

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОВОЛОКНИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

Кувшинов Г.Г., Ермакова М.А., Глушенков А.М., Чуканов И.С., Кувшинов Д.Г.

Новосибирский государственный технический университет
просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630092, Россия

Процесс каталитического разложения метана интересен в качестве процесса получения водорода и синтеза нановолокнистых углеродных материалов [1]. Нановолокнистый углерод (НВУ) представляет собой перспективный углеродный материал. Предполагается его широкое применение в катализе в качестве катализатора и носителя активных компонентов, в качестве адсорбента для извлечения веществ из газовых и жидких систем, материала для производства пористых электродов, компонентов водородных топливных элементов, добавки для увеличения электропроводности материалов и использование его в качестве наполнителя композиционных материалов [2,3]. Данный материал образуется каталитически на наночастицах металлов VIII-ой группы (Ni, Fe, Co) и их сплавов. В процессе разложения углеводородного сырья волокна переплетаются случайным образом, создавая пористую углеродную матрицу. В зависимости от ряда факторов (температуры проведения процесса, исходного углеродсодержащего сырья, состава выбранного катализатора) могут изменяться структурные и поверхностные свойства нановолокнистых углеродных материалов.

Свойства углеродных материалов являются ключевым фактором, определяющим их успешное применение в различных областях. Поэтому разработка методов контроля свойств НВУ является крайне важной задачей. Целью данной работы является изучение факторов, влияющих на структурные и поверхностные свойства углеродных наноматериалов, синтезированных каталитическим разложением метана.

Образцы нановолокнистого углерода получали каталитическим разложением метансодержащих смесей на Ni, Ni-Cu, Fe-Ni и Ni-Pd каталитических системах. В качестве исходного сырья использовали чистый метан, метан-аргоновую смесь и природный газ. Используемые катализаторы отличались составом, содержанием активного компонента и способом приготовления.

Для определения структурных и поверхностных свойств полученных углеродных материалов использовались методы рентгено-фазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Структура углеродных материалов, полученных на Ni, Ni-Cu и Fe-Ni катализаторах соответствует описанной ранее в литературе [4].

Структура нановолокон углерода, синтезированных на Ni-катализаторах при 550 °C, имеет вид вложенных конусов. Образцы НВУ на Ni-Cu катализаторах, полученные при 550 °C, представляют собой спрутообразные волокна со структурой "колода карт". Структура НВУ на Fe-Ni катализаторах близка к структуре многослойных нанотрубок. Способ приготовления катализатора не оказывает существенного влияния на структурные свойства НВУ.

Исследование свойств углеродных материалов, синтезированных на Ni-Pd катализаторах, показало выраженную зависимость морфологии и структуры материала от температуры и способа запуска процесса. При 600 °C образуются спрутообразные и двунаправленные волокна. При 800 °C структура НВУ зависит от способа нагрева и наличия стадии предварительного зауглероживания. Материал может образовываться в виде закапсулированных частиц катализатора, спрутообразных волокон и полых нановолокон с конической ориентацией базисных плоскостей.

Изучение текстуры НВУ, синтезированных на Ni, Ni-Cu, Fe-Ni и Ni-Pd каталитических системах, показало, что текстурные свойства НВУ существенно зависят от применяемого катализатора и температуры. Образцы, синтезированные на Ni-Cu и Ni-Pd катализаторах при умеренных температурах 550-600 °C, обладают большой удельной поверхностью, достигающей 325 м²/г. Пористая структура углеродных материалов состоит

преимущественно из микро- и мезопор. Типичные кривые распределения размеров пор представлены на рисунке 1.

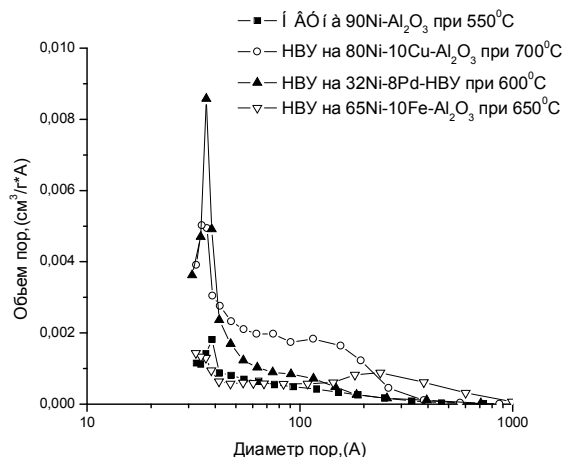


Рисунок 1. Распределение размеров пор в образцах НВУ, полученных на различных катализаторах

Также исследованы поверхностные свойства углеродных нановолокон.

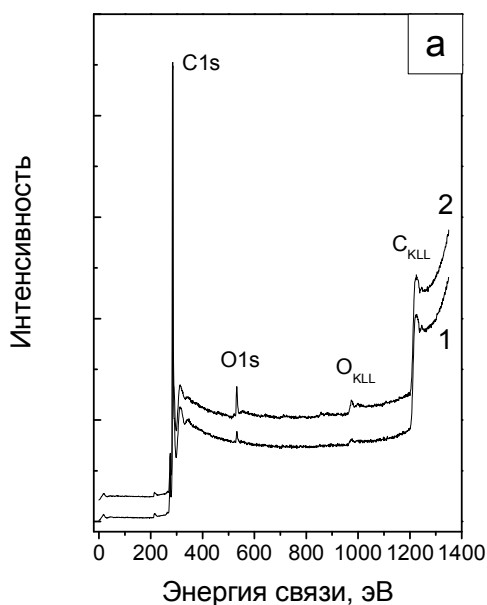


Рисунок 2. РФЭС спектры НВУ, образованного на 90%Ni-Al₂O₃: 1 – спектр исходного образца, 2 – спектр образца после обработки в КОН.

Исследование химии поверхности углеродных наноматериалов, образованных при разложении природного газа на Ni, Ni-Cu, Fe-Ni катализаторах показало, что на поверхности этих материалов преобладают основные центры.

Дополнительно проведены исследования химии поверхности углеродных материалов после сплавления их с КОН, обработки NH₃ или кипячения в HNO₃.

Обработка углеродных нановолокон КОН приводит к разрушению волокон и значительному увеличению поверхности. Из данных РФЭС (рисунок 2) по уширению линии C1s можно сделать вывод о большей дефектности активированного НВУ по сравнению с исходным.

Обработка аммиаком приводит к незначительному увеличению поверхности, небольшому увеличению pH и некоторому увеличению числа основных центров на его поверхности.

Кипячение в азотной кислоте приводит к окислению поверхности НВУ. Количество кислотных центров возрастает, что, по данным РФЭС, является следствием образования карбоксильных групп на поверхности НВУ.

Литература

- 1 Кувшинов Д.Г. Утилизация попутных нефтяных газов и производство новых углеродных материалов. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. – Н., 1999.
- 2 K. P. de Jong and J. W. Geus Catal. Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications. Catal. Rev. – Sci.Eng. 2000; 42:481-510.
- 3 Французов В.К., Петрусенко А.К., Пешнев Б.В., Лapidус А.Л. Волокнистый углерод и области его применения. Химия твердого топлива 2000; 2: 52-66.
- 4 T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, V. V. Pushkarev, S. V. Cherepanova, A. L. Chuvilin, V. A. Likholobov. Catalytic filamentous carbon: Structural and textural properties. Carbon 2003; 41: 1605–1615.