

На правах рукописи

БУРАКОВА Елена Анатольевна

**ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
АКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА
МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
ФИЗИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий
02.00.05 – Электрохимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тамбов 2012

Работа выполнена на кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»).

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Ткачев Алексей Григорьевич

Официальные оппоненты:

Килимник Александр Борисович,
доктор химических наук, профессор,
Тамбовский государственный
технический университет,
заведующий кафедрой «Химия»

Ваганов Виктор Евгеньевич,
кандидат технических наук, доцент
кафедры «Основы нанотехнологии и
теоретической физики», Владимирский
государственный университет имени
Александра Григорьевича и
Николая Григорьевича Столетовых

Ведущая организация

Открытое акционерное общество
«Корпорация «Росхимзащита»,
г. Тамбов

Защита диссертации состоится «25» мая 2012 г. в 13:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ») по адресу: г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, ауд. 60.

Отзывы в двух экземплярах, скрепленные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», ученому секретарю диссертационного совета Д 212.260.02.

Электронная почта: kvidep@cen.tstu.ru; факс: 8(4752)632024.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Автореферат разослан «25» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Нечаев Василий Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Важной задачей развития нанотехнологий является получение многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с заданными свойствами, что позволит значительно расширить область их практического применения. Наиболее перспективным методом получения МУНТ в промышленных масштабах является метод газофазного химического осаждения (ГФХО), при котором от катализатора зависят морфологические и структурные характеристики нанотрубок (диаметр, дефектность, наличие примесей и др).

Применение активации – процесса преобразования структуры и улучшения свойств – на стадии приготовления катализаторов способствует получению высокодисперсных, термостабильных металлоксидных систем. Традиционные методы активации катализаторов (термическая обработка, окисление или восстановление при высоких температурах) не обеспечивают их высокой каталитической активности и селективности, что подтверждается, в частности, работами Б.Н. Шелимова.

Активация растворов исходных компонентов катализаторов физическим воздействием позволяет формировать каталитическую систему высокодисперсных частиц оксидов металлов, обеспечивающую синтез высококачественных МУНТ с требуемыми характеристиками и увеличенной удельной производительностью. Поэтому получение эффективного катализатора синтеза качественных МУНТ в промышленных масштабах является актуальной задачей ресурсосбережения в химической промышленности.

Цель работы – разработка методов и определение технологических параметров совмещенных процессов физической активации Ni–Mg каталитической системы синтеза МУНТ, обеспечивающей более высокие удельный выход и качество нанопродукта по сравнению с используемыми в настоящее время катализаторами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- проведение сравнительного анализа существующих методов активации каталитических систем;
- исследование структуры раствора исходных компонентов катализатора с использованием методов компьютерного моделирования на основе принципов молекулярной механики;
- разработка методов физической активации катализатора синтеза МУНТ, позволяющих реализовать ресурсосберегающую технологию за счет повышения степени конверсии исходного сырья;
- исследование влияния физической обработки раствора исходных компонентов ультразвуковым (УЗ), электромагнитным (ЭМП) частотой 50 Гц и сверхвысокочастотным (СВЧ) воздействиями на структуру, морфологию и каталитические свойства Ni–Mg катализатора синтеза МУНТ;
- определение технологических параметров совмещенных процессов активации раствора исходных компонентов катализатора физическими методами воздействия, позволяющих получить эффективную каталитическую систему синтеза МУНТ;
- разработка структурной схемы процессов получения катализаторов синтеза МУНТ, включающих физическое воздействие на раствор его исходных компонентов;
- создание установки для проведения совмещенных процессов активации раствора исходных компонентов катализатора синтеза МУНТ СВЧ-воздействием.

Работа выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития науки, технологий и техники Российской Федерации «Индустрия наносистем и материалов», исследования поддержаны РФФИ 2006–2007 (проект № 06-08-96354 р_центр_а), ФЦП «Научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2010 гг.» (ГК № П2089

от 03.11.2009), программой «Старт-2011» Фонда «Содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (ГК № 9073р/14859).

Научная новизна работы:

- впервые установлена эффективность применения совмещенных процессов активации раствора исходных компонентов на стадии получения катализатора синтеза МУНТ физическими методами воздействия (УЗ, ЭМП, СВЧ);
- поставлена и решена задача расчета оптимальной геометрии молекулярной системы раствора исходных компонентов Ni–Mg катализатора, обосновывающая образование в нем ионных комплексов, которые реструктурируются физическим воздействием. Реструктуризация приводит к увеличению количества и перераспределению активных центров роста нанотрубок в катализаторе;
- впервые доказано изменение структуры, морфологии и каталитической активности металлоксидной системы при физическом воздействии на раствор ее исходных компонентов;
- исследована кинетика процессов физического воздействия на функциональные характеристики катализатора, установлен диапазон времени воздействия (УЗ, СВЧ – 10 с, ЭМП – 30 с), позволяющий получать эффективную каталитическую систему синтеза МУНТ.

Практическая значимость работы:

- научно обоснован выбор физических методов активации (ЭМП, УЗ-, СВЧ-воздействием) катализатора, позволяющих реализовать ресурсосберегающую технологию промышленного производства МУНТ;
- разработаны практические рекомендации реализации совмещенных процессов активации раствора исходных компонентов на стадии приготовления Ni–Mg катализатора, позволяющие увеличить удельный выход МУНТ на 30...80%;
- разработана и внедрена в производство (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) технология получения активированных ЭМП форм катализатора, обеспечивающая ресурсосбережение при синтезе МУНТ;
- испытание активированного ЭМП катализатора в процессе промышленного производства МУНТ выявило стабильное увеличение удельного выхода нанопродукта на 30...40% при улучшении его качества (уменьшение диапазона разброса МУНТ по диаметру и дефектности структуры).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Вторая международная практическая конференция «Прогрессивные технологии развития» (г. Тамбов, 2005), Всероссийский смотр-конкурс научно-технического творчества студентов ВУЗов «Эврика-2006» (г. Новочеркасск, 2006), Российская научная конференция «Новое поколение систем жизнеобеспечения и защиты человека в чрезвычайных ситуациях техногенного и природного характера» (г. Тамбов, 2006), XI Научная конференция ТГТУ «Фундаментальные и прикладные исследования, инновационные технологии, профессиональное образование» (г. Тамбов, 2006), Научная конференция «Размерные эффекты в наноструктурах и проблемы нанотехнологий» (г. Тамбов, 2009), 7-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства», (г. Суздаль, 2010), II Всероссийская научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (г. Тамбов, 2010).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 монография, получено 2 патента Российской Федерации.

Структура и объем работы. Основной текст диссертации изложен на 122 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 107 наименований, и приложений. Работа содержит 58 рисунков и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность решаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен обзор литературных источников, посвященных анализу роли катализатора в процессе синтеза углеродных наноматериалов. Представлен анализ наиболее распространенных способов получения катализаторов и возможных методов их активации. На основе проведенного анализа научно-технических и патентных источников определены основные этапы проводимого исследования.

Во **второй главе** рассматривается структура раствора компонентов на стадии получения Ni–Mg катализатора. Данные о структуре и составе Ni–Mg катализатора, за исключением прямых экспериментов (при условии возможности их проведения), можно получить на основе математического моделирования.

Объектом математического моделирования в работе является водный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и аминокислоты в соотношении, позволяющем получить Ni–Mg катализатор синтеза МУНТ, для чего использован метод молекулярной механики ММ+. В данном случае атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, взаимодействующие друг с другом посредством потенциальных полей, задаваемых на основе эмпирических законов физики, а потенциальная энергия взаимодействия зависит от длины и углов связи, торсионных углов и нековалентных взаимодействий (в том числе сил Ван-дер-Ваальса, электростатических взаимодействий и водородных связей). В общем случае силовые поля потенциальной энергии молекулярной системы задаются в виде суммы парных атом–атомных взаимодействий. Метод ММ+ рассматривает потенциальную энергию молекул в виде суммы следующих составляющих:

$$U = U_b + U_v + U_\phi + U_f + U_q + U_{LJ} + U_{hb}, \quad (1)$$

где слагаемые потенциальных энергий отвечают следующим видам взаимодействия: U_b – химических связей; U_v – валентных углов; U_ϕ – торсионных углов; U_f – плоских групп и псевдоторсионных углов; U_{LJ} – Ван-дер-Ваальсовых контактов; U_q – электростатических взаимодействий; U_{hb} – водородных связей.

Постановка задачи расчета геометрии молекулярной системы раствора исходных компонентов катализатора синтеза МУНТ, находящейся в равновесии при локальном минимуме значения потенциальной энергии, имеет следующий вид:

$$U = U_b(\vec{l}) + U_v(\vec{\alpha}) + U_\phi(\vec{\phi}) + U_f(\vec{\phi}) + U_q(\vec{r}) + U_{LJ}(\vec{r}) + U_{hb}(\vec{r}) \rightarrow \min, \quad (2)$$

где $\vec{r}_{n,m}$ – матрица координат N_a атомов в M -мерном пространстве; \vec{l}_t – вектор длин T химических связей; $\vec{\alpha}_h$ – вектор значений углов H химических связей; $\vec{\phi}_g$ – вектор значений торсионных углов G химических связей; $n = 1, \dots, N_a$; $m = 1, \dots, M$; $t = 1, \dots, T$; $h = 1, \dots, H$; $g = 1, \dots, G$.

$$U_b(\vec{l}) = \frac{1}{2} \sum_{t=1}^T K_{b_t} (l_t - l_{0_t})^2, \quad (3)$$

где K_{b_t} – эффективная жесткость валентной связи; l_{0_t} – равновесная длина химической связи.

$$U_v(\vec{\alpha}) = \frac{1}{2} \sum_{h=1}^H K_{v_h} (\alpha_h - \alpha_{0_h})^2, \quad (4)$$

где K_{v_h} – эффективная упругость валентного угла; α_{0_h} – равновесное значение угла химической связи.

$$U_\varphi(\vec{\varphi}) = \frac{1}{2} \sum_{g=1}^G \sum_{s=1}^S K_{\varphi_{g,s}} [V_{g,s} \cos(s\varphi_g - \delta) + 1]; \quad (5)$$

$$U_f(\vec{\varphi}) = \frac{1}{2} \sum_{g=1}^G \sum_{s=1}^S K_{f_{g,s}} [V_{g,s} \cos(s_{g,s} \varphi_g - \delta) + 1], \quad (6)$$

где $K_{\varphi_{g,s}}$, $K_{f_{g,s}}$ – константы, определяющие высоты потенциальных барьеров двугранных углов; $V_{g,s}$ – вклад гармоник в потенциал торсионного угла ($-1 < V_{g,s} < 1$); $s_{g,s}$ – кратность торсионного барьера; δ – сдвиг фазы; s – номер гармоники; S – количество гармоник.

$$U_q(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_a-1} \sum_{j=i+1}^{N_a} \left[\frac{q_i q_j}{\varepsilon W_{i,j}} \right], \quad (7)$$

где q_i, q_j – парциальные заряды на атомах; ε – диэлектрическая проницаемость среды (в нашем случае вода); $W_{i,j}$ – расстояние между i и j атомом, $W_{i,j} = \left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|$.

$$U_{LJ}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_a-1} \sum_{j=i+1}^{N_a} \left[\frac{A_{i,j}}{W_{i,j}^{12}} - \frac{B_{i,j}}{W_{i,j}^6} \right]; \quad (8)$$

$$U_{hb}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_a-1} \sum_{j=i+1}^{N_a} \left[\frac{A'_{i,j}}{W_{i,j}^{12}} - \frac{B'_{i,j}}{W_{i,j}^{10}} \right], \quad (9)$$

где $A_{i,j}$, $B_{i,j}$, $A'_{i,j}$, $B'_{i,j}$ – константы, определяющие глубину потенциальных ям и расположение их минимума, зависят от типов i и j атомов, участвующих во взаимодействии.

Ограничения:

$$\vec{r}_{n,m} \in \Omega_M, \quad l_{\min t} < l_t < l_{\max}, \quad \alpha_{\min h} < \alpha_h < \alpha_{\max h}, \quad \varphi_{\min g} < \varphi_g < \varphi_{\max g}. \quad (10)$$

Начальные условия:

$$\vec{r} = \vec{R}_0; \quad \vec{l} = \vec{L}_0; \quad \vec{\alpha} = \vec{A}_0; \quad \vec{\varphi} = \vec{\Phi}_0. \quad (11)$$

Необходимо найти такие варьируемые параметры \bar{r} – координаты атомов в M -мерном пространстве, \bar{l} – длины химических связей, $\bar{\alpha}$ – значения углов химических связей, $\bar{\phi}$ – значения торсионных углов химических связей при которых критерий оптимальности (потенциальная энергия системы) (2) стремится к минимуму при выполнении условий (3) – (11). Решение задачи (2) – (9) было получено при использовании метода сопряженных градиентов, алгоритм Полака – Рибьера (Пшеничного).

Количество атомов в рассматриваемой системе – 968. Результаты расчета, характеризующие общий вид структуры компонентов катализатора синтеза МУНТ в водном растворе, представлены на рис. 1. (отключено отображение молекул воды и нитрат-ионов). Результаты оптимизационного расчета структуры системы компонентов катализатора синтеза МУНТ показали, что теоретически в растворе могут образоваться и существовать ионные комплексы, ядром которых являются ансамбли молекул аминокислоты, удерживаемые водородными связями (рис. 2). При исследовании механизмов активации раствора компонентов необходимо учитывать влияние физических полей на ионные комплексы, от которых, по всей видимости, зависит формирование активной структуры катализатора.

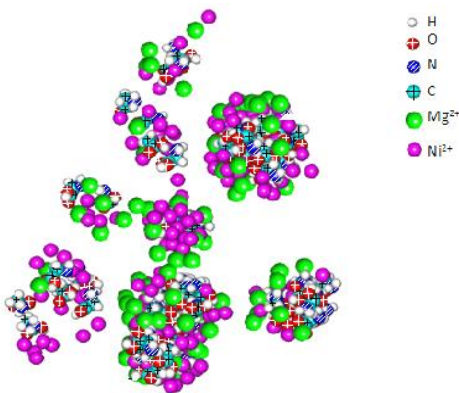


Рис. 1. Вид структуры ионного комплекса в растворе компонентов Ni–Mg катализатора (результат расчета)

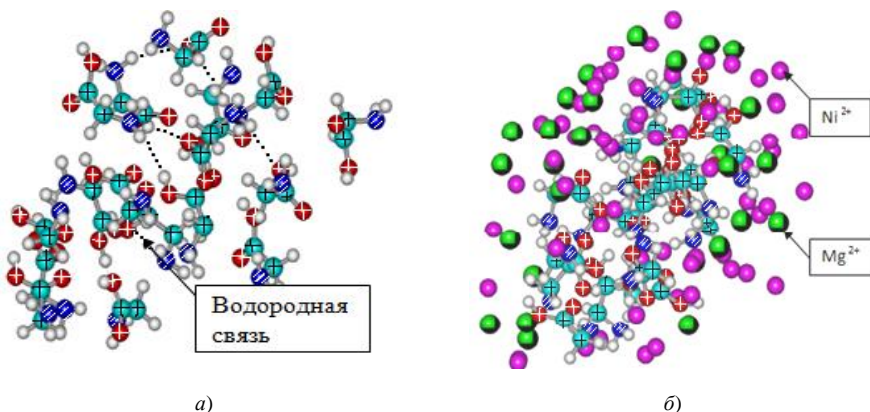


Рис. 2. Результаты моделирования:

a – ансамбль молекул аминокислоты; *б* – ионный комплекс

На основании результатов моделирования выявлено, что при смешении и растворении исходных компонентов Ni–Mg катализатора образуются ионные комплексы (при нахождении системы в равновесии). Под действием физических методов активации

ионные комплексы выходят из состояния равновесия, что приводит к перераспределению активных компонентов на поверхности аминокислотного комплекса, способствующему увеличению активности катализатора.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования влияния физических методов активации на характеристики металлоксидных Ni–Mg катализаторов, полученных методом термического разложения солей при $t = 550...600$ °С. Выбор именно этого типа катализатора связан с его широким использованием для синтеза МУНТ в Российской Федерации и за рубежом.

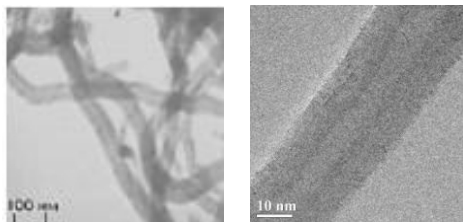


Рис. 3. ПЭМ изображение МУНТ, синтезированных на Ni–Mg катализаторе

активных центров кристаллизации углерода. В работе исследованы 3 метода активации: УЗ (ультразвуковая установка серии ИЛ-100 с рабочей частотой 22 кГц, мощностью 2 кВт), ЭМП (электромагнитный аппарат марки В-100К, частота ЭМП 50 Гц) и СВЧ-воздействием (частота поля 2,45 ГГц, мощность 0,8 кВт) в течение 5...120 с.

Способ получения неактивированного катализатора включает стадии смешения, растворения компонентов (нагрев до 60 °С) и термического разложения. Для получения активированного катализатора между стадиями растворения и термического разложения предложено внедрить стадию активации, которая способствует равномерному распределению ионов Ni^{2+} и Mg^{2+} в матрице, образованной молекулами аминокислоты (рис. 2).

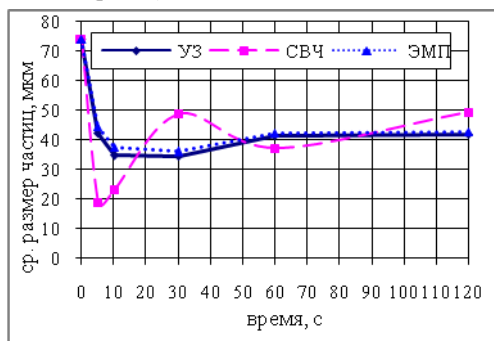


Рис. 4. Влияние времени активации на дисперсность катализатора

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что активация способствует получению наиболее дисперсного катализатора. Средний размер частиц катализатора, активированного ЭМП в течение 30 с, составляет 36 мкм, УЗ- и СВЧ-воздействием в течение 10 с – 18,8 мкм и 34,6 мкм соответственно.

Ni–Mg катализатор позволяет синтезировать наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита цилиндрической формы с внутренним каналом – МУНТ, что подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 3).

Обработка физическим воздействием раствора исходных компонентов на стадии приготовления катализаторов способствует формированию ак-

Неактивированный Ni–Mg катализатор имеет кораллообразную структуру с удельной поверхностью $4 \text{ м}^2/\text{г}$, размером пор 0,48 нм (метод БЭТ), средний размер частиц 74 мкм. Перед использованием в процессе синтеза МУНТ катализатор подвергали измельчению в дезинтеграторе и анализировали его дисперсный состав. В результате выявлены зависимости влияния времени активации раствора исходных компонентов на средний размер частиц катализатора при различных методах активации (рис. 4).

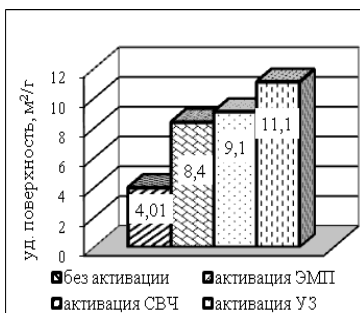
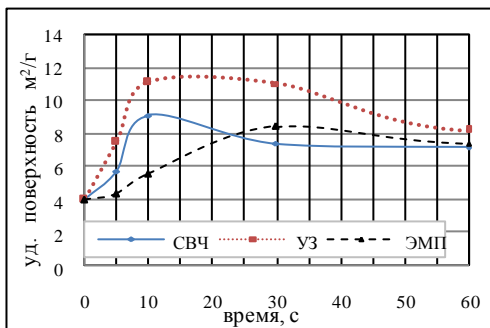


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности катализатора от времени активации раствора компонентов (а) и способа активации (б)

Выявлено, что активация раствора исходных компонентов катализатора физическими методами влияет не только на дисперсный состав, но и на удельную поверхность катализатора (рис. 5).

Наибольшая удельная поверхность катализатора формируется при активации раствора исходных компонентов УЗ- и СВЧ-воздействием в течение 10 с, ЭМП – 30 с. Активация позволяет увеличить удельную поверхность в 2–2,5 раза.

Морфология полученных катализаторов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 6). Активация оказывает существенное влияние на морфологию катализатора, в частности, наблюдается уменьшение размера пор и структурная однородность. Методом рентгенофазного анализа (РФА) выявлено, что во

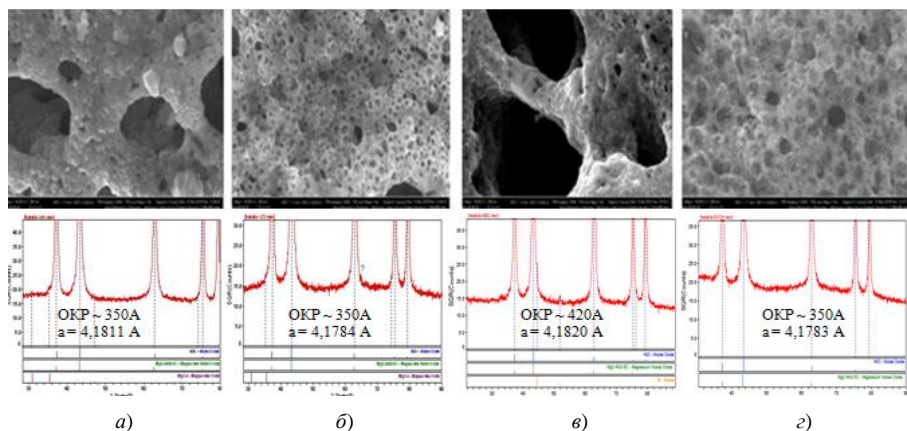


Рис. 6. СЭМ (верх) и РФА (низ) Ni-Mg катализатора:

а – неактивированного; б – активированного УЗ в течение 10 с;

в – активированного ЭМП в течение 30 с; г – активированного СВЧ-воздействием в течение 10 с

всех образцах преобладающей фазой является оксид никеля NiO. В образцах катализатора после активации ЭМП присутствуют следы чистого Ni (рис. 6). Результаты, полученные *методом рентгеноструктурного анализа (РСА)*, позволили рассчитать ОКР (область когерентного рассеяния) по формуле Дебая – Шеррера без учета микронапряжений и расстояние a между центрами атомов, находящихся в соседних узлах кубической гранецентрированной решетки (рис. 6).

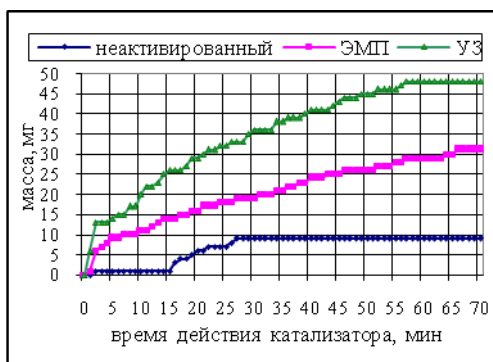


Рис. 7. Кинетика роста МУНТ на активированных катализаторах

ростом МУНТ. Третья стадия характеризуется дезактивацией катализатора за счет капсулирования активных частиц внутри нанотрубок.

Как следствие, рис. 7 наглядно демонстрирует для неактивированной Ni–Mg каталитической системы ярко выраженный индукционный период (3...15 мин) в течение которого происходит активация катализатора и отсутствует рост МУНТ. Активация катализаторов синтеза МУНТ ЭМП и УЗ-воздействием на стадии его получения позволяет этого избежать. Активность катализатора, активированного ЭМП и УЗ-воздействием, наблюдается в течение 55...65 мин, после чего происходит его дезактивация.

Экспериментальные образцы активированных катализаторов тестировали в промышленных условиях, влияние метода активации оценивали по удельному выходу МУНТ (рис. 8).

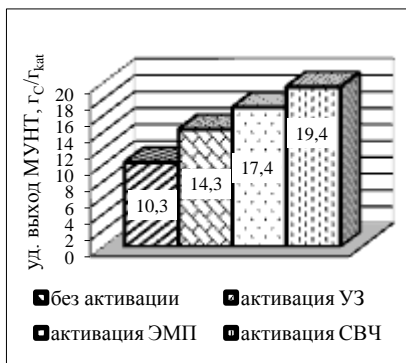
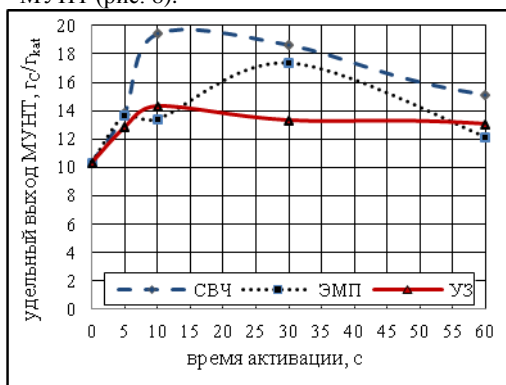


Рис. 8. Влияние метода активации на удельный выход МУНТ

Выявлено рациональное время проведения процесса активации раствора компонентов Ni–Mg катализатора: УЗ- и СВЧ-воздействием – 10 с, для ЭМП – 30 с. Использование активированного катализатора в процессе синтеза МУНТ позволило увеличить выход нанопродукта на 40...85% (в зависимости от выбранного метода активации).

Методом *термогравиметрии (ТГА)* была определена термостабильность МУНТ, синтезированных на активированных катализаторах. Установлено, что все образцы МУНТ термостабильны до температуры 550 °С. Использование *метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)* позволило косвенно оценить однородность МУНТ по диаметру, синтезированных на активированных катализаторах.

Морфологию МУНТ, синтезированных на исследуемых катализаторах, оценивали *методом СЭМ* путем измерения диаметра 100...150 отдельных нанотрубок (рис. 9). По данным СЭМ, неактивированный катализатор позволяет получать МУНТ с широким разбросом по диаметрам 30...100 нм, на вершине трубок обнаружены частицы катализатора. Наиболее узкое распределение по диаметрам и сравнительно низкую степень дефектности имеют МУНТ, синтезированные на катализаторах, активированных УЗ и ЭМП. Выявлено, что УЗ-воздействие на катализатор позволяет синтезировать МУНТ диаметром 10...30 нм. Действие ЭМП на раствор компонентов позволяет получать нанотрубки диаметром 30...50 нм. В полученных образцах МУНТ наблюдается значительное уменьшение примесей аморфного углерода, что говорит о высокой селективности катализатора. Нанопродукт, полученный на катализаторе, активированном СВЧ-воздействием, представляет собой МУНТ диаметром 20...50 нм и характеризуются высокой степенью дефектности, что наглядно отражено на КР спектрах.

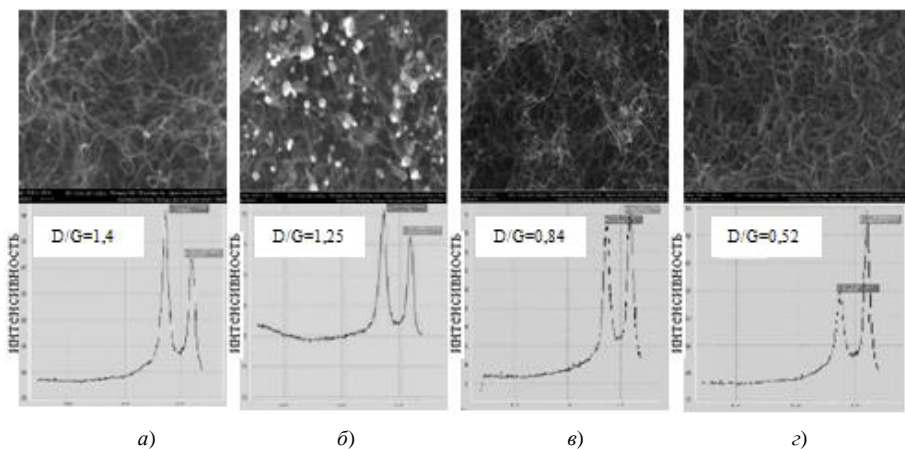


Рис. 9. СЭМ изображения (верх) и спектроскопия КР (низ) МУНТ, синтезированных на катализаторе:

a – активированном СВЧ; *б* – неактивированном;
в – активированном УЗ; *г* – активированном ЭМП

В результате сопоставления полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что использование физических методов активации растворов компонентов на стадии приготовления металлоксидных катализаторов позволяет существенно увеличить удельный выход и регулировать качество МУНТ.

Предполагается, что кинетика комплексобразования гетерогенных структур базируется на процессах кристаллизации при ЭМП, УЗ-воздействиях. Определяющим эффектом формирования смешанных катализаторов при УЗ-воздействии является кавитация. Возникновение в растворах солей металлов пульсирующих кавитационных каверн является причиной диспергирования кристаллов и увеличения скорости зарождения центров кристаллизации, которые и определяют в конечном итоге процесс формирования активной каталитической структуры, что в частности, подтверждается в работах А.В. Роменского, М.Г. Сульмана.

Под влиянием ЭМП может происходить поляризация и деформация ионов, сопровождающаяся уменьшением их гидратации, повышающие вероятность их сближения и образования центров кристаллизации на стадии активации раствора компонентов катализатора. Исследования влияния ЭМП на гидратацию ионов освещены в работах В.И. Классена, Л.Г. Сапогина, О.Я. Самойлова.

Четвертая глава посвящена разработке структурной схемы получения активированного катализатора, обсуждению результатов промышленных испытаний активированного ЭМП катализатора синтеза МУНТ. Структурная схема получения активированного катализатора представлена на рис. 10.

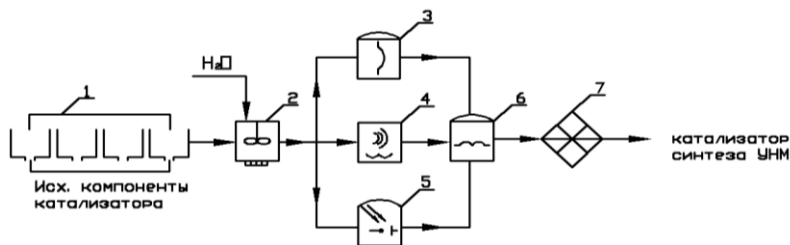


Рис. 10. Структурная схема получения активированных катализаторов синтеза МУНТ

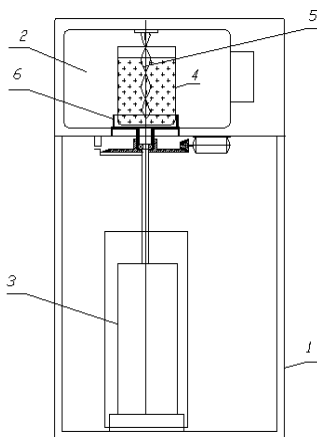


Рис. 11. Схема опытно-промышленной СВЧ-установки для активации катализатора:

- 1 – корпус; 2 – камера нагрева;
3 – пневмоцилиндр; 4 – емкость для раствора;
5 – перемешивающее устройство; 6 – поддон

Исходные компоненты для приготовления Ni–Mg катализатора из емкостей отделения 1 поступают в аппарат смешения 2, где нагреваются до 60 °С. Водный раствор компонентов из аппарата 2 поступает на активацию физическим воздействием в электромагнитный аппарат 3 частотой 50 Гц, ультразвуковой аппарат 4 частотой 22 кГц или реактор с СВЧ-обработкой 5 частотой 2,45 ГГц (в зависимости от заданного качества МУНТ). Раствор после стадии активации из 3, 4 или 5 поступает в индукционную печь 6, где подвергается температурной обработке при 550...600 °С в течение 30 мин. Металлоксидный катализатор, полученный термическим методом разложения солей, механоактивируют с помощью дезинтегратора 7 для получения рабочей фракции.

Для активации раствора исходных компонентов катализатора СВЧ-воздействием разработана и изготовлена опытно-промышленная установка, представленная на рис. 11.

Преимуществом предлагаемой установки является наличие перемешивающего устройства (5), обеспечивающего интенсивное перемешивание раствора как в поперечном сечении емкости (4), так и по высоте, что способствует его равномерной активации сверхвысокочастотным воздействием.

Катализатор, приготовленный по разработанной технологии (активация переменным ЭМП), испытывали в промышленном реакторе синтеза МУНТ полунепрерывного действия производительностью до 2000 кг/год (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов).

Для приготовления в промышленных условиях активированного ЭМП катализатора использовали электромагнитный аппарат В-150К (время активации составляло 90 с), после чего раствор термически разлагали и механоактивировали согласно технологии приготовления катализатора. В процессе синтеза МУНТ использовали катализатор дисперсностью 80...140 мкм.

Эффективность разработанной технологии определяли по удельному выходу и качеству нанотрубок. Полученные морфологические и структурные характеристики МУНТ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Тип катализатора	Расход газа $G_{\text{газ}}$, л/ч	Температура синтеза, °C	Время синтеза, мин	Удельный выход МУНТ, $G_c / G_{\text{кат}}$	Диаметр МУНТ, нм	D/G
Неактивированный	400	650	40	5,23	20...80	0,96
Активированный ЭМП				7,3	20...50	0,83
Неактивированный	600	650	60	7,73	10...90	1,18
Активированный ЭМП				9,93	10...50	0,88

При использовании катализатора, активированного ЭМП, в процессе синтеза ($G_{\text{газ}} = 400$ л/ч, $t_{\text{синт.}} = 40$ мин) удельный выход МУНТ увеличился на 40%, при условиях ($G_{\text{газ}} = 600$ л/ч, $t_{\text{синт.}} = 60$ мин) удельный выход увеличился на 28,5%. По результатам испытаний принято решение об использовании разработанных технологий в серийном выпуске МУНТ на базе ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Общим результатом работы является научно обоснованное и экспериментально подтвержденное решение проблемы повышения активности каталитической системы синтеза МУНТ физическими методами воздействия.

1. Разработаны методы физической активации ЭМП, УЗ- и СВЧ-воздействиями Ni–Mg каталитической системы синтеза МУНТ, позволяющие получать нанопроduct с регулируемыми морфологическими и структурными характеристиками. Предложенные

методы позволяют увеличить удельный выход МУНТ на 30...80% и уменьшить их степень дефектности.

2. Поставлена и решена задача расчета оптимальной геометрии молекулярной системы раствора исходных компонентов Ni–Mg катализатора, обосновывающая образование в нем ионных комплексов, которые реструктурируются физическим воздействием. Реструктуризация приводит к увеличению количества и перераспределению активных центров роста нанотрубок.

3. Проведены комплексные экспериментальные исследования сравнительных показателей качества Ni–Mg систем, обработанных физическими методами воздействия. Выявлено увеличение удельной поверхности и времени активного действия катализатора в 2–2,5 раза. Доказано, что активированные катализаторы позволяют синтезировать МУНТ заданного качества (уменьшение разброса по диаметру и дефектности структуры)

4. Определены технологические параметры совмещенных процессов активации раствора исходных компонентов Ni–Mg катализатора (время активации УЗ- и СВЧ-воздействием – 10 с, ЭМП – 30 с).

5. Разработана структурная схема производства Ni–Mg катализатора, предусматривающая стадию активации раствора исходных компонентов каталитической системы физическими методами воздействия (УЗ, ЭМП, СВЧ), для повышения качества и удельного выхода МУНТ.

6. Разработана конструкция опытно-промышленной установки для проведения совмещенных процессов активации раствора исходных компонентов катализатора синтеза МУНТ СВЧ-воздействием частотой 2,45 ГГц.

7. Разработана и внедрена в производство (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) технология приготовления активированного ЭМП катализатора, позволяющая за счет снижения затрат на годовой объем производства (2000 кг МУНТ) получить экономический эффект в размере 3 450 000 р., а также увеличить объем производства на 40%.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Исследование методов повышения активности катализаторов для производства углеродных наноструктурных материалов / Е.А. Буракова, З.А. Михалева, А.Г. Ткачев // Химическая технология. – М., 2009. – № 2. – С. 81 – 86.

2. Исследование активации металлоксидных катализаторов для синтеза многослойных углеродных нанотрубок / Е.А. Буракова, А.Е. Бураков, А.Г. Ткачев и др. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 16, № 2. – С. 337 – 342.

3. Влияние сверхвысоких частот на каталитические системы синтеза углеродных наноматериалов / Е.А. Буракова, А.Е. Бураков, А.Г. Ткачев и др. // Химическая технология. – М., 2011. – № 9. – С. 81 – 86.

4. Применение углеродных нанотрубок для повышения эффективности работы волокистых фильтров сверхтонкого обеспыливания газов / А.Е. Бураков, А.Г. Ткачев, Е.А. Буракова и др. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 16, № 3. – С. 649 – 655.

5. Активация катализаторов синтеза углеродных наноматериалов : монография / Е.А. Буракова, А.Е. Бураков, А.Г. Ткачев. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG.2012. – 110 с. – ISBN 978-3-8484-0470-4.
6. Investigation of Methods for Improving the Activity of Catalysts for Producing Nanostructured Carbon Materials / E.A. Burakova, Z.A. Mikhaleva, A.G. Tkachev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2009. – V. 43, № 5. – P. 739 – 742.
7. Буракова, Е.А. Синтез и применение углеродных наноматериалов [Электронный ресурс] : лабораторные работы / Е.А. Буракова, А.Е. Бураков. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 32 с.
8. Буракова, Е.А. Влияние дисперсности катализатора на эффективность процесса получения углеродных наноматериалов / Е.А. Буракова, З.А. Михалева, А.Г. Ткачев // Фундаментальные и прикладные исследования, инновационные технологии, профессиональное образование : сб. тр. XI науч. конф. ТГТУ : в 2 ч. / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2006. – Ч. 2. – С. 64 – 66.
9. Буракова, Е.А. Метод обработки катализаторов для получения углеродных нанопроductов : сб. ст. магистрантов. – Вып. 9. / Е.А. Буракова. – Тамбов : ОАО «Тамбовполиграфиздат», 2007. – С. 125 – 128.
10. Буракова, Е.А. Катализаторы для синтеза углеродных наноматериалов : сборник конкурсных работ Всероссийского смотра-конкурса научно-технического творчества студентов ВУЗ «Эврика-2006» / З.А. Михалева, С.В. Рыбкин, Е.А. Буракова и др. – Новочеркасск, 2006. – С. 137–138.
11. Буракова, Е.А. Влияние активации катализатора на качество углеродного наноматериала, синтезированного на фильтрующей керамике / Е.А. Буракова, А.Е. Бураков, А.Г. Ткачев // Размерные эффекты в наноструктурах и проблемы нанотехнологий : сб. ст. конф. – Тамбов, 2009. – С. 58 – 62.
12. Буракова, Е.А. Методы физического модифицирования каталитической системы для синтеза углеродных наноструктурных материалов / Е.А. Буракова, А.Е. Бураков, Ткачев А.Г. и др. // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент : материалы II Всерос. науч.-инновационной молодежной конф. (с межд. участием) ; под ред. Д.О. Завражина. – Тамбов : Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2010. – С. 224 – 226.
13. Буракова, Е.А. Ультразвуковая активация каталитических систем синтеза углеродных нанотрубок / Ю.М. Попова, Е.А. Буракова // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент : материалы III Всерос. науч.-инновационной молодежной конф. (с межд. участием) ; под ред. Д.О. Завражина. – Тамбов : Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2011. – С. 199 – 202.
14. Буракова, Е.А. Воздействие ультразвука на диспергирование углеродных наноматериалов / Е.А. Буракова, З.А. Михалева, А.Г. Ткачев // Технология химических волокон и композиционных материалов на их основе : Всерос. студ. олимпиада. – СПб. : Изд-во «Композитный мир», 2006. – С. 24–25.
15. Буракова, Е.А. Наномодифицированные фильтрующие материалы тонкой очистки газов / О.Ю. Яцишина, Е.А. Буракова, Ю.А. Герасимова и др. // Инновационные технологии и материалы (ИТМ-2011) : сб. тр. Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Воронеж : Воронежский гос. техн. ун-т, 2011. – С. 206 – 208.

16. Буракова, Е.А. Влияние методов диспергирования углеродных наноматериалов на прочность бетонов / М.Н. Ладохина, Е.А. Буракова // Труды ТГТУ : сб. науч. ст. молодых ученых и студентов / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2007. – Вып. 20. – С. 35 – 38.

Патенты:

17. Пат. на ИЗ № 2443470. Способ активации металлоксидных катализаторов синтеза углеродных наноматериалов, В01J23/26 / Буракова Е.А., Ткачев А.Г., Бураков А.Е., Иванова И.В., Блохин А.Н. ; опубл. 27.02.2012.

18. Пат. на ИЗ №2411069. Способ модификации пористой структуры неорганической мембраны углеродным наноматериалом, В01D71/02(2006.01), В82В3/00(2006.01) / Бураков А.Е., Буракова Е.А., Иванова И.В., Ткачев А.Г. ; опубл. 10.02.2011.

Подписано в печать 23.04.2012.
Формат 60 × 84/16. 0,93 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 207
Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14