

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ПИРОЛИЗОМ ЭТИЛЕНА НА Mg_2Ni

Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
пр. Семёнова, 1, Черноголовка Московской обл., 142432, Россия

*Тел: +7-096-5221743, Факс: +7-096-5155420, E-mail: btarasov@icp.ac.ru

Введение

При синтезе углеродных нановолокон (УНВ) и нанотрубок (УНТ) в процессах пиролитического разложения углеводородов широкое применение находят никелевые катализаторы [1]. Поскольку диаметр таких углеродных продуктов существенным образом зависит от размера частиц катализатора [2,3], то для получения УНВ и УНТ меньшей толщины необходимо присутствие в зоне реакции никелевого катализатора в виде наноразмерных металлических частиц, не подверженных агломерации и спеканию. С этой целью процесс пиролиза должен осуществляться таким образом, чтобы частицы металлического никеля образовывались непосредственно в ходе реакции, например, как это было сделано нами ранее в работе по синтезу УНВ при разложении углеводородов в присутствии интерметаллических соединений La и Ni [4], где исходный интерметаллид служил прокатализатором образования и роста УНВ.

В данной работе синтез УНВ осуществлялся пиролизом этилена в присутствии порошка интерметаллида Mg_2Ni , полученного методом гидридного диспергирования. Целью работы являлось установление взаимосвязи между варьируемыми в широких пределах параметрами (температура, состав газовой фазы) процесса пиролиза этилена и составом углеродных продуктов.

Полученные углеродные волокна были использованы для синтеза композиционных материалов MgH_2 -УНВ, для которых были подробно изучены их водород-аккумулирующие характеристики.

Методика эксперимента

Пиролиз этилена проводился в горизонтальном проточном реакторе при 0.1 МПа в присутствии интерметаллида Mg_2Ni в виде порошка со средним размером частиц 1–10 мкм, располагающегося неподвижным тонким слоем толщиной 0.3 мм, и массой 0.1 г во всех экспериментах. Использовались смеси $C_2H_4/H_2/Ar$ в различных соотношениях. Скорость подачи этилена во всех

экспериментах была постоянной – 40 см³/мин, также как и общая скорость потока смеси – 140 см³/мин. Состав газовой фазы варьировался путем изменения объемных скоростей газовых потоков H_2 и Ar в пределах 0–100 см³/мин. Подробнее методика синтеза описана в работе [3]. Продолжительность процесса во всех опытах составляла 1 ч. При определении массы углеродных продуктов пиролиза в расчет принималась лишь та сажа, которая образовывалась в течение 1 часа непосредственно на поверхности порошка интерметаллида.

Продукты пиролиза исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового и химического анализов.

Результаты и обсуждение

По данным элементного анализа содержание водорода в продуктах синтеза находится в пределах 0.5 %, а соотношение $Mg : Ni$ близко к исходному составу интерметаллида. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза свидетельствует о наличии в них частиц металлического Ni ($d = 2.04, 1.76 \text{ \AA}$), графита ($d = 3.39 \text{ \AA}$) и карбида магния ($d = 2.21, 1.91 \text{ \AA}$) (рис. 1). Это говорит о том, что в процессе пиролиза этилена исходный интерметаллид претерпевает разложение с образованием частиц карбида магния и металлического никеля. На последних происходит процесс образования и роста углеродных отложений.

Заметное образование сажи отмечалось уже при 400°C. Наибольший выход по саже достигался при 500°C. С дальнейшим увеличением температуры пиролиза количество образующейся сажи уменьшалось вследствие зауглероживания рабочей поверхности катализатора. При разбавлении подаваемых газовых компонентов водородом также наблюдалось увеличение массы сажи. Очевидно, водород взаимодействовал с предшественниками кокса, представляющими собой фрагменты C_xH_y ($x = 1, 2; y = 1, 2, 3$), адсорбированные на поверхности частиц никеля, и переводил их обратно в газовую фазу, тем самым уменьшая долю аморфного углерода

и увеличивая долю структурированных волокон. Дальнейшее увеличение количества водорода приводит к общему снижению выхода сажи.

Оптимальным соотношением газовых компонентов в смеси для максимального выхода сажи является $C_2H_4 : H_2 : Ar = 1 : 1.25 : 1.25$ (табл. 1).

Табл. 1. Масса образующейся сажи (г/г Mg_2Ni) при различных температурах пиролиза C_2H_4 (объемная скорость подачи газов 40 мл/мин) и соотношениях $Ar : H_2$.

Скорость, мл/мин		Температура, °C			Масса, г
Ar	H ₂	500	600	700	
100	0	0.44	0.15	0.20	
75	25	6.52	6.55	1.04	
50	50	13.44	6.80	0.81	
25	75	11.60	9.67	0.94	
0	100	11.68	12.27	1.91	

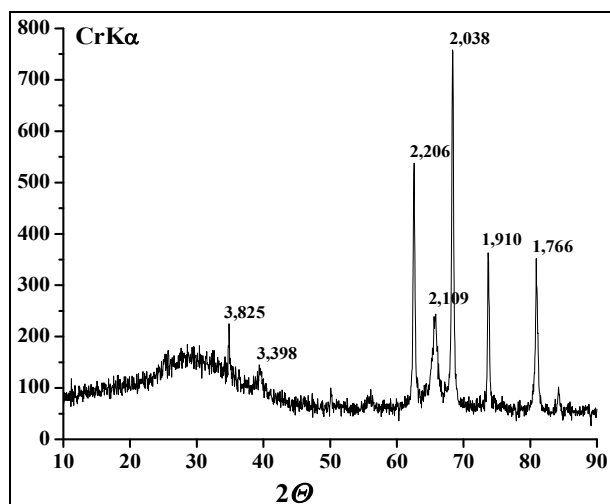


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов пиролиза, проведенного при 700°C.

Просвечивающая электронная микроскопия продуктов пиролиза (рис. 2) показывает наличие углеродных волокон с внешним диаметром от 20 до 200 нм, некоторые из них имеют внутри себя полость. Большинство волокон имеют вид или плотно закрученной спирали, или “перьевых облаков”.

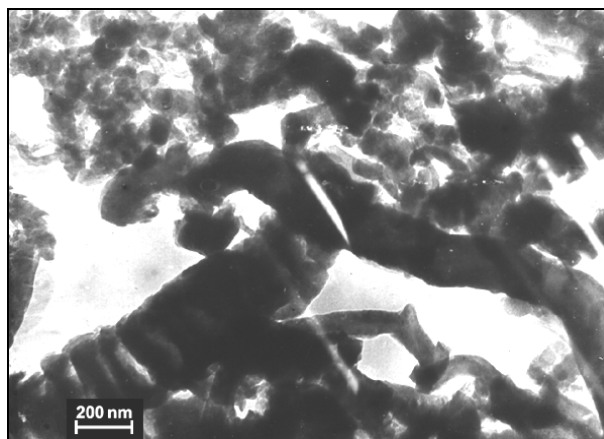


Рис. 2. Микрофотография образца, полученного при 600°C.

Исследование водородсорбционных свойств композитов MgH_2 –УНВ, полученных механо-химической обработкой смесей компонентов, свидетельствует о перспективности использования углеродных нановолокон для создания водород-аккумулирующих композитов.

Вывод

Порошкообразный Mg_2Ni является эффективным прокатализатором синтеза углеродных нановолокон.

Работа поддержана грантами РФФИ (№04-03-97255) и президента РФ (МК-1083.2004.3), программами ОХНМ РАН (тема № 8) и «Глобальная энергия».

Литература

1. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П. и др. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: АДЕФ, 2001.
2. Rodriguez N.M. J. Mat. Res., 1993;8:3233–3250.
3. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Альтернативная энергетика и экология (ISJAE), 2004;(10):5–21.
4. Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Альтернативная энергетика и экология (ISJAE), 2002;(6):34–37.