



выражается в усилении автоколебаний концентрации сорбированного антитромбина III.

Работа выполнена в рамках государственного контракта с Министерством образования и науки РФ № 02.740.11.0475.

Библиографические ссылки

1. Q.M. Mao. Optimization of Affinity and Ion-Exchange Chromatographic Processes for the Purification of Proteins/ Q.M.Mao, M.T.W.Hearn.// Biotechnology and Bioengineering, 1996. Vol. 52. P. 204–222.
2. A.R. Özdural Modeling chromatographic columns non-equilibrium packed-bed adsorption with non-linear adsorption isotherms/ A.R. Özdural, A. Alkan, P. Kerkhof.// J. of Chromatography A, 1041 (2004). P. 77–85.
3. S.T. Olson. Binding of High Affinity Heparin to Antithrombin III/ S.T. Olson, K.R. Srinivasan, I. Bjork, J. D. Shore.//J. of Biological Chemistry, 1981. Vol. 256. No. 21. P. 11073–11079.
4. R.M. Montesinos Analysis and simulation of frontal affinity chromatography of proteins/ R.M. Montesinos, A. Tejada-Mansir, R. Guzman, J. Ortega, W.E. Schiesser.//Separation and Purification Technology, 42 (2005). P. 75–84.
5. H. Verli Insights into the induced fit mechanism in antithrombin-heparin interaction using molecular dynamics simulations/ H. Verli, J. A. Guimaraes.//J. of Molecular Graphics and Modelling. 24 (2005). P. 203–212.

УДК 54.057;544.478.32.

Е.А. Скичко, Д.А. Ломакин, Ю.В. Гаврилов, Э.М. Кольцова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ- АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

This work is devoted to experimental investigation of carbon nanotube synthesis via methane decomposition on iron-cobalt-aluminum catalysts. The influence of temperature, catalyst active phase composition and amount on the yield and quality of carbon nanotubes was estimated.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию синтеза углеродных нанотрубок методом пиролиза метана на железо-кобальт-алюминиевых катализаторах. Оценено влияние температуры, а также состава и количества активной фазы катализатора на выход и качество углеродных нанотрубок.

Последние 20 лет углеродные нанотрубки и нановолокна привлекают к себе внимание многих ученых по всему миру благодаря своим уникальным физическим, механическим, электрическим свойствам. К настоящему моменту хорошо изучены и разработаны способы получения неболь-



ших (граммовых) количеств углеродных нанотрубок, однако в области промышленной реализации этих процессов до сих пор существуют проблемы. Наиболее перспективным способом получения углеродных нанотрубок в промышленных условиях является каталитический пиролиз углеводородных смесей. Данная работа посвящена экспериментальному изучению кинетики синтеза углеродных нанотрубок. Авторами последовательно были проведены серии экспериментов по изучению влияния состава и количества активной фазы катализатора, температуры на выход и качество углеродных нанотрубок.

В качестве катализатора была взята оксидная система $(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Al}_{100-x-y})_2\text{O}_3$. Активную фазу катализатора составляют железо и кобальт, изначально находящиеся в виде оксидов.

При контакте катализатора с газом – источником углерода (в данной работе – метан) оксиды восстанавливаются и металлы активной фазы переходят в наноразмерные металлические кластеры, на которых и происходит рост углеродных нанотрубок. Катализаторы были получены методом сжигания [1].

Первая серия экспериментов была посвящена изучению влияния состава активной фазы катализатора на выход и качество углеродных нанотрубок. Для этого было получено 5 катализаторов состава:

- 1) $(\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$;
- 2) $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$;
- 3) $(\text{Fe}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$;
- 4) $(\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,45}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$
- 5) $(\text{Co}_{0,60}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$.

Синтез проводили на установке с горизонтальным кварцевым реактором. Навеску катализатора массой 0,1 г помещали в медную лодочку и закрепляли в середине реактора.

Реактор продували метаном при комнатной температуре в течение 20 мин, затем нагревали до 700°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Синтез проводили в течение 3 ч в токе метана расходом 30 мл/мин. Полученный углеродный продукт представлял собой смесь многослойных углеродных нанотрубок и нановолокон бамбукообразной формы с небольшими примесями аморфного углерода.

Результаты первой серии экспериментов представлены в таблице.

Из анализа таблицы следует, что наилучшим катализатором по соотношению выход-качество углеродных нанотрубок является $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$. Поэтому для дальнейших исследований в качестве катализатора с 60% активной фазы был взят именно этот катализатор.

Вторая серия экспериментов посвящена изучению влияния температуры на кинетику синтеза углеродных нанотрубок на катализаторе с 60% активной фазы. Исследование влияния температуры на кинетику синтеза углеродных нанотрубок проводили на кинетической установке с вертикальным кварцевым реактором в диапазоне температур $700 - 800^\circ\text{C}$ (шаг по температуре 25°C), в токе метана расходом 450 мл/мин, навеска катализатора составляла 5 мг.



Кинетические кривые, усредненные по трем экспериментам, приведены на рисунке 1.

Удельные выходы углеродных нановолокон на катализаторах с различным составом активной фазы

Состав катализатора	Насыпная плотность катализатора, г/см ³	Выход углеродного продукта, г/Гк _т	Внешний диаметр нанотрубок, нм	Внутренний диаметр нанотрубок, нм	Число слоев
(Fe _{0,60} Al _{0,40}) ₂ O ₃	0,040	22,4	10-20	2-10	15-20
(Fe _{0,45} Co _{0,15} Al _{0,40}) ₂ O ₃	0,038	31	5-15	2-10	10-17
(Fe _{0,30} Co _{0,30} Al _{0,40}) ₂ O ₃	0,031	30,3	10-20	2-15	6-10
(Fe _{0,15} Co _{0,45} Al _{0,40}) ₂ O ₃	0,029	30	10-30	5-20	8-25
(Co _{0,60} Al _{0,40}) ₂ O ₃	0,027	28,13	10-35	5-15	15-30

Видно, что выход углеродных нанотрубок и начальная скорость их роста увеличиваются по мере увеличения температуры синтеза.

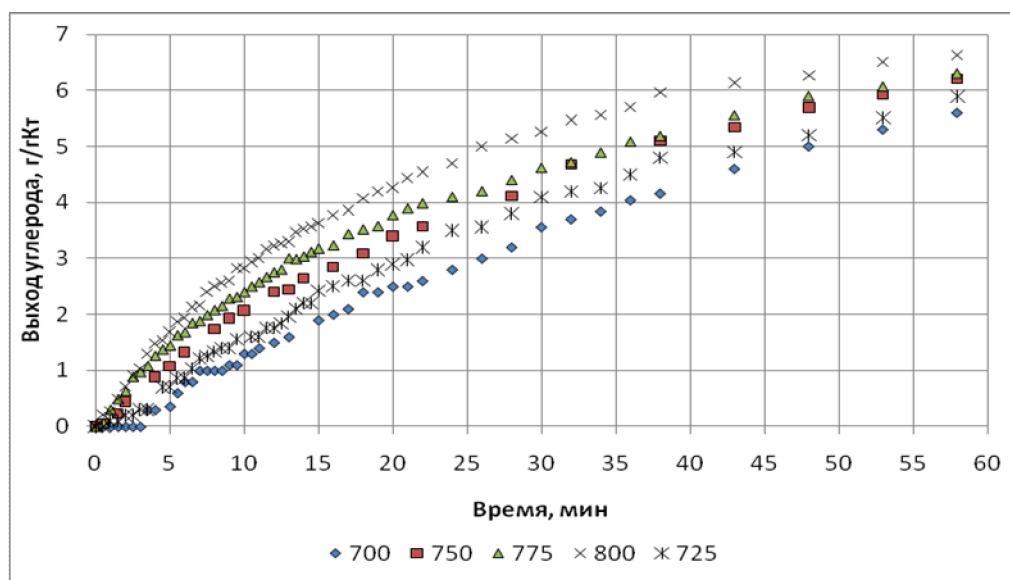


Рис. 1. Кинетические кривые синтеза углеродных нанотрубок на катализаторе (Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40})₂O₃ при различных температурах (°C)

У каждой кривой можно заметить тенденцию к затуханию процесса, но отследить время окончания синтеза (порядка 5 ч) не удалось из-за кон-



струкционных особенностей кинетической установки. У каждой кривой есть индукционный период – время образования активных центров катализатора. С увеличением температуры индукционный период сокращается, т.е. активные центры катализатора образуются быстрее. Результаты проведенной микроскопии показали, что наименьший разброс по диаметрам (10-20 нм) получен при 775 °С; в целом, при повышении температуры разброс по диаметрам уменьшается. Третья серия экспериментов была посвящена изучению влияния количества активной фазы (железа и кобальта) катализатора на синтез углеродных нанотрубок. Для этого было дополнительно изготовлено 2 катализатора:

- 1) с содержанием активной фазы 45% ($(\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,09}\text{Al}_{0,55})_2\text{O}_3$);
- 2) с содержанием активной фазы 30% ($(\text{Fe}_{0,24}\text{Co}_{0,06}\text{Al}_{0,70})_2\text{O}_3$).

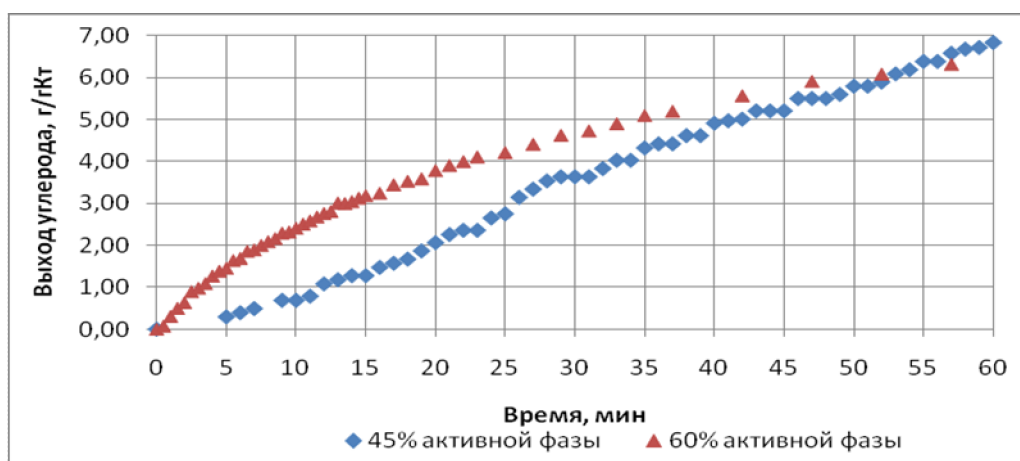


Рис. 2. Кинетические кривые синтеза углеродных нанотрубок на катализаторах с 45 и 60% активной фазы при температуре 775 °С

Температура начала синтеза на катализаторе $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,09}\text{Al}_{0,55}]_2\text{O}_3$ составила 775 °С. На рисунке 2 приведены кинетические кривые роста углеродных нанотрубок, полученные на катализаторах $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$ (60% активной фазы) и $(\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,09}\text{Al}_{0,55})_2\text{O}_3$ (45% активной фазы) при температуре 775 °С. На катализаторе с 45% активной фазы образование активных центров происходит медленнее, о чем свидетельствует более длинный индукционный период, и скорость роста углеродных нанотрубок меньше по сравнению с катализатором с 60 % активной фазы. Активные центры катализатора оказываются «затерянными» в толще подложки, вследствие чего приток атомов углерода к ним становится меньше. Также по рисунку 2 видно, что ингибирование катализатора с 45 % активной фазы проходит медленнее, чем катализатора с 60 % активной фазы. Продукт синтеза представляет собой смесь углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон бамбукообразной формы. Внешний диаметр колеблется в пределах от 10 до 40 нм, преобладающий диаметр – 20-30 нм (50% случаев).

На катализаторе с 30% активной фазы ($(\text{Fe}_{0,24}\text{Co}_{0,06}\text{Al}_{0,70})_2\text{O}_3$) пиролиз начинается лишь при температуре 850 °С. Для увеличения чувствитель-



ности измерений взяли навеску катализатора равную 20 мг. Кинетическая кривая роста углеродных нанотрубок на катализаторе с 30% активной фазы представлена на рисунке 3. Видно, что выход углерода через 60 минут синтеза составил лишь 1,55 г/гКт, дезактивация катализатора начала сказываться уже через 10 минут проведения процесса. Таким образом, синтез углеродных нанотрубок на катализаторе с 30% активной фазы характеризуется высокой начальной скоростью процесса, низким выходом продукта.

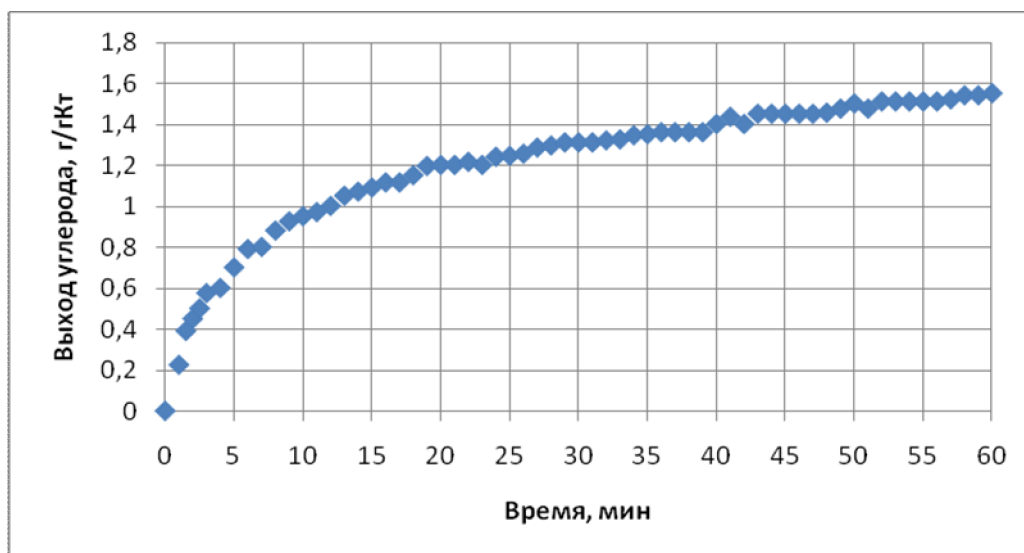


Рис. 3. Кинетическая кривая синтеза углеродных нанотрубок на катализаторе $(\text{Fe}_{0,24}\text{Co}_{0,06}\text{Al}_{0,70})_2\text{O}_3$ при 850°C

Выводы. В ходе работы были проведены три серии экспериментов, в ходе которых исследовалось влияние состава и количества активной фазы железо-кобальт-алюминиевого катализатора, температуры на выход и качество углеродных нанотрубок. Наилучшим катализатором по соотношению выход – качество углеродных нанотрубок является катализатор с соотношением железа к кобальту в составе активной фазы 3:1 ($(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$). По мере увеличения температуры синтеза увеличиваются начальная скорость и выход углеродных нанотрубок, разброс по диаметрам уменьшается. При уменьшении количества активной фазы катализатора увеличивается температура начала синтеза, но уменьшается выход углеродных нанотрубок. Таким образом, наиболее перспективными условиями синтеза углеродных нанотрубок являются: катализатор $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$, температура пиролиза 775°C .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №11-08-01072-а).

Библиографические ссылки

1. Patil K.C. Combustion synthesis: an update./ Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. // Curr. Opinion in Solid State & Mater. Sci., 2002. №6. P. 507.