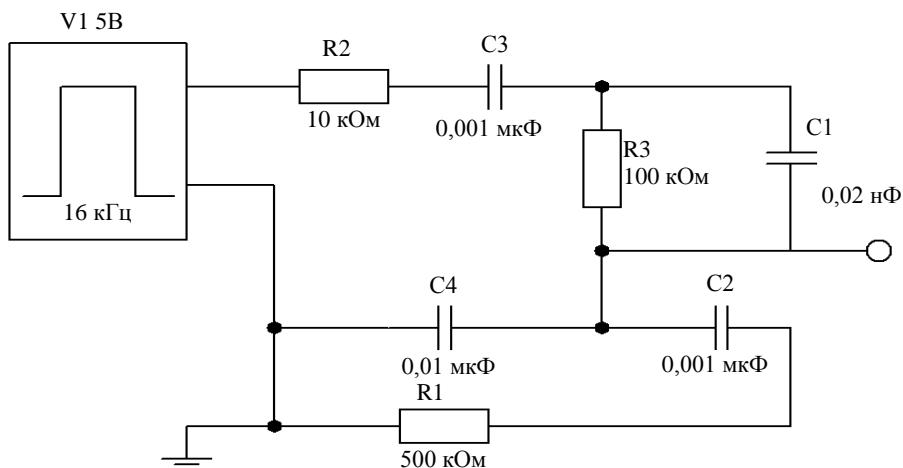


Рис. 3. Электрическая схема прибора

лять визуальное наблюдение за процессом роста наноструктур и упрощает контроль за температурой синтеза оптическими методами пирометрии.

На рис. 3 показана электрическая схема регистрирующего прибора.

### Обсуждение результатов

Результаты проведения достаточно большого количества экспериментов при одних и тех же условиях ( $T = 620 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 50 \text{ мл/мин}$ ,  $Q_{\text{C}_x\text{H}_y} = 60 \text{ мл/мин}$ ) на одинаковом катализаторе позволяют сделать вывод о наличии характерных стадий протекания процессов в экспериментальном реакторе.

Представленная на рис. 4 зависимость  $Z = f(\tau)$  иллюстрирует изменение регистрируемого параметра  $Z$  с момента достижения рабочей температуры в зоне пиролиза I и подачи углеродосодержащей смеси газов II–IV.

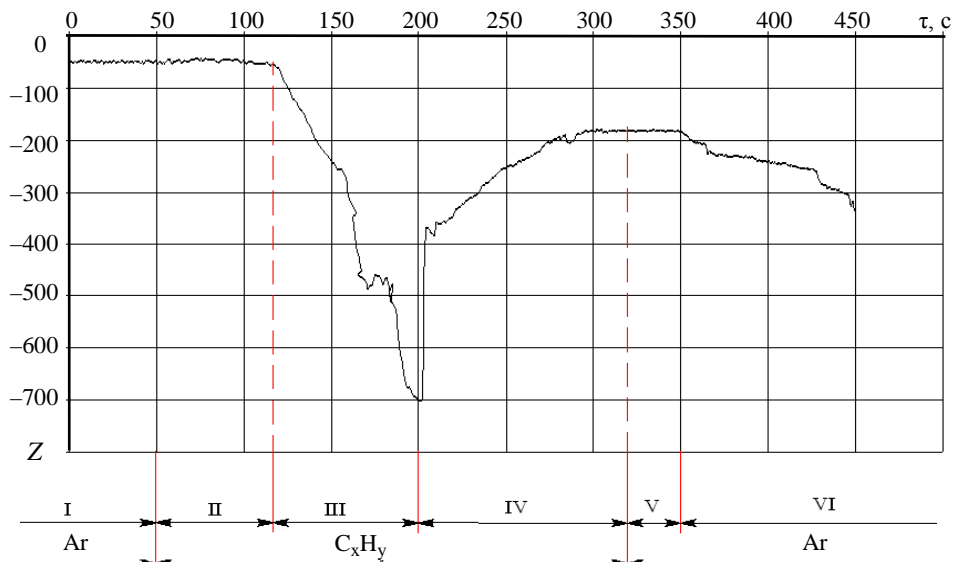
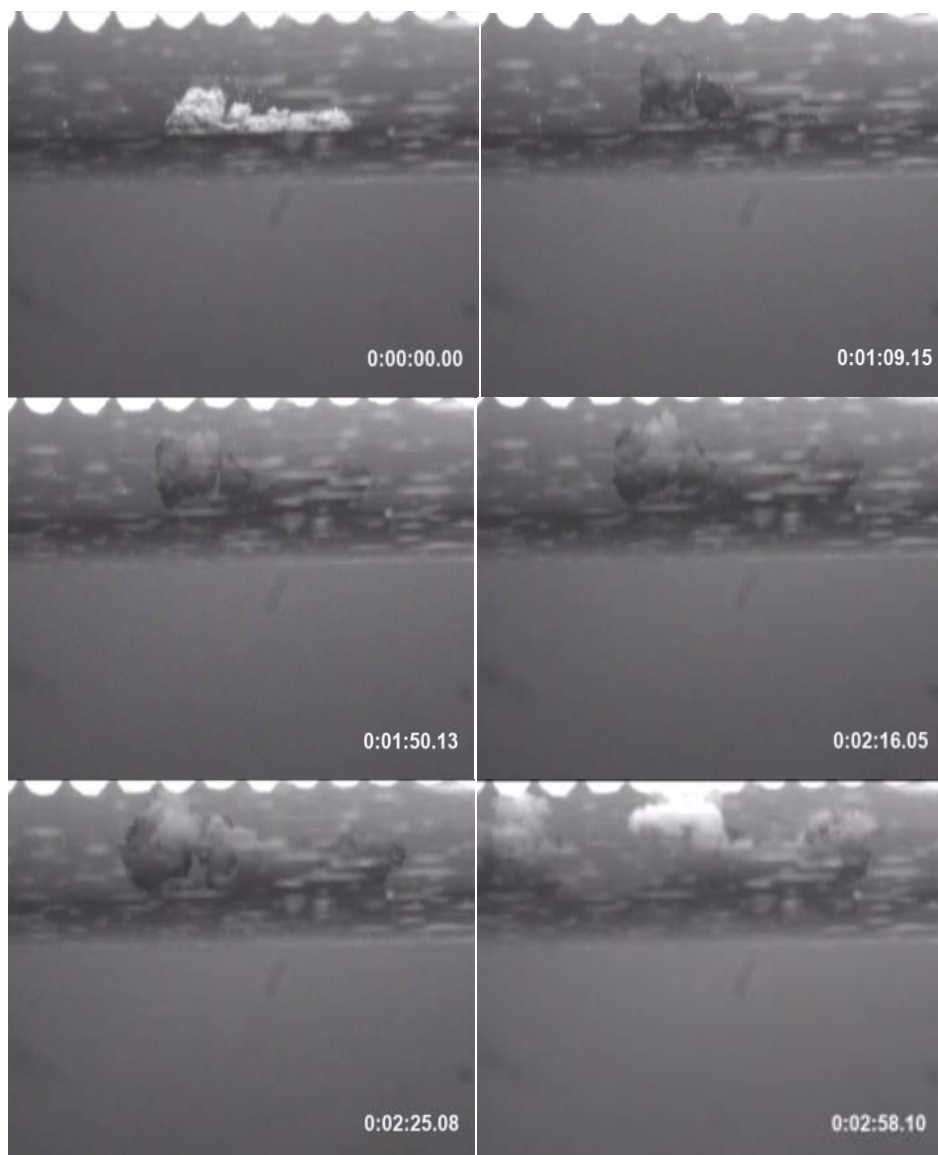


Рис. 4. График изменения  $Z$  в процессе синтеза УНТ

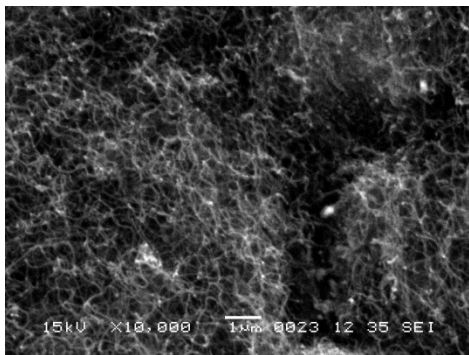


**Рис. 5. Раскадровка видеоизображения образования УНМ**

Участок кривой II ( $\tau \approx 65 \dots 70$  с), в течение которого  $Z$  практически не меняется, соответствует стадии вытеснения инерта, далее (III) следует резкое падение значений  $Z$ , объясняемое изменением свойств катализаторной массы из-за восстановления оксидов Ni до металла ( $\tau \approx 80$  с). Участок IV позиционируется нами как период зарождения и активного роста углеродного наноструктурного материала, наблюдаемого также визуально (рис. 5).

Примерно половина объема синтезируемых УНМ образуется в течение нескольких секунд, далее скорость роста значительно снижается и достигает стабилизации в течение  $\tau \approx 110 \dots 120$  с. После чего в реактор подают Ag, одновременно отключая систему нагревания.

Короткий период V вытеснения  $C_xH_y$  ( $\tau \approx 30$  с), характеризуется постоянством параметра  $Z$ , что, по-видимому, связано с температурными деформациями



**Рис. 6. Микроструктура полученных материалов**

в процессе охлаждения элементов реактора.

Падение  $Z$  в периоде VI связано с изменением свойств материала в процессе охлаждения.

В рамках данного эксперимента было реализовано своевременное прекращение синтеза, в момент завершения роста наноструктур, что позволило не только существенно оптимизировать время процесса, но и получить УНМ с высокими качественными характеристиками. Как следует из данных сканирующей

микроскопии (рис. 6), синтезируемый материал почти полностью состоит из тубулированного наноуглерода с узким диапазоном диаметров (15...20 нм) с минимальным содержанием аморфного углерода (< 3...5 %).

### **Выводы**

В результате проведенных исследований было выявлено, что образование углеродных наноструктурных материалов каталитическим пиролизом углеводородов длится короткий промежуток времени, что позволяет наметить пути дальнейшего совершенствования организации процесса синтеза и создания реакторов с принципиально новым конструктивным оформлением реакционной зоны.

#### *Список литературы*

1. Пат. 67096 Российской Федерации, МПК<sup>7</sup> D01F 9/10. Реактор для исследования процесса получения волокнистых углеродных структур / Ткачев А.Г., Барымов Н.А., Блинов С.В., Рухов А.В. – 2007115113/22 ; заявл. 20.04.07 ; опубл. 10.10.07, Бюл. № 28. –2 с. : ил.
2. Ткачев, А.Г. Разработка технологии и оборудования для промышленного производства наноструктурных углеродных материалов : дис. ... д-ра техн. наук : 05.02.13 : 05.17.08 : защищена 16.05.08 / Алексей Григорьевич Ткачев. – Тамбов, 2008. – 335 с.

---

### **Research into Kinetics of the Process of Carbon Nanostructural Material Synthesis**

**S.V. Blinov, A.G. Tkachev, A.V. Rukov**

*Department "Equipment and Engineering Production", TSTU*

**Key words and phrases:** carbon nanostructural materials; kinetics of synthesis process.

**Abstract:** Basic regularities of the process of pyrolysis of propane-butane mixture on Ni/MgO catalyst aimed at the production of carbon nanostructural materials are identified. The kinetics of the process of carbon nanostructural materials synthesis is studied. The data on some stages of catalyst pyrolysis of carbon are obtained.

## **Untersuchung der Kinetik des Prozesses der Synthese kohlenstofflichen Nanostrukturmaterialien**

**Zusammenfassung:** Es sind die Hauptgesetzmäßigkeiten des Pyrolyseprozesses der Propanbutanmischung auf dem Ni/MgO Katalisator für die Erhaltung der kohlenstofflichen Nanostrukturmaterialien angeführt. Es ist die Kinetik des Prozesses der Synthese von den kohlenstofflichen Nanostrukturmaterialien erlehrt. Es sind die Angaben über das Verfließen der einzelnen Stadien des katalitischen Pyrolyses der Kohlenwasserstoffe erhalten.

---

## **Etude de la cinétique du processus de la synthèse des matériaux carboniques nanostructuraux**

**Résumé:** Sont déduites les principales régularités du processus de pyrolyse du mélange propane – butane sur le cataliseur Ni/MgO dans le but de l'obtention des matériaux carboniques nanostructuraux. Est étudiée plus en détails la cinétique du processus de la synthèse des matériaux carboniques nanostructuraux. Sont recues les données sur l'écoulement de certains stades du pyrolyse des carbons.

---