

*Описана методика приготування каталізаторвмісних матеріалів для термокаталітичного розпаду монооксида вуглецю з подальшим отриманням зразків металовуглецевих композицій. Встановлено, що природа каталізатора суттєво впливає на тонку структуру вуглецю*

*Ключові слова: диспропорціонування, природа каталізатора, монооксид вуглецю, метали групи заліза, вуглецеві нанотрубки*

*Описана методика приготовления катализаторсодержащих материалов для термокаталитического распада монооксида углерода с последующим получением образцов металлоуглеродных композиций. Установлено, что природа катализатора оказывает существенное влияние на тонкую структуру углерода*

*Ключевые слова: диспропорционирование, природа катализатора, монооксид углерода, металлы группы железа, углеродные нанотрубки*

*The method of preparation of the catalyst-containing materials for thermocatalytic decomposition of carbon monoxide, followed by obtaining samples of metalcarbon composition was described. It was established that the nature of catalyst acts on the carbon structure*

*Keywords: disproportionation, nature of the catalyst, carbon monoxide, metals of iron subgroup, carbon nanotubes*

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА СТРУКТУРУ НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕМ СО

**И. Ю. Кулиш**

Аспирант\*

Контактный тел.: (061) 223-83-74, 067-426-60-87

E-mail: ku-ku1987@mail.ru

**Н. Ф. Колесник**

Доктор технических наук, профессор

\*Кафедра металлургии черных металлов

Запорожская государственная инженерная

академия

пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

Контактный тел.: (061) 223-82-56

E-mail: nikkol42@mail.ru

## 1. Введение

В основе синтеза металлоуглеродных композиций (МУК) лежит реакция термокаталитического распада CO-содержащих газов на различных катализаторобразующих материалах из числа соединений металлов группы железа. В процессе взаимодействия катализатора с монооксидом углерода происходит выделение углерода и разрушение структуры катализаторобразующего материала, так что конечный продукт представляет собой дисперсный углеродный материал [1]. Принимая во внимание известные кинетические закономерности термокаталитического распада монооксида углерода [2-6] можно прийти к заключению, что из всех изученных факторов, определяющие скорость этого процесса и свойства получаемых твердых продуктов, существенное влияние оказывает природа каталитических систем.

Используя различные по природе катализаторы (железо, никель, кобальт) можно получить металлоуглеродные композиции (МУК) нескольких типов: углерод-железо (СЖ), углерод-никель (СН), углерод-кобальт (СК) углерод-железо-никель (СЖН) и т.д.

## 2. Анализ достижений и публикаций

При взаимодействии металлооксидных материалов с CO-содержащими газами одновременно протекает два процесса - восстановления и науглероживания. Отличительной особенностью является то, что один из продуктов реакции, а именно углерод, накапливается в системе, изменяя при этом активность катализатора. Скорость получения, а также свойства металлоуглеродных композиций во многом определяется природой применяемого катализатора [7]. Достаточно хорошо описаны методы приготовления разнообразных катализаторов для термокаталитического распада монооксида углерода в работах авторов Космамбетовой Г.Р., Хасина А.А., Якимовой М.С. и др.. [8].

## 3. Формулирование целей

Цель данной работы состоит в детальном исследовании влияния природы катализаторсодержащих материалов на морфологию углеродного осадка, полученного термокаталитическим распадом монооксида углерода, а именно, изучение влияния природы ката-

лизаторов для диспропорционирования CO, приготовленных раствором методом.

#### 4. Основной материал

Для получения наносимых катализаторов растворным способом необходим волокнистый материал органического происхождения в виде ткани или других отходов текстильной промышленности. Данный хлопчатобумажный материал пропитывали раствором соли металла-катализатора (активный компонент) до полного смачивания всех отдельных волокон материала.

В качестве активных компонентов применяли соли металлов, которые оказывают каталитическое действие на реакцию разложения углеродсодержащих газов с выделением углерода, например, соли железа, кобальта, никеля, двойные или тройные смеси этих солей. Поэтому для приготовления катализатора на волокнистом материале органического происхождения (махровке), например,  $Fe - Ni - Co$ , брали в отдельную емкость по 1 мл каждого предварительно приготовленного насыщенного раствора соответствующих солей металла-катализатора (активный компонент), в которой хлопчатобумажный материал (махровку) размером  $2 \times 3$  см пропитывали до полного смачивания всех отдельных волокон махровки в течение 1 часа.

Для приготовления 5 мл насыщенного раствора нитратов необходимо [9]:

-  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  4,85 мл и 5 мл воды при 20 °С;

-  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  5,1 мл и 5 мл воды при 20 °С;

-  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  4,2 мл и 5 мл воды при 20 °С.

После этого производили сушку пропитанной махровки естественным путем на воздухе до полного ее высыхания; после взвешивания пропитанного хлопчатобумажного материала, его просушивали в печи при температуре 110 °С в течение 3-х часов. Просушивание махровки в печи производилось до постоянства массы катализаторообразующего материала на воздухе.

По описанной методике готовили наборы следующих катализаторов:  $Fe - Ni$ ,  $Ni - Co$ ,  $Fe - Co$ ,  $1mC$  (махровка на основе  $Co$ ),  $1mF$  (махровка на основе  $Fe$ ).

Далее полученные катализаторы помещали в реактор печи, где и обрабатывали рабочим газом – CO. Принципиальная схема экспериментальной проточной установки для данного конкретного исследования, приведена на рис. 1.

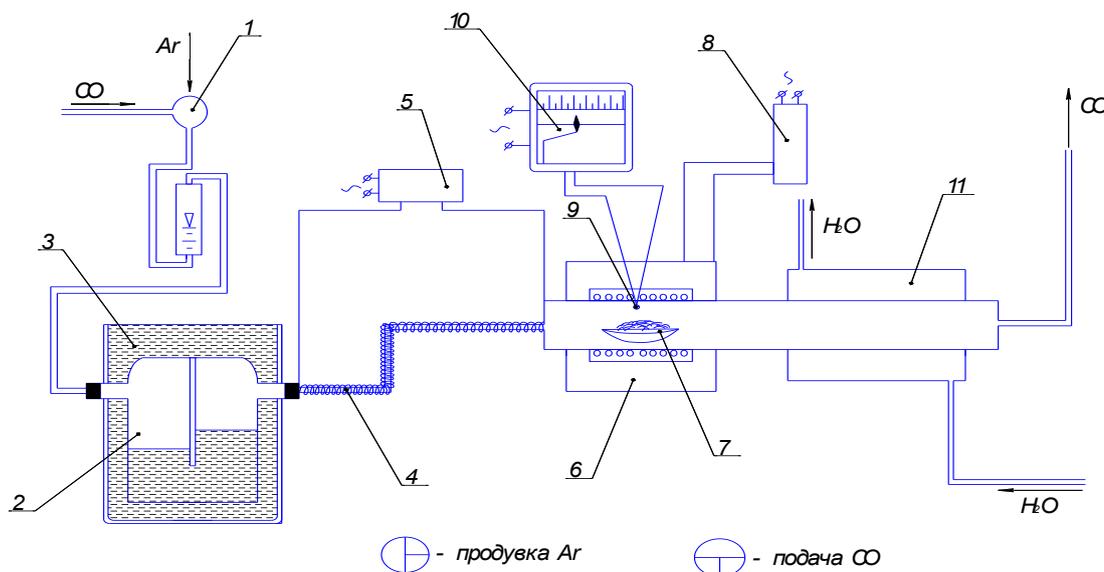


Рис. 1. Схема экспериментальной проточной установки: 1 – трехходовой кран; 2 – сатуратор (склянка Тищенко); 3 – термостат; 4 – обогреватель газовых коммуникаций; 5 – блок питания обогревателя; 6 – электронагревательная трубка с кварцевым реактором; 7 – фарфоровая лодочка с навеской катализатора; 8 – блок питания с регулятором мощности; 9 – ХА термопара; 10 – потенциометр; 11 – холодильник; 12 – ротаметр

Опыты проводились на экспериментальной установке, в которой реакционная трубка из плавящегося кварца обогревалась печью сопротивления (6). Температура в реакционном пространстве поддерживалась постоянной с помощью потенциометра (10), хромель-алюмелевой термопары (9), спай которой помещался под образец. Питание печи осуществлялось через блок питания с регулятором мощности (8). На этапе изотермической выдержки температура поддерживалась автоматически с точностью  $\pm 3$  °С. Очищенный от примесей газ подавался в систему через трехходовой кран (1), с помощью которого по ротаметру (12) устанавливался необходимый объемный расход.

Перед началом опыта система герметизировалась с помощью резинового уплотнителя и продувалась аргоном.

Навеску исходного материала, помещенную в фарфоровую лодочку (7), которая предварительно прокаливалась в специальной печи при температуре 1200 °С в течение 1 часа, перемещали в горячую зону кварцевого реактора, где и нагревали до нужной температуры в

атмосфере аргона. Рабочий газ перед подачей в реактор насыщался водяным паром в термостатированном сатураторе (склянка Тищенко) (2). Содержание водяного пара в рабочем газе определяли по температуре насыщения. Температура насыщения во всех опытах составляла +23 °С. Для данной температуры насыщения газового потока водяным паром использовали барботирование дистиллированной воды в склянке Тищенко, помещенной в термостат. Во избежание конденсации водяного пара все газовые коммуникации от сатуратора до реакционного пространства реактора обогревались с помощью нихромовой навивки (4). Опыты проводились при температуре 513 °С. Расход газа во всех опытах поддерживали равным 0,3 л/мин. Длительность обработки катализаторов монооксидом углерода во всех опытах составляла 55'. По окончании выдержки образцов в условиях опытов подачу рабочего газа прекращали и реактор продували аргоном, после чего, не нарушая газоплотности реакционного пространства, фарфоровую лодочку перемещали в холодную зону реактора (11) и быстро охлаждали до комнатной температуры. До и после опытов лодочку с навеской взвешивали на аналитических весах.

Общее содержание углерода в каждом из 6 образцов металлоуглеродных композиций было определено в химико-аналитической лаборатории Отделения аналитических методов исследования и стандартизации № 17 Секции Физической химии неорганических материалов, химии твердого тела и нанохимии Института проблем материаловедения НАН Украины им. И.М. Францевича (табл. 1).

Таблица 1

Общее содержания углерода в металлоуглеродных композициях на разных основах, полученного диспропорционированием СО, % по массе

Катализаторобразующий материал	С <sub>общ</sub> , %
Fe – Ni – Co (1/1/1)	75,8
Fe – Ni (1/1)	52,9
Ni – Co (1/1)	23,53
Fe – Co (1/1)	74,55
1mC	49,2
1mF	75,6

Изучение морфологии наноглерода проводилось на Extra High Resolution Scanning Electron Microscopy Center for Nanoscience and Nanotechnology Jerusalem, Israel.

Анализ тонкой структуры углерода, полученного при диспропорционировании монооксида углерода на катализаторах разной природы показывает, что углеродный осадок представляет собой, в основном, нитевидные волокна с микрочастицей металла на конце (углеродные нанотрубки). Форма частиц различная – от правильно цилиндрической до сильно изогнутой (рис. 2). Отдельные частицы имеют «крученный» вид. Наблюдается изогнутость трубок типа «кляшка».

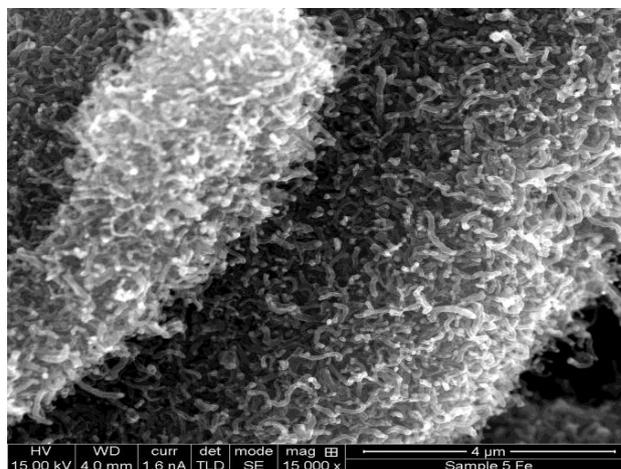


Рис. 2. Типичная форма углеродных нанотрубок на катализаторе, приготовленного пропиткой махровки

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и обработанного СО (x 15000)

Четко видны включения металла в тело нанотрубок, а также металл-катализатор присутствует на вершинах углеродных нанотрубок в виде овальных оплавленных головок, причем диаметр этих головок всегда совпадает с диаметром нанотрубки. Некоторые металлические включения имеют вид «перешейка» (рис. 3).

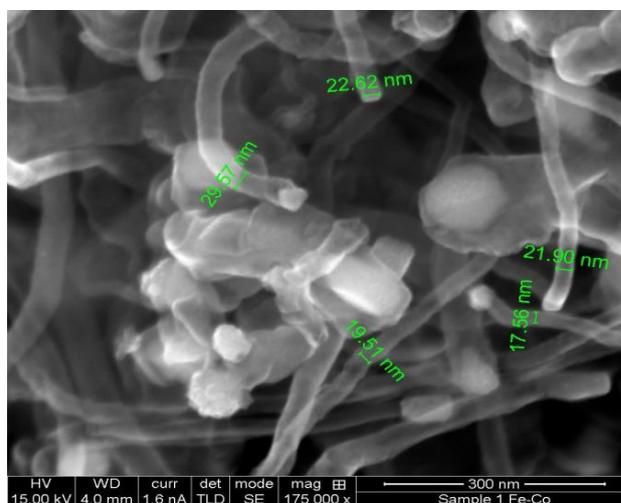


Рис. 3. Характерный вид углеродных нанотрубок с металлическими включениями в виде овальных головок, полученных на железо-кобальтовом катализаторе (x 175000)

При термokatалитическом разложении монооксида углерода на кобальтсодержащих материалах углерод так же, как и на железо- или никельсодержащих препаратах (рис. 4), кристаллизуется в двух формах: в виде глобул (шариков) и волокон (нанотрубок). При чем количество углеродных глобул, в которых металл-катализатор заключен в углеродную оболочку, значительно превышает количество углеродных нанотрубок (рис. 5). Вероятнее всего, при более высокой температуре (600...700 °С) процесса диспропорционирования СО на кобальтовом катализаторе углерод будет образовываться преимущественно в волоконной форме.

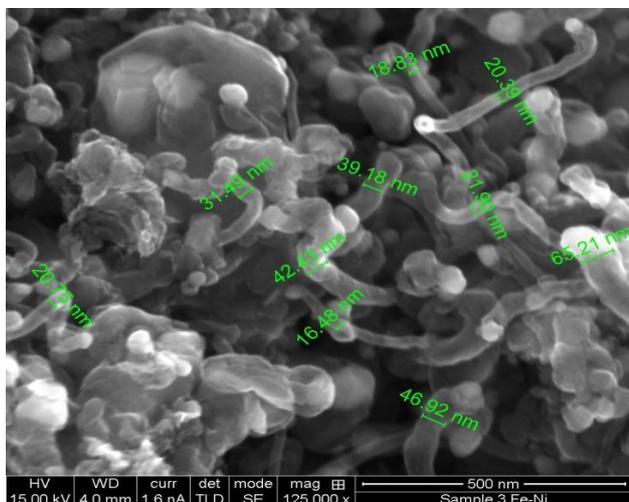


Рис. 4. Характерный вид углеродного осадка, полученного при обработке Fe-Ni-маховки монооксидом углерода (x 125000)

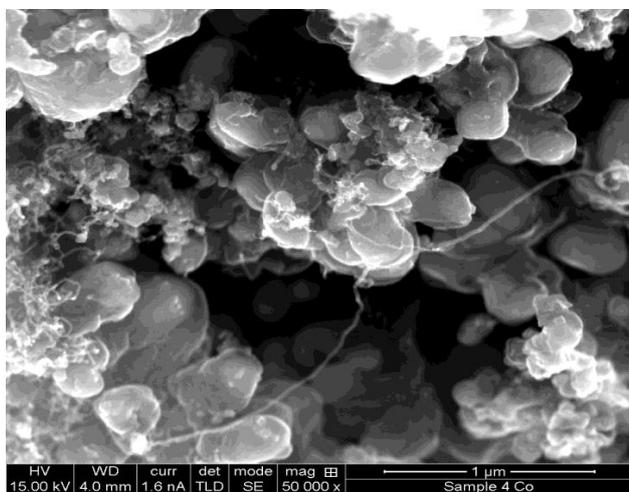


Рис. 5. Нанокристалл углерода в двух морфологических формах: в виде глобул (шариков) и нанотрубок, 1 мС, x 50000

## 5. Выводы

Установлено, что природа исходного катализатора оказывает существенное влияние на структуру углерода. Общее содержание углерода в образцах металлоуглеродных композиций колеблется от 23,53 % до 75,8 %.

На железосодержащих катализаторах при оптимальной температуре (513 °С) термокаталитического

распада СО, углерод преимущественно кристаллизуется в виде нанотрубок, диаметром 30...80 нм, оставаясь неизменным по всей длине; диаметр углеродных нанотрубок, полученных на никельсодержащих катализаторах не превышает 20 нм. Что же касается углерода, полученного на кобальтовых катализаторах, то диаметр нанотрубок колеблется от 5 до 15 нм, а диаметр углеродных глобул – от 250 до 450 нм. Наиболее длинные волокна наблюдаются на кобальтовых катализаторах (порядка 7000 нм).

## Литература

1. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов [Текст] / Р.А. Буянов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 208 с.
2. Sacco A. Carbon deposition and filament growth on Fe, Co and Ni foils using CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> gas mixtures [Текст] / A. Sacco, F. Geurts, A.G. Jablonski, S. Lee, A.R. Gately // Journal of Catalysis. – 1989. – Vol. 119. – P. 322-341
3. Figueiredo J.L. The reversibility of filamentous carbon growth and gasification [Текст] / J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, J.J. Chludzinski, R.T.K. Baker // Journal of Catalysis. – 1988. – Vol. 110. – P. 127-138
4. Baker R.T.K. Catalytic growth of carbon filaments [Текст] / R.T.K. Baker // Carbon. – 1989. – Vol. 27. – P. 315-323
5. Tibbetts G.G. Why are carbon filaments tubular? [Текст] / G.G. Tibbetts // Journal of Crystal Growth. – 1984. – Vol. 66. – No. 3. – P. 632-638
6. Baker R.T.K. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene [Текст] / R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite // Journal of Catalysis. – 1972. – Vol. 26. – P. 51-62
7. А.с. 926942 СССР, С 21 В 15/00. Способ получения металлоуглеродных композиций [Текст] / Н.Ф. Колесник, Л.А. Сосновский, Э.В. Прилуцкий [и др.]. – 2849624/22-02; заявл. 26.11.79; опубл. 07.01.82, Бюл. № 12. – 6 с.
8. Новые подходы к приготовлению высокоэффективных оксидных катализаторов из металлов. Химизм процессов [Текст]: материалы VI Рос. конф., 4-9 сент. 2008 г., Новосибирск / А.А. Хасин. – Новосибирск, 2008. – Т. 1. – С. 21-23
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю.Ю. Лурье. – 5-е изд. – М.: Химия, 1979. – 480 с.