

УДК 544.723+541.64

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ  
НА ВЫРАЩИВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ**

**А.В. Мележик, М.А. Смыков**

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,  
ГОУ ВПО «ТГТУ»; nanocarbon@rambler.ru*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** катализатор; каталитический пиролиз углеводородов; углеродные нанотрубки.

**Аннотация:** Изучено влияние температуры, состава и скорости расхода газовой среды на выход и параметры углеродных нанотрубок, получаемых методом каталитического пиролиза углеводородов.

---

Каталитический пиролиз углеводородов является перспективным методом получения углеродных нанотрубок (УНТ) [1–4]. В качестве исходных углеводородов применяют метан, этилен, пропилен, ацетилен, ксилол, пропан, бутан, бутadiен, *n*-гексан и другие углеводороды. Процесс образования углеродных наноструктур из углеводородов является сложным и включает множество элементарных превращений, протекающих в газовой фазе на поверхности оксидов металлов, входящих в состав катализатора, в объеме и на поверхности частиц каталитически активных металлов. Предложены несколько гипотез, которые более или менее удовлетворительно объясняют механизм роста углеродных наноструктур (нанотрубок, нановолокон, нанолуковиц).

Однако малоизученным остается вопрос о роли промежуточных молекул и радикалов, которые могут образовываться в газовой фазе при термических или каталитических превращениях молекул исходного углеводорода. Вероятно, в процессе синтеза УНТ только метан непосредственно взаимодействует с катализатором с расщеплением на углерод и водород без образования более тяжелых углеводородов. В работе [5] предполагалось, что метан диссоциирует на катализаторе с образованием промежуточных частиц  $\text{CH}_x$  ( $x < 4$ ), которые затем образуют углерод и водород.

Другие углеводороды, часто применяемые для получения УНТ, при температуре синтеза углеродных нанотрубок (обычно 600...1000 °С) могут претерпевать термические и каталитические превращения с образованием широкого спектра алифатических и ароматических углеводородов, а также неструктурированного углерода за счет термической или каталитической диссоциации и конденсации молекул исходного углеводорода или активных промежуточных частиц. Так, на катализаторах, содержащих оксиды алюминия и молибдена, этилен и ацетилен могут конденсироваться с образованием полиядерных ароматических соединений. Алифатические углеводороды, в частности, пропан, бутан и *n*-гексан при температурах выше 700 °С очень быстро претерпевают серию свободно-радикальных

превращений, в результате которых образуются водород, метан, этилен, пропилен, тяжелые углеводороды. При температуре 800...1000 °С термический крекинг алифатических углеводородов происходит очень быстро, за доли секунды [6, 7].

В работах [8, 9] *n*-гексан применялся в качестве источника углерода для синтеза УНТ при температурах 850 и 1100...1200 °С. Очевидно, что в данных условиях термический крекинг *n*-гексана в газовой фазе может происходить намного быстрее, чем газовая смесь вступит в контакт с катализатором роста УНТ. То же справедливо для пропана, *изо*-бутана и *n*-бутана, которые содержатся в техническом пропан-бутане, применяемом для промышленного синтеза многослойных УНТ [1, 2]. Вполне возможно, что молекулами, непосредственно взаимодействующими с катализаторами роста УНТ, являются этилен и пропилен, которые с хорошим выходом образуются при термическом крекинге алифатических углеводородов.

В работе [10] было предположено, что источником углерода для роста УНТ являются метильные радикалы, образующиеся при термическом разложении кислородсодержащих органических молекул (спиртов, кетонов). В работе [11] была выдвинута гипотеза, что промежуточным веществом для образования УНТ является ароматический полиядерный «свободнорадикальный конденсат», образующийся из углеводородов.

Участие промежуточных газообразных частиц в процессе роста УНТ проявляется в зависимости кинетики роста и свойств полученных УНТ от концентрации и скорости подачи газовых компонентов в реактор.

Целью настоящей работы является изучение влияния технологических режимов, в частности, природы и скорости подачи углеводородов, на свойства получаемых УНТ.

### Методы эксперимента

В качестве катализаторов применялись металлоксидные катализаторы состава (Fe, Co, Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и (Co, Mo)/(MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), полученные методом термического разложения растворов нитратов металлов и молибдата аммония в присутствии лимонной кислоты.

Углеродные нанотрубки выращивались в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе внутренним диаметром 37 мм и длиной 1150 мм. Газы вводились и выводились из реактора через шлифованные кварцевые насадки. Реактор находился в трубчатой печи ПТ-1,2-70 НПП «Теплоприбор». Навески катализатора массой 0,03 г помещались в реактор на полуцилиндрических подложках длиной 240 мм из графитовой фольги «Графлекс». Данный материал удобен для каталитических экспериментов, поскольку химически инертен в используемых средах. Использовали газы: аргон (99,96 %); водород (99,98 %); пропилен (99,95 %); этилен (99,95 %); пропан-бутан технический по ГОСТ 20448–90.

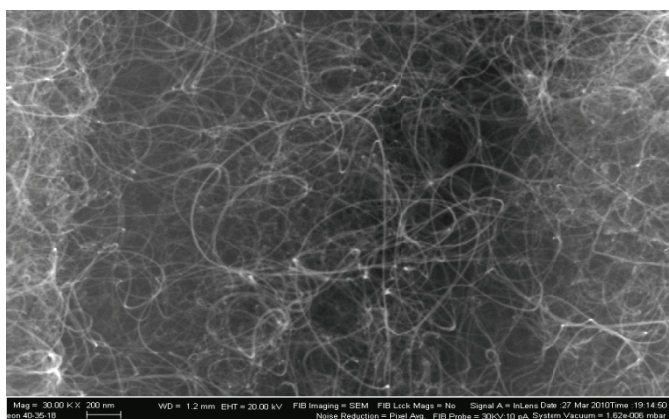
Измерение и регулирование потоков газов проводились с помощью ротаметров.

Выход углеродного наноматериала оценивался как разность масс продукта и исходного катализатора, отнесенная к единице массы катализатора. В оптимальных условиях выход УНТ из пропилена и пропан-бутана составлял 30...40 г углерода/г катализатора.

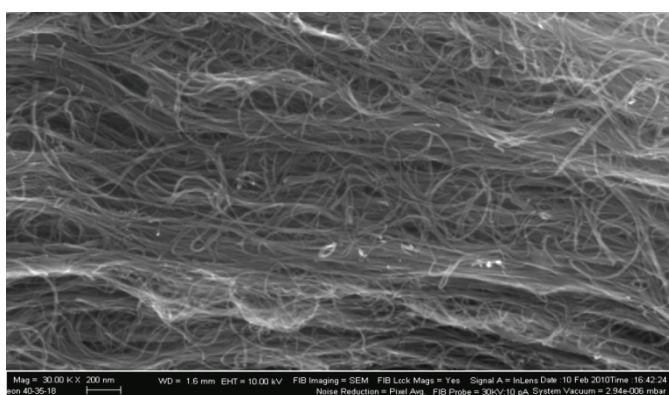
Электронные изображения (SEM) УНТ получались с помощью двухлучевого сканирующего электронного микроскопического комплекса Neon 40, Carl Zeiss.

### Результаты и обсуждение

Типичные изображения УНТ, полученные из смеси пропилена (0,2 л/мин) с аргонном (1,2 л/мин) при температуре  $T = 650$  °С и времени роста  $t = 30$  мин, показаны на рис. 1. Углеродные нанотрубки представляют собой цилиндрические нанотрубки с внешним диаметром 8...15 нм.



a)



б)

**Рис. 1. Изображение (SEM) УНТ, полученных на катализаторах (Co, Mo)/(MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (a) и (Fe, Co, Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б)**

С целью выяснения влияния температуры рабочей зоны реактора на процесс синтеза УНТ была проведена серия опытов с катализатором (Co, Mo)/(MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Выращивание УНТ проводилось из газовой смеси при расходе водорода 0,8 л/мин, пропилена 0,6 л/мин (н.у.) и времени роста 30 мин. Зависимость выхода углеродного наноматериала от температуры приведена на рис. 2, а, из которого видно, что скорость процесса роста УНТ близка к нулю при температуре 450 °С. Максимальный выход наблюдался при температуре 650 °С, которая в дальнейшем и была принята за оптимальную. Следует отметить, что при температуре 700 °С и выше наблюдались спекшиеся агломераты продукта. Возможно, это связано с протеканием побочных реакций отложения неструктурированного углерода на поверхности УНТ. Проведенные опыты показали, что температура 650 °С является оптимальной для роста УНТ из газовых смесей, содержащих пропилен или этилен, также на катализаторах состава (Fe, Co, Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

С целью выявления возможного участия в росте УНТ промежуточных продуктов пиролиза углеводородов нами была исследована зависимость выхода УНТ на катализаторе (Fe, Co, Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от расхода углеводорода (пропан-бутана), при неизменном времени процесса 30 мин и температуре 650 °С (рис. 2, б). В данных экспериментах разбавление пропан-бутана аргоном или водородом не проводили.

Из рис. 2, б видно, что при расходе пропан-бутана большем, чем 0,5 л/мин, выход УНТ резко падает. Можно предположить, что в процессе роста УНТ в дан-

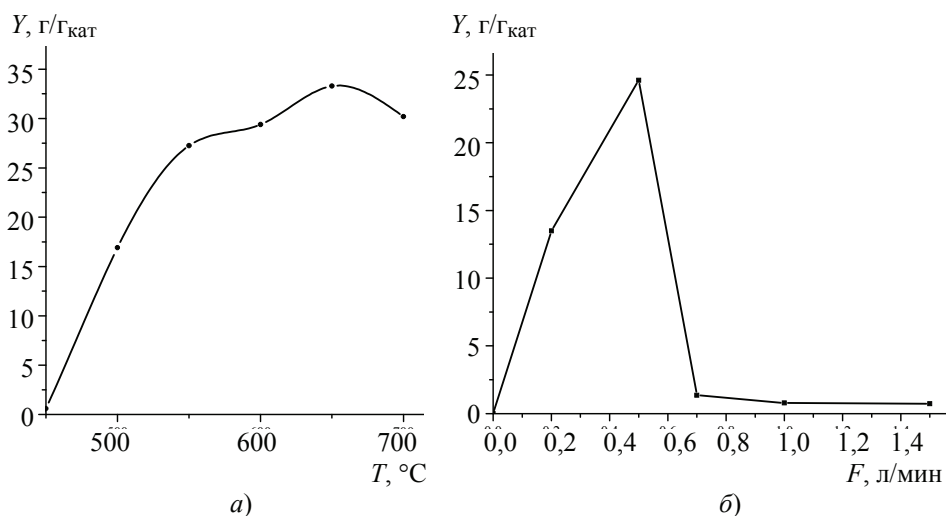
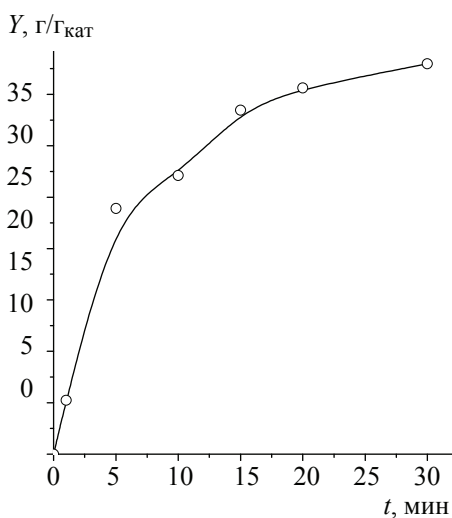


Рис. 2. Зависимость выхода УНТ  $Y$  от температуры  $T$  (а) и от расхода пропан-бутана (н.у.)  $F$  (б)

ной системе принимают участие промежуточные газообразные продукты. Известно, что при пиролизе пропана, *n*-бутана и *изо*-бутана при температуре 600...800 °С образуются  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$  и другие углеводороды [6, 7]. Учитывая известные многочисленные данные об эффективном синтезе УНТ из этилена и пропилена, можно предположить, что при применении в качестве источника углерода пропан-бутана непосредственно с катализатором реагируют этилен и пропилен, образующиеся при термическом распаде пропана и бутана. При слишком быстром потоке газа стационарная концентрация этилена и пропилена в газовой смеси падает, что и приводит к наблюдаемому снижению выхода УНТ.

Можно полагать, что при применении в качестве источника углерода пропилен и этилена такой резкой зависимости выхода УНТ от скорости газа не должно наблюдаться, поскольку эти активные в синтезе УНТ газы изначально присутствуют в системе. Действительно, проведенные нами эксперименты показали, что при изменении скорости потока газовой смеси постоянного состава (аргон:пропилен = 6:1 об.) на катализаторе (Fe, Co, Mo)/ $Al_2O_3$  при температуре 650 °С изменение выхода УНТ относительно небольшое, а именно, выход равен 29,7 г/г<sub>кат</sub> (аргон 1,2 л/мин, пропилен 0,2 л/мин), 22,8 г/г<sub>кат</sub> (аргон 2,4 л/мин, пропилен 0,4 л/мин), 17,7 г/г<sub>кат</sub> (аргон 3,6 л/мин, пропилен 0,6 л/мин). Тем не менее, снижение выхода все же наблюдается, что, как и в случае пропан-бутана, может указывать на участие в процессе роста УНТ какого-то промежуточного газообразного соединения. Возможно, что из пропилен при температуре синтеза образуются димеры или олигомеры, обладающие большей адсорбционной способностью на применяемых катализаторах синтеза УНТ.

Известно, что в процессах каталитического роста УНТ на металлооксидных катализаторах участвует также водород, по крайней мере, на начальной стадии активации катализатора. Оксиды переходных металлов восстанавливаются водородом до свободных металлов, которые и являются центрами роста УНТ. В ряде работ при получении УНТ восстановление металлооксидных катализаторов проводили как предварительную стадию перед пуском углеводорода. Однако имеется также много публикаций, в которых предварительного восстановления катализаторов не проводили и также получали хороший выход УНТ. Можно предположить, что при отсутствии в исходной газовой смеси водорода начальное восстановление оксидов переходных металлов происходит непосредственно углеводородом.



**Рис. 3. Зависимость выхода УНТ от времени процесса  $t$  для катализатора  $(\text{Fe, Co})/\text{Al}_2\text{O}_3$ :**  
газовая смесь аргон 1 л/мин, пропилен 0,4 л/мин, 650 °С

2. В системах «металлооксидный катализатор–углеводород» существует оптимальная скорость потока газовой смеси, которая, предположительно, связана с участием в процессе роста УНТ промежуточных продуктов термических превращений углеводородов.

*Авторы признательны А.В. Шуклинову (ТГУ им. Г.Р. Державина) за снятие электронных изображений (SEM) образцов.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.» (ГК 02.523.12.3020).*

#### Список литературы

1. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
2. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М. : Машиностроение, 2008. – 320 с.
3. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены : учеб. пособие / Э.Г. Раков. – М. : Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
4. Синтез, структура, физико-химические свойства нанотрубок / Ю.И. Семенов [и др.] // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур : в 2 т. / под ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. – Киев, 2007. – Т. 2. – С. 116–158.
5. Effect of Process Conditions on the Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Methane / S. Zhan [and others] // China Particuology. – 2007. – Vol. 5. – P. 213–219.
6. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина [и др.]. – М. : Химия, 1987. – 240 с.

На рис. 3 показана типичная зависимость выхода УНТ от времени роста для катализатора  $(\text{Fe, Co})/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Подобные зависимости наблюдались и для других катализаторов, как в газовых смесях, содержащих водород, так и без водорода в исходной смеси.

Как видно, при отсутствии в исходной газовой смеси водорода не наблюдается индукционного периода, что свидетельствует о достаточно быстром начальном восстановлении катализатора углеводородом. Наиболее быстрый рост УНТ происходит в первые 20–30 мин, затем скорость роста УНТ значительно снижается. Таким образом, с точки зрения достижения максимальной производительности нет смысла проводить процесс дольше, чем 30 мин.

#### Выводы

1. Оптимальная температура реакции синтеза УНТ на катализаторах  $(\text{Fe, Co, Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $(\text{Co, Mo})/(\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3)$  равна 650 °С.

7. Андреас, Ф. Химия и технология пропилена / Ф. Андреас, К. Гребе. – Л., Химия, 1973. – 368 с.

8. Synthesis and Raman Study of Double-Walled Carbon Nanotubes / K. Matsumoto [and others] // *Diamond & Related Materials* – 2007. – Vol. 16. – P. 1188–1191.

9. United States Patent Application 20030161950, (IPC1-7): C 23 C 016/00. Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands / Ajayan P.M. (US), Wei B. (US), Zhu H. (CN), Xu C. (CN), Wu D. (CN) ; assignee Rensselaer Polytechnic Institute. – No. 10/370519 ; filing date : 02.24.2003 ; publication date : 08.28.2003.

10. Montoro, L.A. A Comparative Study of Alcohols and Ketones as Carbon Precursor for Multi-Walled Carbon NanotubeG / L.A. Montoro, P. Corio, J.M. Rosolen // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – P. 1234–1241.

11. Reilly, P.T.A. The Role of Free Radical Condensates in the Production of Carbon Nanotubes During the Hydrocarbon CVD Process / P.T.A. Reilly, W.B. Whitten // *Carbon*. – 2006. – Vol. 44. – P. 1653–1660.

---

### **Influence of the Process Parameters on the CVD Growing of Carbon Nanotubes**

A.V. Melezhik, M.A. Smykov

*Department "Machinery and Technology of Production of Nanoproducts", TSTU;  
nanocarbon@rambler.ru*

**Key words and phrases:** carbon nanotubes; catalyst; CVD.

**Abstract:** The paper studies the influence of temperature, composition and feed rate of gas on the yield and parameters of carbon nanotubes obtained by chemical vapor deposition from hydrocarbons.

---

### **Einwirkung der Parameter der technologischen Regimen auf den Anbau der kohlenstofflichen Nanoröhren durch die Methode der katalytischen Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe**

**Zusammenfassung:** Es ist die Einwirkung der Temperatur, der Bestandteile und der Geschwindigkeit des Verbrauches des Gasmediums auf den Ausgang und die Parameter der kohlenstofflichen durch die Methode der katalytischen Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe erhaltenden Nanoröhre erlernt.

---

### **Influence des paramètres des régimes technologiques sur le tirage des nanotubes carboniques par la méthode de pyrolyse catalytique des hydrocarbures**

**Résumé:** Est étudiée l'influence de la température, de la composition et de la vitesse du débit du milieu gazeux sur la sortie et les paramètres des nanotubes carboniques obtenues par la méthode de pyrolyse catalytique des hydrocarbures.

---

**Авторы:** *Мележик Александр Васильевич* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Смыков Максим Александрович* – магистрант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», ГОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Гатапова Наталия Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».