

# Получение углеродных нанотрубок в реакторе с подогреваемой подложкой

Блинов Сергей Валентинович

ГОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет

Одной из наиболее перспективных областей нанотехнологий является синтез углеродных наноматериалов (УНМ) – представляющих собой новую аллотропную форму углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных систем. Среди УНМ особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ), которые при диаметре  $10 \div 50$  нм и длине до нескольких мкм образуют новый класс нанообъектов.

УНТ обладают рядом уникальных свойств: большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации, хорошие электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов и др.

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 УНТ в промышленных масштабах.

Наиболее перспективными для создания крупномасштабного экономически эффективного производства углеродных нанотрубок являются процессы каталитического пиролиза дешевых природных горючих газов (пропан-бутановая смесь – как наиболее доступная) в реакторах с неподвижным слоем катализатора, расположенного на подложке.

Важную роль в процессах каталитического пиролиза играют катализаторы. При исследовании процессов синтеза нанотрубок использовали никельсодержащий катализатор.

Разработка новых конструкций реакторов для получения углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов является актуальным научным и практическим направлением.

Можно сделать вывод о том, что в известных реакторах синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом нагрев реакционной зоны, а в частности поступающего углеводорода и катализатора происходит через внешние стенки реактора. Такой вариант нагрева более энергоемок, стенки реактора, как правило оказываются перегреты, что вызывает возникновение температурных напряжений в металле, но более важно, то что поступающий в реактор углеводород может нагреться до пиролитической температуры не достигнув поверхности катализатора, что приведет к образованию аморфного углерода и других полиэдрических структур.

Возможно, что при нагреве подложки со слоем катализатора до необходимой температуры, а стенок реактора до температуры необходимой для

прогрева газа мы сможем сместить область пиролиза из всего объема реактора в необходимую нам прикатализаторную зону.

Для реализации данного способа синтеза УНТ был спроектирован и изготовлен пилотный реактор, схема которого показана на рис. 1. Работоспособность способа была проверена экспериментально и описана на следующем примере.

На подложку насыпали 10 г NiO/MgO катализатора слоем 0,3 мм. Подложку помещали в реактор, и герметизировали его. Включали электронагреватели и начинали подачу аргона после достижения температуры подложки 600 °С (температура стенок реактора 300 °С) подачу аргона заменяли подачей пропан-бутановой смеси с соотношением пропан:бутан=30:70.

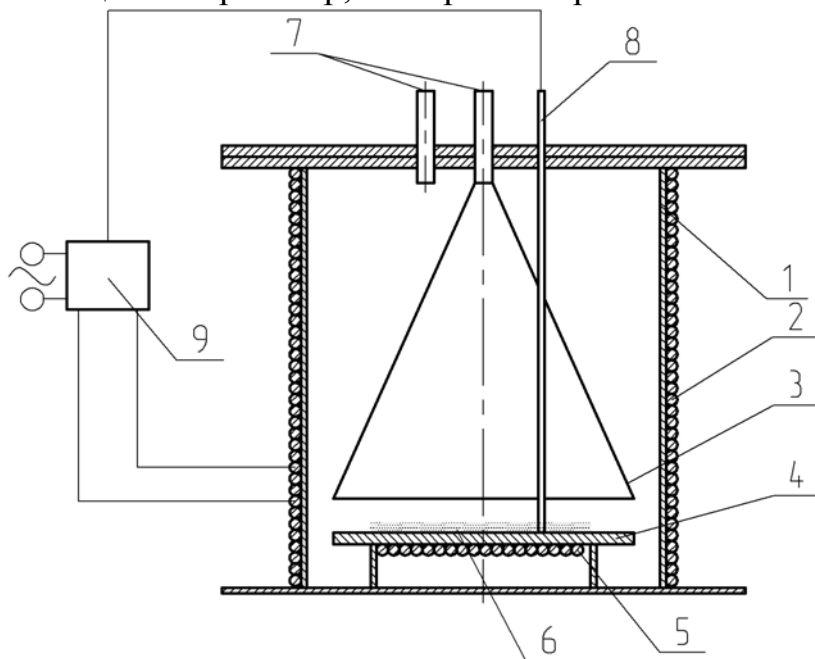


Рисунок 1 – Реактор для получения МУНТ  
1 – корпус реактора; 2, 5 – нагревательный элемент; 3 – газораспределительное устройство; 4 – подложка; 6 – слой катализатора; 7 – штуцеры для подачи и отвода газов; 8 – термопара; 9 – измеритель регулятор.

Реакцию проводили в течение 30 мин. По окончании процесса (прекращение интенсивного выделения водорода) подача углеводорода прекращается, подается аргон, а реактор охлаждается до температуры окружающей среды, после осуществляется выгрузка материала. Прогрев стенок реактора позволяет прогреть газ, и при данной температуре отсутствует

возможность некаталитического пиролиза и образования аморфного углерода на стенках реактора, что существенно увеличивает качество получаемого продукта.

Выход продукта на единицу массы катализатора через заданное время составляет 12г/г<sub>кат</sub>.

В отличие от стандартного подхода к выращиванию УНТ методом CVD, когда образец в процессе роста находится в перегретой газовой среде, в данном случае возможно более точно регулировать температуру газа и образца.

Среди преимуществ описанного метода получения нанотрубок также его относительно низкая энергетическая стоимость и простота конструкции.

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

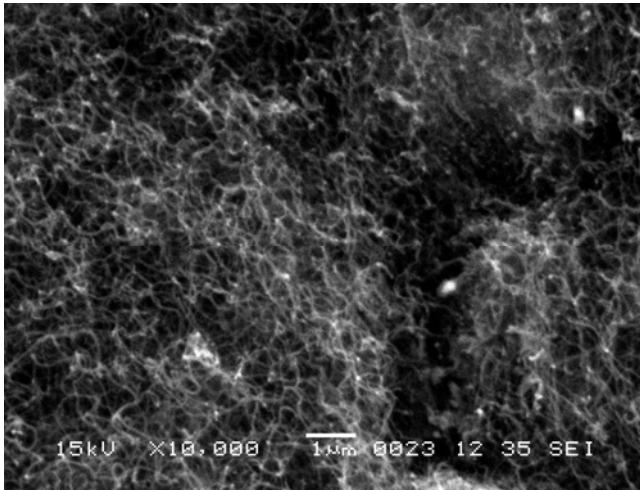


Рис. 2 – Микроструктура полученных материалов

сканирующей микроскопии (рис. 2), синтезируемый материал почти полностью состоит из тубулированного нанougлерода с узким диапазоном диаметров (15...20 нм) с минимальным содержанием аморфного углерода (< 1 %).

Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом пропан-бутановой смеси ( $C_3H_8/C_4H_{10}=70/30$  %), на катализаторе NiO/MgO в реакторе с подогреваемой подложкой. Определенные режимные параметры и

полученные зависимости легли в основу рекомендаций для проектирования реакторов синтеза УНТ каталитическим пиролизом на неподвижном слое катализатора с подогреваемой подложкой.