




Влияние термообработки на свойства катализатора синтеза углеродных нанотрубок




Елена А. Буракова	¹	elenburakova@ya.ru	 0000-0001-8927-7433
Галина С. Бесперстова	¹	bes.galina@mail.ru	 0000-0001-5961-3432
Марина А. Неверова	¹	gaaral@mail.ru	
Алексей Г. Ткачев	¹		 0000-0001-5099-9682
Николай А. Чапаксов	¹	tchapaxov.nikolaj@ya.ru	
Артем В. Рухов	¹	artem1@inbox.ru	

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 116, г. Тамбов, 392000, Россия

Аннотация. В данной работе изучено влияние термообработки на текстурные характеристики Co-Mo/Al₂O₃ катализатора синтеза углеродных нанотрубок (УНТ). Экспериментально доказано, что условия термообработки на стадии получения металлоксидного катализатора оказывают существенное влияние не только на его морфологию, но и на его активность в процессе синтеза УНТ. Выявлено, что реализация термической обработки раствора исходных компонентов в одну стадию (разложение) позволяет получить каталитическую систему с удельной поверхностью $S_{\text{кат}} \sim 14 \div 26 \text{ м}^2/\text{г}$ и удельным выходом $\gamma \sim 5,2 \div 9,4 \text{ г}_{\text{УНТ}}/\text{г}_{\text{кат}}$, а в две стадии (разложение/прокаливание) – $S_{\text{кат}} \sim 30 \div 147 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\gamma \sim 18,6 \div 30,0 \text{ г}_{\text{УНТ}}/\text{г}_{\text{кат}}$. При этом наименьшей степенью дефектности ($I_{\text{DG}} \sim 0,53 \div 0,72$) обладают УНТ, синтезированные на катализаторах, сформированных в результате термического разложения в течение 10 мин при 350 °С и прокаливания при 500 °С, диаметр нанотрубок составлял 15 ÷ 19 нм. Использование в процессе синтеза УНТ металлоксидного катализатора, прошедшего прокаливание при более высоких температурах (700 °С и выше), приводит к увеличению диаметра и степени дефектности формируемых наноструктур. Таким образом, введение дополнительной стадии термообработки – прокаливания в процесс получения Co-Mo/Al₂O₃ катализатора дает возможность гибкого управления качественными показателями не только формируемых металлоксидных систем, но и синтезируемых на них УНТ.

Ключевые слова: катализатор, термическое разложение, прокаливание, синтез, углеродные нанотрубки

The influence of heat treatment on the properties of the catalyst for the synthesis of carbon nanotubes

Elena A. Burakova	¹	elenburakova@ya.ru	 0000-0001-8927-7433
Galina S. Besperstova	¹	bes.galina@mail.ru	 0000-0001-5961-3432
Marina A. Neverova	¹	gaaral@mail.ru	
Alexey G. Tkachev	¹		 0000-0001-5099-9682
Nikolay A. Chapaksov	¹	tchapaxov.nikolaj@ya.ru	
Artem V. Rukhov	¹	artem1@inbox.ru	

¹ Tambov State Technical University Sovetskaya street, 106, Tambov, 392000, Russia

Abstract. In this paper, we studied the effect of heat treatment on the texture characteristics of Co-Mo/Al₂O₃, a catalyst for the synthesis of carbon nanotubes (CNTs). It has been experimentally proved that the heat treatment conditions at the stage of obtaining the metal oxide catalyst have a significant effect not only on its morphology, but also on its activity in the process of synthesis of CNTs. It was found that the implementation of the heat treatment of the starting components in one stage (decomposition) allows to obtain a catalytic system with a specific surface of $\sim 14 \div 26 \text{ m}^2/\text{g}$ and a specific yield of $\gamma \sim 5.2 \div 9.4 \text{ g}_{\text{CNT}}/\text{g}_{\text{cat}}$, and in two stages (decomposition / calcination) - $S_{\text{cat}} \sim 30 \div 147 \text{ m}^2/\text{g}$ and $\gamma \sim 18.6 \div 30.0 \text{ g}_{\text{CNT}}/\text{g}_{\text{cat}}$. The smallest degree of defectiveness ($I_{\text{DG}} \sim 0.53 \div 0.72$) includes CNTs synthesized on a catalyst formed as a result of thermal changes for 10 min at 350 °C and calcination at 500 °C, the diameter of the nanotubes is 15 ÷ 19 nm. The use of a metal oxide catalyst during the synthesis of CNTs, which has been calcined at higher temperatures (700 °C and above), leads to an increase in the speed and degree of defectiveness of the resulting nanostructures. Thus, the introduction of an additional heat treatment stage — calcination in the process of obtaining the Co-Mo/Al₂O₃ catalyst — makes it possible to flexibly control the quality parameters of not only the formed metal oxide systems, but also the CNTs synthesized on them.

Keywords: catalyst, thermal decomposition, calcination, synthesis, carbon nanotubes

Введение

Металлоксидные катализаторы имеют широкую область применения и нанотехнологии не исключение. Так каталитические системы используют в процессе синтеза углеродных

нанотрубок (УНТ) методом газофазного химического осаждения (ГФХО). УНТ находят применение в различных областях науки и техники благодаря своим необычным свойствам, определяющимся главным образом их структурой

Для цитирования

Буракова Е.А., Бесперстова Г.С., Неверова М.А., Ткачев А.Г., Чапаксов Н.А., Рухов А.В. Влияние термообработки на свойства катализатора синтеза углеродных нанотрубок // Вестник ВГУИТ. 2020. Т. 82. № 1. С. 237–246. doi:10.20914/2310-1202-2020-1-237-246

For citation

Burakova E.A., Besperstova G.S., Neverova M.A., Tkachev A.G., Chapaksov N.A., Rukhov A.V. The influence of heat treatment on the properties of the catalyst for the synthesis of carbon nanotubes. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2020. vol. 82. no. 1. pp. 237–246. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2020-1-237-246

и морфологией. Так в [1] продемонстрировано влияние хиральности на проводимость наноструктур. Авторы в работе [2] выявили влияние текстурных характеристик УНТ на свойства композитов, а в [3] получили зависимость эффективной проводимости композита от длины наноструктур, выступающих в качестве модификатора. Таким образом, для каждой области применения необходимо синтезировать УНТ с определенными характеристиками в промышленных объемах, что делает актуальным вопрос управляемого синтеза углеродных наноструктур.

Синтез углеродных наноматериалов методом ГФХО является сложным (многофакторным). Поэтому управлять качественными и количественными характеристиками УНТ в процессе их получения можно не только через температуру, продолжительность синтеза, природу и расход газа [4], но и через катализатор [5–7]. Катализатор является самым мощным инструментом в управлении характеристиками УНТ, так как формирование наноструктур происходит на активных центрах каталитической системы.

Текстурные характеристики УНТ зависят от способа [8–10], режимных параметров получения, химического и фазового состава катализатора. Самый простой способ управлять морфологией УНТ – это варьирование составом катализатора, заключающееся в подборе основных компонентов каталитической системы и их содержания. Обычно металлоксидная каталитическая система синтеза УНТ содержит активный компонент, носитель и промотор.

В качестве активного компонента используются, как правило, металлы с вакантной d-орбиталью, обеспечивающей эффективное взаимодействие с углеводородами. Так, наиболее активным металлом является Fe является наиболее активным металлом [11, 12], но степень графитизации выше у наноматериала, синтезированного на Ni-содержащем катализаторе [13]. Часто катализатор содержит не один активный компонент, а несколько, т.к. биметаллическая металлоксидная каталитическая система в процессе синтеза УНТ эффективнее, чем монометаллическая [14–18]. При этом в работах [19, 20] установлено влияние данного аспекта на диаметр синтезируемых наноструктур. Помимо активного компонента в катализаторе присутствует носитель – вещество, препятствующее спеканию активного компонента [6]. В роли носителя обычно используют Al_2O_3 , MgO , CaO , Si_2O_3 др.

Дополнительно к описанным выше компонентам в состав катализатора может вводиться промотирующее вещество. Наиболее востребованным промотором является Mo, введение его в состав катализатора приводит не только к увеличению его эффективности ($\gamma_{\text{угл}}/\gamma_{\text{кат}}$) [21], но и к уменьшению диаметра синтезируемых на

нем УНТ [22–25]. Иногда в качестве промотора используют Y [26], Cd [27], W [22] и Cr [28]. Металлоксидный катализатор в первые минуты синтеза УНТ восстанавливается водородом, выделившимся в результате разложения углеводородного сырья, до металлических частиц, на которых и происходит формирование УНТ. Однако, согласно [29], некоторые компоненты активны не только в металлическом виде, но и в оксидной и карбидной форме.

Другим способом управления морфологией УНТ является – подбор режимных параметров процесса получения катализатора. Этот вопрос является малоизученным и требует более детальной проработки, так как использование данного подхода к процессу получения металлоксидного катализатора может позволить добиться снижения себестоимости синтезированных с заданными параметрами УНТ за счет увеличения эффективности каталитической системы.

Цель работы – изучение влияния термообработки на стадии получения $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора на его текстурные характеристики и эффективность в процессе синтеза УНТ методом ГФХО.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение возможности получения катализатора, способного формировать УНТ, в результате одностадийной термообработки раствора исходных компонентов;
- оценка роли прокаливания в процессе получения металлоксидного катализатора синтеза УНТ.

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов для получения катализатора использовали $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (хч), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и дистиллированную воду. Для повышения активности катализатора в систему вводили промотор, так как введение в небольшом количестве молибдена (исходное вещество – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) способствовало увеличению эффективности формируемой металлоксидной системы [30], в других работах указывали, что наличие Mo улучшает диспергирование активного компонента [31].

Рассматриваемый способ получения $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора заключался в растворении исходных реактивов в деионизированной воде при температуре 50–60 °С, термообработке полученного раствора исходных компонентов и измельчении сформированной каталитической системы. Особое внимание необходимо уделять процессу термообработки, который можно реализовывать как в одну (термическое разложение предкатализатора), так и в две стадии (термическое разложение и прокаливание предкатализатора). Схема получения катализатора методом термического разложения представлена на рисунке 1

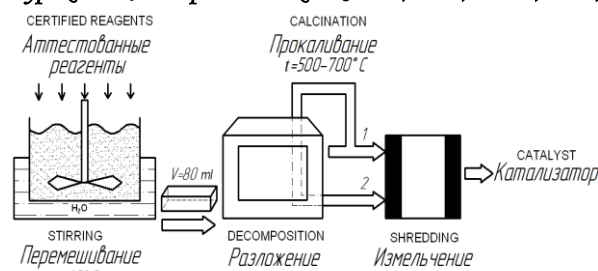


Рисунок 1. Схема получения катализатора методом термического разложения

Figure 1. The scheme for producing the catalyst by thermal decomposition

В процессе получения $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора температуры разложения и прокаливания варьировали в диапазоне 350–700 °С. Нижняя температурная граница была выбрана на основе данных по разложению исходных компонентов, например, нитрат кобальта разлагается при 285 °С [32], а также предположения, что при низких температурах происходит формирование однородных меньших по размеру зерен катализатора. Высокие же температуры вызывают формирование грубых систем. В [33] авторы сообщают о том, что уменьшение размера зерна катализатора снижает его диффузионное и тепловое сопротивление и, следовательно, увеличивает активность.

В качестве параметра, характеризующего эффективность полученного катализатора в процессе синтеза УНТ методом ГФХО, использовали удельный выход нанопродукта (γ , $\text{г}_{\text{УНТ}}/\text{г}_{\text{кат}}$). Синтез УНТ на исследуемых образцах катализатора проводили в лабораторном кварцевом реакторе периодического действия, в качестве углеродсодержащего газа использовали этилен, продолжительность синтеза УНТ составляла 30 минут, температура – 650 °С.

Оценку влияния условий термообработки предкатализатора на текстурные характеристики (удельная поверхность, объем пор) проводили по физической адсорбции азота с использованием анализатора «Сорботметр-М» (ЗАО «Катакон», г. Новосибирск). Для анализа использовали пятиточечный сравнительный метод изотерм для углеродной сажи А.В. Киселёва.

Электронно-микроскопические исследования образцов катализаторов и синтезированных на них УНТ проводили с использованием электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss, Германия). Степень дефектности синтезируемых УНТ определяли при помощи спектрометра комбинированного рассеивания DXR Raman Microscope (ThermoScientific, США) по соотношению интенсивностей пиков D и G. Для анализа полученных образцов использовали приборную базу Центра коллективного пользования

ГТТУ «Получение и применение полифункциональных наноматериалов» (г. Тамбов).

Результаты и обсуждение

Катализатор, сформированный в результате термического разложения предкатализатора – раствора исходных компонентов в течение 10–50 мин при 350 °С (рисунок 1), позволяет синтезировать многослойные УНТ. Влияние времени разложения предкатализатора на характеристики металлооксидной системы представлены на рисунке 2.

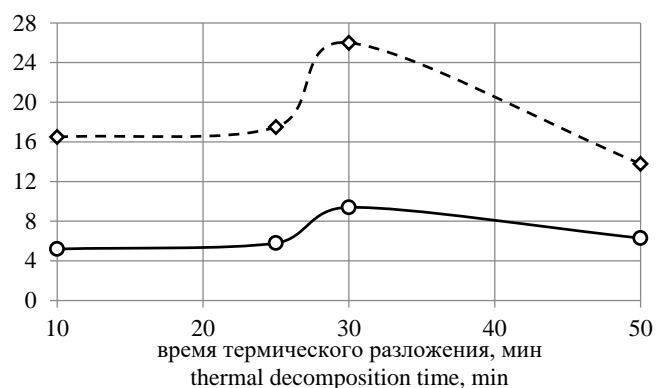


Рисунок 2. Влияние времени разложения предкатализатора на характеристики $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ металлооксидной системы

Figure 2. Influence of the decomposition time of the precatalyst on the characteristics of the $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ metal oxide system

Основные характеристики синтезированных УНТ были получены на основе результатов СЭМ и выполненных расчетов согласно [34], результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики УНТ, синтезированных на $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, полученном в результате одностадийной термообработки при 350 °С

Table 1.

Characteristics of CNTs synthesized on a $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst obtained as a result of a single-stage heat treatment at 350 °С

Катализатор Catalyst	Время разложения, мин Decomposition time, min	D_{CNT} , nm	d_{CNT} , nm	Количество слоев, шт. Number of layers, pcs
1	10	18	12	9
2	25	19	13	9
3	30	14	9	7
4	50	15	10	7

Таким образом, катализатор, полученный в результате длительной термообработки, способствует получению УНТ меньшего диаметра с меньшим количеством слоев.

Анализ данных таблицы 1 позволил выявить, что наибольшей эффективностью обладает образец катализатора, прошедший термообработку

при 350 °С в течение 30 мин. Морфология данного образца катализатора представлена на рисунке 3.

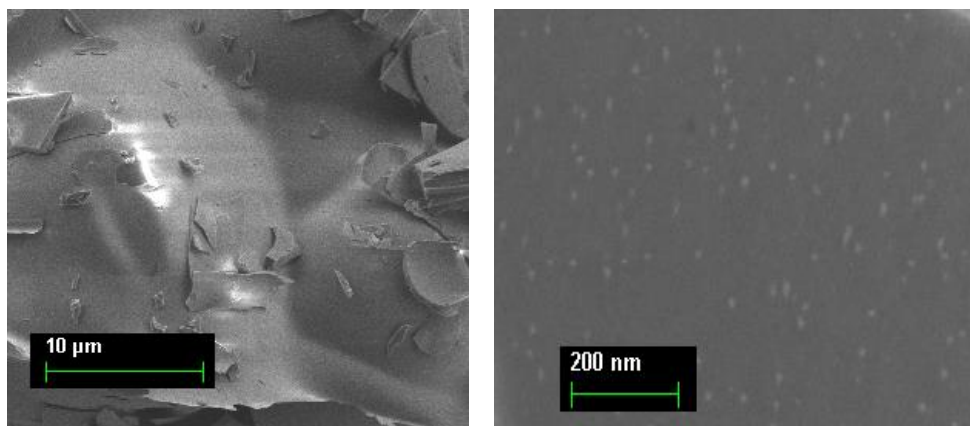


Рисунок 3. СЭМ-изображения Co-Mo/Al₂O₃ катализатора, прошедшего термообработку при 350 °С в течение 30 мин
Figure 3. SEM images of a Co-Mo/Al₂O₃ catalyst subjected to heat treatment at 350 °С for 30 min

В образце отсутствуют ярко выраженные зерна катализатора, что говорит о том, что при данной температуре и продолжительности термообработки процесс формирования их только начинает происходить.

При этом использование данной каталитической системы в процессе синтеза углеродных наноструктурных материалов позволяет формировать УНТ диаметром 8÷20 нм со степенью дефектности $I_{D/G} = 0.99$ (рисунок 4).

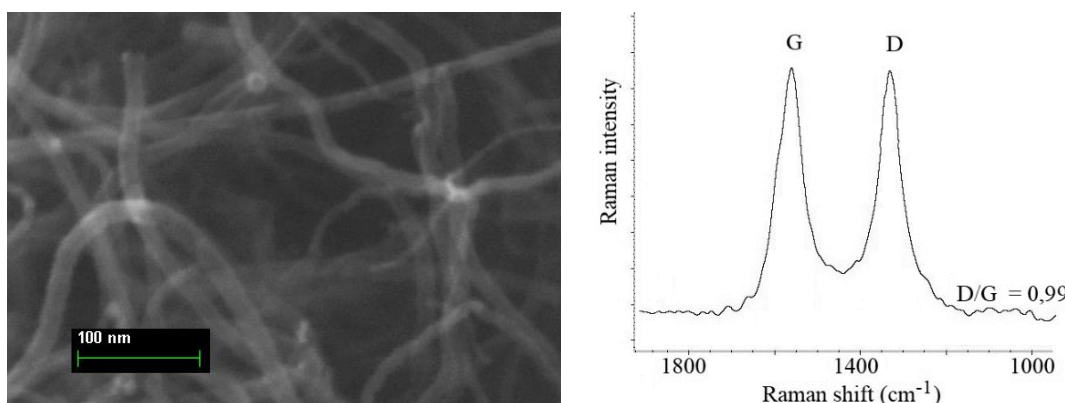


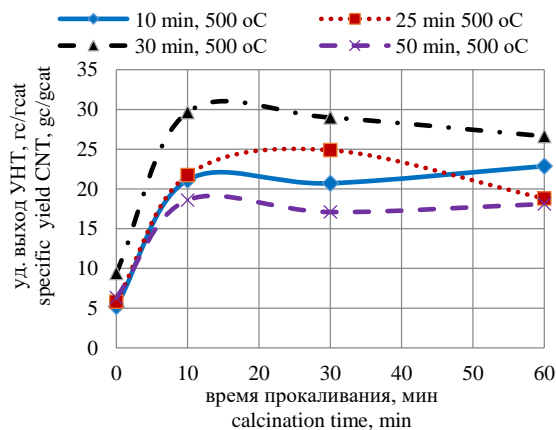
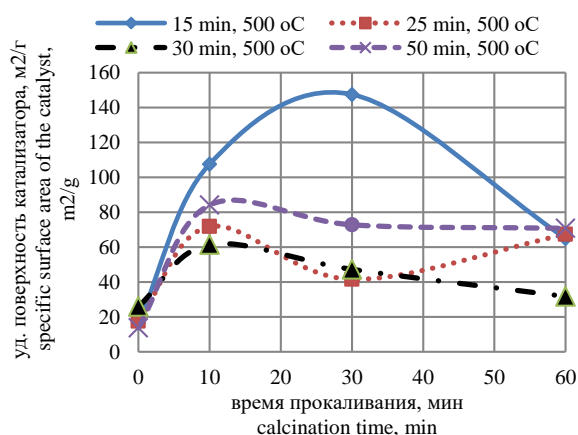
Рисунок 4. СЭМ-изображения и спектры КР нанотрубок, полученных на катализаторе, прошедшем термообработку при 350 °С в течение 30 мин

Figure 4. SEM images and Raman spectra of nanotubes obtained on a catalyst subjected to heat treatment at 350 °С for 30 min

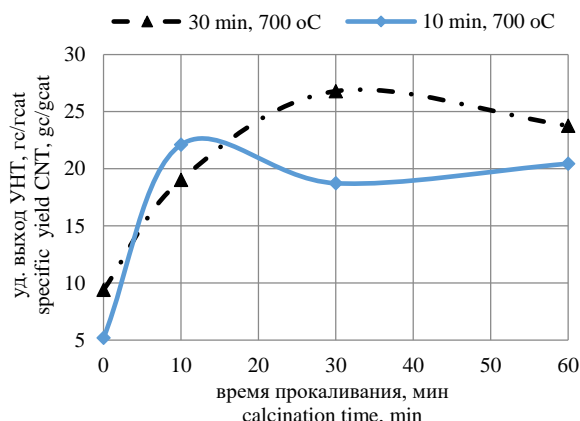
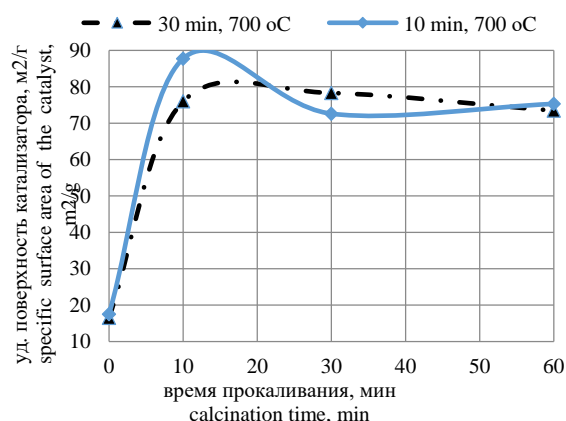
Введение в методику получения Co-Mo/Al₂O₃ катализатора второго этапа термообработки – прокаливания позволило повысить эффективность катализатора в процессе синтеза УНТ методом ГФХО. Цель прокаливания – удаление органики и окончательное разложение присутствующих в образце нитратов, а также завершение процесса формирования металлоксидной каталитической системы. Прокаливание системы, полученной в результате термического разложения раствора исходных компонентов катализатора при 350 °С, приводит к уменьшению навески образца на 40–75%.

Проведенные исследования показали, что на удельную поверхность катализатора и его эффективность влияет не только продолжительность, но и температура прокаливания. Сформированную в результате термического разложения систему подвергали прокаливанию при температуре 500 и 700 °С, полученные результаты представлены на рисунке 5.

Дополнительные характеристики многослойных УНТ, синтезированных на Co-Mo/Al₂O₃ катализаторе, полученном в результате двустадийной термообработки, отражены в таблице 2.



a



b

Рисунок 5. Влияние режимов прокаливания на характеристики Co-Mo/Al₂O₃ катализатора: а – 500 °С; б – 700 °С
Figure 5. The influence of calcination modes on the characteristics of the Co-Mo/Al₂O₃ catalyst: а – 500 °С; б – 700 °С

Таблица 2.

Характеристики УНТ, синтезированных на Co-Mo/Al₂O₃ катализаторе, полученном в результате двустадийной термообработки

Table 2.

Characteristics of CNTs synthesized on a Co-Mo /Al₂O₃ catalyst obtained as a result of two-stage heat treatment

Катализатор Catalyst	T, °C	Время прокаливания, мин Calcination time, min	D _{CNT} , nm	D _{CNT} , nm	Количество слоев, шт. Number of layers, pcs	I _{D/G}
1	500	10	15	11	5	0,72
		30	19	15	6	0,53
		60	19	15	6	0,72
2		10	14	11	5	-
		30	19	15	6	-
		60	15	11	5	-
3		10	13	10	5	0,90
		30	12	9	5	0,89
		60	12	9	5	0,94
4		10	15	11	5	-
		30	15	11	5	-
		60	13	10	5	-
5	700	10	13	9	6	0,96
		30	13	9	6	0,9
		60	14	9	6	0,93
6		10	14	10	6	1,13
		30	16	12	6	0,96
		60	14	11	6	1,02

Наименьшей степенью дефектности ($I_{D/G} \sim 0.53 \div 0.72$) обладают УНТ, синтезированные на катализаторах, сформированных в результате кратковременного термического разложения в течение 10 мин и прокаливания при 500 °С, диаметр нанотрубок составлял $15 \div 19$ нм. Введение дополнительной стадии термообработки – прокаливания в процесс получения $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора способствовало уменьшению количества стенок в синтезируемых наноструктурах.

Анализ рисунка 5 позволил сделать вывод о том, что наибольшей эффективностью в процессе синтеза УНТ методом ГФХО обладают образцы $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора № 3 и № 6 (термическое разложение в течение 30 мин при 350 °С), прошедшие вторую стадию термообработки – прокаливание в течение 10 мин при 500 °С и 30 мин при 700 °С соответственно. Морфология полученных образцов катализатора и синтезированных при одинаковых условиях на них УНТ представлены на рисунке 6

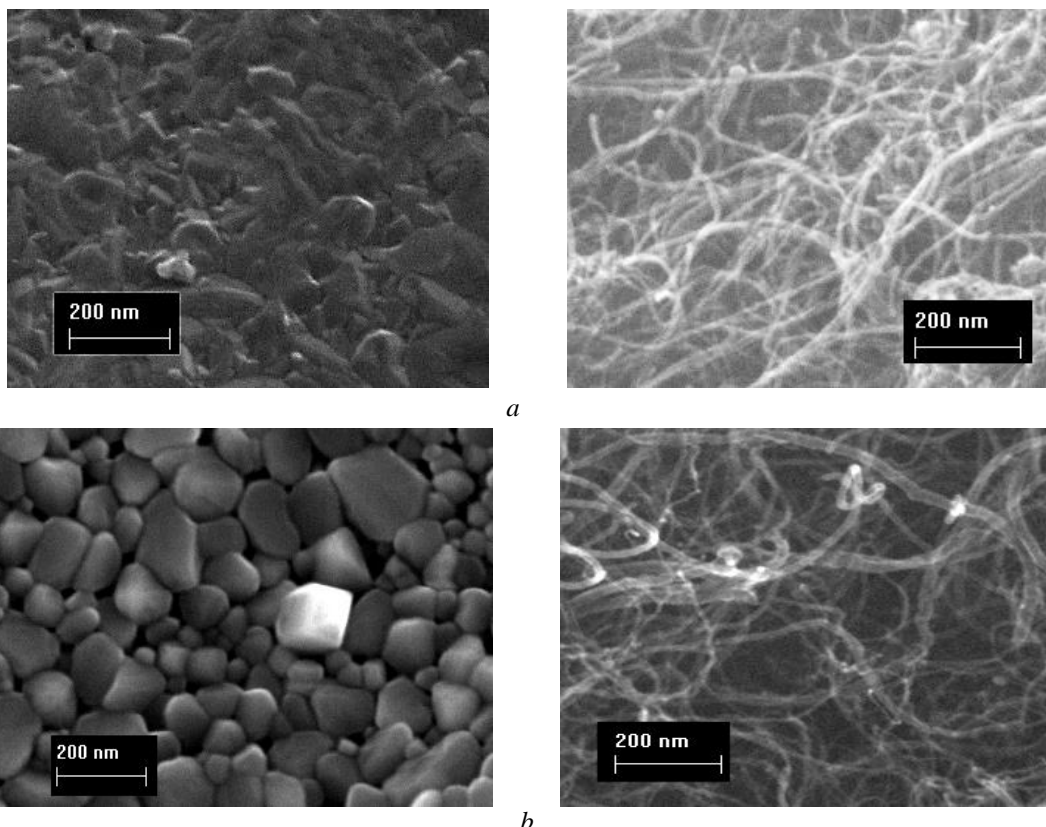


Рисунок 6. СЭМ-изображение $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора, прошедшего прокаливание в течение 10 мин при 500 °С (а) и 30 мин при 700 °С (б) и синтезированных УНТ соответственно

Figure 6. SEM image of a $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ catalyst calcined for 10 min at 500 °C (a) and 30 min at 700 °C (b) and synthesized CNTs, respectively

Сравнительный анализ СЭМ-изображений катализатора показал, что при более высоких температурах прокаливания формируются зерна катализатора с выраженной границей, размер зерен составляет $40 \div 200$ нм, а при 500 °С зерна не имеют выраженной границы. При этом на обоих образцах катализатора в процессе ГФХО формируются УНТ диаметром $6 \div 25$ нм.

Спектры КР данных УНТ представлены на рисунке 7.

Степень дефектности УНТ ($I_{D/G}$), синтезированных на $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, прошедшем прокаливание в течение 10 мин при 500 °С (1) и 30 мин при 700 °С (2), отличается незначительно и составляет 0,9 и 0,96 соответственно.

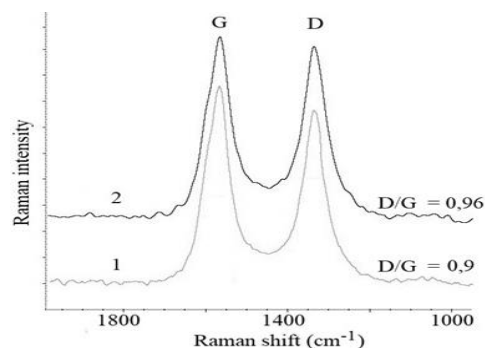


Рисунок 7. Спектры КР нанотрубок, синтезированных на $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, прошедшем прокаливание в течение: 1 – 10 мин при 500 °С; 2 – 30 мин при 700 °С

Figure 7. Raman spectra of nanotubes synthesized on a $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ catalyst, calcined for: 1 – 10 min at 500 °C; 2 – 30 min at 700 °C

Функционализированные формы УНТ [35], синтезированных на полученном в данной работе катализаторе, в настоящее время испытывают в лабораторных условиях в качестве модификатора, влияющего на теплопроводность жидкостей [36].

Заключение

Проведенное экспериментальное исследование позволило оценить роль термической обработки в процессе формирования $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора методом термического разложения нитратов. Доказано, что катализатор, формируемый в результате одной стадии термообработки (термическое разложение при 350 °С) и двух стадий (термическое разложение и прокаливание), способен образовывать УНТ. Выявлено, что наибольшей активностью в процессе синтеза УНТ методом ГФХО ($9,4 \text{ г}_{\text{УНТ}}/\text{г}_{\text{кат}}$) обладает катализатор, прошедший одностадийную обработку в течение 30 мин при 350 °С. Замечено, что при увеличении продолжительности стадии термообработки незначительно уменьшается среднее значение внешнего диаметра УНТ.

Введение в процесс получения катализатора синтеза УНТ второй стадии термообработки – прокаливания (термообработка при более высоких температурах, нежели первая стадия) позволило выявить наиболее рациональные режимы его получения. В работе показано, что на эффективность $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора влияет

не только продолжительность, но и температура термообработки. Наиболее эффективные катализаторы формируются в результате двустадийной термообработки (первая стадия – выдержка предкатализатора в течение 10 и 30 мин при 350 °С, вторая – выдержка системы, полученной в результате первой стадии, в течение 10 мин при 500 °С и 30 мин при 700 °С). Удельный выход УНТ на данных катализаторах составляет $22 \div 30 \text{ г}_{\text{УНТ}}/\text{г}_{\text{кат}}$. Итак, реализация процесса получения катализатора в две стадии термообработки позволяет увеличить его эффективность в процессе синтеза УНТ в ~3 раза.

На примере образца, прокаленного в течение 10 мин при 700 °С, можно сделать вывод о том, что эффективность катализатора не всегда связана с его удельной поверхностью. Предположительно это может быть связано с тем, что металлоксидный катализатор в процессе синтеза УНТ претерпевает изменения (восстановление его до металлических частиц на которых и происходит формирование и рост наноструктур). Предлагаемый в работе подход к получению катализатора синтеза УНТ позволяет не только регулировать эффективность формируемой металлоксидной каталитической системы, но и степень дефектности синтезируемых на ней УНТ.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-43-680005.

Литература

- 1 Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.
- 2 Esawi A.M.K., Morsi K., Sayed A. et al. The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2011. V. 42. № 3. P. 234–243. doi: 10.1016/j.compositesa.2010.11.008
- 3 Zare Y., Rhee K.Y. The effective conductivity of polymer carbon nanotubes (CNT) nanocomposites // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2019. V. 131. P. 15–21. doi: 10.1016/j.jpcs.2019.03.006
- 4 Kulmeteva V.B., Maltsev I.A. Effect of specification catalytic pyrolysis of ethanol vapor on characteristic of carbon nanotubes // Digital scientific journal. 2014. V. 6. URL: <http://www.science-education.ru/pdf/2014/6/739.pdf>
- 5 Motaraghe S., Kini J.M., Schulz S.E., Hermann S. Effects of catalyst configurations and process conditions on the formation of catalyst nanoparticles and growth of single-walled carbon nanotubes // Microelectronic Engineering. 2017. V. 167. P. 95–104. doi: 10.1016/j.mee.2016.11.007
- 6 Shah K.A., Tali B.A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates // Materials Science in Semiconductor Processing. 2016. V. 41. P. 67–82. doi: 10.1016/j.mssp.2015.08.013
- 7 Lin J., Yang Y., Zhang H. et al. Carbon nanotube growth on titanium boride powder by chemical vapor deposition: Influence of nickel catalyst and carbon precursor supply // Ceramics International. 2020. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.002
- 8 Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: СО РАН, 2011. 262 с.
- 9 Guo Y., Zhai G., Ru Y. et al. Effect of different catalyst preparation methods on the synthesis of carbon nanotubes with the flame pyrolysis method // AIP Advances. 2018. V. 8. 035111. doi: 10.1063/1.5020936
- 10 Yao C., Bai W., Geng L., He Y. et al. Experimental study on microreactor-based CNTs catalysts: Preparation and application // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2019. V. 583. 124001. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124001
- 11 Acomb J.C., Wu C., Williams P.T. The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks // Applied Catalysis b-Environmental. 2016. V. 180. P. 497–510. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.06.054
- 12 Sivakumar V.M., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. et al. Optimized parameters for carbon nanotubes synthesis over Fe and Ni catalysts via methane CVD // Reviews on advanced materials science. 2011. V. 27. P. 25–30.

- 13 Ganiyu S.A., Muraza O., Hakeem A.S. et al. Carbon nanostructures grown 3D silicon carbide foams: Role of intermediate silices layer and metal growth // *Chemical Engineering Journal*. 2014. V. 258. P. 110–118. doi: 10.1016/j.cej.2014.05.150
- 14 Magrez A., Seo J.W., Smajda R. et al. Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes: Towards high yield and low temperature growth // *Materials*. 2010. V. 3. № 11. P. 4871–4891. doi: 10.3390/ma3114871
- 15 Скичко Е.А., Ломакин Д.А., Гаврилов Ю.В. и др. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом газовых смесей переменного состава // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 3–2. С. 414–416.
- 16 Yao D., Zhang Y., Williams P.T. et al. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from realworld waste plastics: Influence of catalyst composition and operational parameters // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 221. P. 584–597. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.035
- 17 Al-Fatesh A.S., Fakeeha A.H., Ibrahim A.A. et al. Decomposition of methane over alumina supported Fe and Ni-Fe bimetallic catalyst: Effect of preparation procedure and calcination temperature // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2018. V. 22. № 2. P. 239–247. doi: 10.1016/j.jscs.2016.05.001
- 18 Yao D., Zhang Y., Williams P.T. et al. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from real-world waste plastics: Influence of catalyst composition and operational parameters // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 221. P. 584–597. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.035
- 19 Пат. № 2427674, RU, D01F9/127, C01B31/02, B82B3/00. Способ получения волокнистых углеродных структур каталитическим пиролизом / Постнов В.Н., Новиков А.Г., Романычев А.И. Патентообладатель: ЗАО ИЛИП, ООО «Нанотехсинтез», ООО «Нанокاربпродукт». № 2009145971; Заявл. 08.12.2009; Оpubл. 27.08.2011, Бюл. № 24.
- 20 Пат. № 2397951, RU, C01D31/02, D82D3/00. Способ получения углеродных нанотрубок / Шляхова Е.В., Окотурб А.В., Юданов Н.Ф. и др. Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН. № 2009100732; Заявл. 11.01.2009; Оpubл. 27.08.2010, Бюл. № 24.
- 21 Xu X., Huang S., Yang Z. et al. Controllable synthesis of carbon nanotubes by changing the Mo content in bimetallic Fe-Mo/MgO catalyst // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V. 127. № 2. P. 379–384. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.02.028
- 22 Liu H., Zhang Y., Li R., Sun X., Abou-Rachid H. Effects of bimetallic catalysts on synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes as nanoscale energetic materials // *Particuology*. 2011. V. 9. № 5. P. 465–470. doi: 10.1016/j.partic.2011.02.009
- 23 Wang G., Wang J., Wang H. et al. Preparation and evaluation of molybdenum modified Fe/MgO catalysts for the production of single-walled carbon nanotubes and hydrogen-rich gas by ethanol decomposition // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. V. 2. № 3. P. 1588–1595. doi: 10.1016/j.jece.2014.05.021
- 24 Qin S., Zhang C., Xu J. et al. Fe-Mo interactions and their influence on Fischer-Tropsch synthesis performance // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 392. № 1–2. P. 118–126. doi: 10.1016/j.apcata.2010.10.032
- 25 Wang G., Wang J., Wang H. et al. Preparation and evaluation of molybdenum modified Fe/MgO catalysts for the production of single-walled carbon nanotubes and hydrogen-rich gas by ethanol decomposition // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. V. 2. № 3. P. 1588–1595. doi: 10.1016/j.jece.2014.05.021
- 26 Зараменских К.С. Углеродные нанотрубки для керамических композитов: автореферат дис. кандидата химических наук. Москва, 2011. 18 с.
- 27 Karima M., Badiei A., Zarabadi-Poor P. The impact of cadmium loading in Fe/alumina and synthesis temperature on carbon nanotubes growth by chemical vapour deposition method // *J. Sci. Islam. Repub. Iran*. 2015. V. 26. № 1. P. 17–24.
- 28 Awadallah A.E. Promoting effect of group VI metals on Ni/MgO for catalytic growth of carbon nanotubes by ethylene chemical vapour deposition // *Chemical Papers*. 2015. V. 69. № 2. doi: 10.1515/chempap-2015-0029
- 29 Красников Д.В. Формирование активных центров катализаторов в процессах синтеза многослойных углеродных нанотрубок с контролируемыми свойствами. Новосибирск. 2015. 156 с.
- 30 Буракова Е.А., Бесперстова Г.С., Неверова М.А., Ткачев А.Г. и др. Особенности получения катализатора синтеза углеродных нанотрубок // *Вестник ВГУИТ*. 2019. Т. 81. № 2. С. 261–267. doi: 10.20914/2310-1202-2019-2-261-267
- 31 Wang G., Wang J., Wang H. et al. Preparation and evaluation of molybdenum modified Fe/MgO catalysts for the production of single-walled carbon nanotubes and hydrogen-rich gas by ethanol decomposition // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. V. 3. P. 1588–1595. doi: 10.1016/j.jece.2014.05.021
- 32 Корзанов В.С., Кетов А.А. Исследование термического поведения соединений // *Вестник пермского университета. Серия: химия*. 2012. № 2 (6). С. 48–54.
- 33 Романков П.Г., Курочкина М.И., Можжерин Ю.Я. и др. Процессы и аппараты химической промышленности: учебник для техникумов. Л.: Химия, 1989. 560 с.
- 34 Рухов А.В. Особенности определения длины углеродных нанотрубок. Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение // *Материалы II Международной научно-практической конференции*. 2017. С. 431–433.
- 35 Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Орлова Н.В., Кондрашов С.В. Окисление многослойных углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода: закономерности и эффекты // *Вестник ТГТУ*. 2016. Т. 2. № 2. С. 323–333.
- 36 Туголуков Е.Н., Аль-Шариф А.Дж., Дьячкова Т.П., Буракова Е.А. Исследование теплопроводности наномодифицированных жидкостей // *Вестник ТГТУ*. 2019. Т. 25. № 4. С. 323–333.

References

- 1 Rakov E.G. Nanotubes and fullerenes. Moscow, Universitetskaya kniga, Logos, 2006. 376 p. (in Russian).
- 2 Esawi A.M.K., Morsi K., Sayed A. et al. The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2011. vol. 42. no. 3. pp. 234–243. doi: 10.1016/j.compositesa.2010.11.008
- 3 Zare Y., Rhee K.Y. The effective conductivity of polymer carbon nanotubes (CNT) nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019. vol. 131. pp. 15–21. doi: 10.1016/j.jpcs.2019.03.006

- 4 Kulmeteva V.B., Maltsev I.A. Effect of specification catalytic pyrolysis of ethanol vapor on characteristic of carbon nanotubes. Digital scientific journal. 2014. vol. 6. Available at: <http://www.science-education.ru/pdf/2014/6/739.pdf>
- 5 Motaraghe S., Kini J.M., Schulz S.E. et al. Effects of catalyst configurations and process conditions on the formation of catalyst nanoparticles and growth of single-walled carbon nanotubes. Microelectronic Engineering. 2017. vol. 167. pp. 95–104. doi: 10.1016/j.mee.2016.11.007
- 6 Shah K.A., Tali B.A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. Materials Science in Semiconductor Processing. 2016. vol. 41. pp. 67–82. doi: 10.1016/j.mssp.2015.08.013
- 7 Lin J., Yang Y., Zhang H. et al. Carbon nanotube growth on titanium boride powder by chemical vapor deposition: Influence of nickel catalyst and carbon precursor supply. Ceramics International. 2020. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.002
- 8 Pahomov N.A. The scientific basis for the preparation of catalysts: an introduction to theory and practice. Novosibirsk, SO RAN, 2011. 262 p. (in Russian).
- 9 Guo Y., Zhai G., Ru Y. et al. Effect of different catalyst preparation methods on the synthesis of carbon nanotubes with the flame pyrolysis method. AIP Advances. 2018. vol. 8. 035111. doi: 10.1063/1.5020936
- 10 Yao C., Bai W., Geng L. et al. Experimental study on microreactor-based CNTs catalysts: Preparation and application. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2019. vol. 583. 124001. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124001
- 11 Acomb J.C., Wu C., Williams P.T. The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks. Applied Catalysis b-Environmental. 2016. vol. 180. pp. 497–510. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.06.054
- 12 Sivakumar V.M., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. et al. Optimized parameters for carbon nanotubes synthesis over Fe and Ni catalysts via methane CVD. Reviews on advanced materials science. 2011. vol. 27. pp. 25–30.
- 13 Ganiyu S.A., Muraza O., Hakeem A.S. et al. Carbon nanostructures grown 3D silicon carbide foams: Role of intermediate silics layer and metal growth. Chemical Engineering Journal. 2014. vol. 258. pp. 110–118. doi: 10.1016/j.cej.2014.05.150
- 14 Magrez A., Seo J.W., Smajda R. et al. Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes: Towards high yield and low temperature growth. Materials. 2010. vol. 3. no. 11. pp. 4871–4891. doi: 10.3390/ma3114871
- 15 Skichko E.A., Lomakin D.A., Gavrilov Yu.V. et al. An experimental study of the kinetic laws of the synthesis of carbon nanotubes by catalytic pyrolysis of gas mixtures of variable composition. Fundamental research. 2012. no. 3–2. pp. 414–416. (in Russian).
- 16 Yao D., Zhang Y., Williams P.T. et al. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from realworld waste plastics: Influence of catalyst composition and operational parameters. Applied Catalysis B: Environmental. 2018. vol. 221. pp. 584–597. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.035
- 17 Al-Fatesh A.S., Fakeeha A.H., Ibrahim A.A. et al. Decomposition of methane over alumina supported Fe and Ni–Fe bimetallic catalyst: Effect of preparation procedure and calcination temperature. Journal of Saudi Chemical Society. 2018. vol. 22. no. 2. pp. 239–247. doi: 10.1016/j.jscs.2016.05.001
- 18 Yao D., Zhang Y., Williams P.T. et al. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from real-world waste plastics: Influence of catalyst composition and operational parameters. Applied Catalysis B: Environmental. 2018. vol. 221. pp. 584–597. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.035
- 19 Postnov V.N., Novikov A.G., Romanychev A.I. A method of producing fibrous carbon structures by catalytic pyrolysis. Patent RF, no. 2427674, 2011. (in Russian).
- 20 Shlyahova E.V., Oktorub A.V., Yudanov N.F. et al. The method of producing carbon nanotubes. Patent RF, no. 2397951, 2010. (in Russian).
- 21 Xu X., Huang S., Yang Z. et al. Controllable synthesis of carbon nanotubes by changing the Mo content in bimetallic Fe–Mo/MgO catalyst. Materials Chemistry and Physics. 2011. vol. 127. no. 2. pp. 379–384. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.02.028
- 22 Liu H., Zhang Y., Li R. et al. Effects of bimetallic catalysts on synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes as nanoscale energetic materials. Particology. 2011. vol. 9. no. 5. pp. 465–470. doi: 10.1016/j.partic.2011.02.009
- 23 Wang G., Wang J., Wang H. et al. Preparation and evaluation of molybdenum modified Fe/MgO catalysts for the production of single-walled carbon nanotubes and hydrogen-rich gas by ethanol decomposition. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2014. vol. 2. no. 3. pp. 1588–1595. doi: 10.1016/j.jece.2014.05.021
- 24 Qin S., Zhang C., Xu J. et al. Fe–Mo interactions and their influence on Fischer–Tropsch synthesis performance. Applied Catalysis A: General. 2011. vol. 392. no. 1–2. pp. 118–126. doi: 10.1016/j.apcata.2010.10.032
- 25 Wang G., Wang J., Wang H. et al. Preparation and evaluation of molybdenum modified Fe/MgO catalysts for the production of single-walled carbon nanotubes and hydrogen-rich gas by ethanol decomposition. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2014. vol. 2. no. 3. pp. 1588–1595. doi: 10.1016/j.jece.2014.05.021
- 26 Zaramenskih K.S. Carbon Nanotubes for Ceramic Composites: abstract doctor of chemical sciences. Moscow, 2011. 18 p. (in Russian)
- 27 Karima M., Badiei A., Zarabadi-Poor P. The impact of cadmium loading in Fe/alumina and synthesis temperature on carbon nanotubes growth by chemical vapour deposition method. J. Sci. Islam. Repub. Iran. 2015. vol. 26. no. 1. pp. 17–24.
- 28 Awadallah A.E. Promoting effect of group VI metals on Ni/MgO for catalytic growth of carbon nanotubes by ethylene chemical vapour deposition. Chemical Papers. 2015. vol. 69. no. 2. doi: 10.1515/chempap-2015-0029
- 29 Krasnikov, D.V. The formation of active centers of catalysts in the synthesis of multilayer carbon nanotubes with controlled properties. Novosibirsk, 2015. 156 p. (in Russian).
- 30 Burakova E.A., Besperstova G.S., Neverova M.A. et al. Features of obtaining the catalyst for the synthesis of carbon nanotubes. Proceedings of VSUET. 2019. vol. 81. no. 2. pp. 261–267. doi: 10.20914/2310-1202-2019-2-261-267 (in Russian).

31 Wang G., Wang J., Wang H. et al. Preparation and evaluation of molybdenum modified Fe/MgO catalysts for the production of single-walled carbon nanotubes and hydrogen-rich gas by ethanol decomposition. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. vol. 3. pp. 1588–1595. doi: 10.1016/j.jece.2014.05.021

32 Korzanov V.S., Ketov A.A. Investigation of the thermal behavior of compounds. *Bulletin of Perm University. Series: chemistry*. 2012. no. 2 (6). pp. 48–54. (in Russian).

33 Romankov P.G., Kurochkina M.I., Mozzherin Yu.Ya. et al. Processes and apparatuses of the chemical industry: Textbook for technical schools. L., Himiya, 1989. 560 p. (in Russian).


34 Ruhov A.V. Features of determining the length of carbon nanotubes. Graphene and related structures: synthesis, production and application. Materials of the II International Scientific and Practical Conference. 2017. pp. 431–433. (in Russian).

35 Dyachkova T.P., Khan Yu.A., Orlova N.V., Kondrashov S.V. Oxidation of multilayer carbon nanotubes in hydrogen peroxide vapor: patterns and effects. *Bulletin of TSTU*. 2016. vol. 2. no. 2. pp. 323–333 (in Russian).


36 Tugolukov E.N., Al-Sharif A.J., Dyachkova T.P., Burakova E.A. Investigation of the thermal conductivity of nanomodified liquids. *Bulletin of TSTU*. 2019. vol. 25. no. 4. pp. 323–333. (in Russian).

Сведения об авторах

Елена А. Буракова к.т.н., доцент, кафедра техники и технологий производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, г. Тамбов, 392000, Россия, elenburakova@ya.ru


 <https://orcid.org/0000-0001-8927-7433>

Галина С. Бесперстова аспирант, кафедра техники и технологий производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, г. Тамбов, 392000, Россия, bes.galina@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-5961-3432>

Марина А. Неворова соискатель, кафедра техники и технологий производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, г. Тамбов, 392000, Россия, gaaral@mail.ru

Алексей Г. Ткачев д.т.н., профессор, кафедра техники и технологий производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, г. Тамбов, 392000, Россия

 <https://orcid.org/0000-0001-5099-9682>

Николай А. Чапаксов аспирант, кафедра техники и технологий производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, г. Тамбов, 392000, Россия, tchapaхов.nikolaj@ya.ru

Артем В. Рухов д.т.н., доцент, кафедра химии и химических технологий, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, г. Тамбов, 392000, Россия, artem1@inbox.ru

Вклад авторов

Елена А. Буракова предложила методику проведения эксперимента и организовала производственные испытания полученных образцов катализатора синтеза УНТ, обработка полученных данных

Галина С. Бесперстова проведение обзора литературных источников по катализаторам синтеза УНТ, проведение эксперимента

Марина А. Неворова написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несет ответственность за плагиат

Алексей Г. Ткачев консультация в области синтеза УНТ методом ГФХО

Николай А. Чапаксов проведение диагностики полученных катализаторов и синтезированных на них УНТ


Артем В. Рухов консультация в вопросах получения катализаторов синтеза УНТ

Конфликт интересов


Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Elena A. Burakova Cand. Sci. (Engin.), associate professor, technique and technology of production of nanoproducts department, Tambov State Technical University, 106, Sovetskaya Str., Tambov, Russia, elenburakova@ya.ru


 <https://orcid.org/0000-0001-8927-7433>

Galina S. Besperstova graduate student, technique and technology of production of nanoproducts department, Tambov State Technical University, 106, Sovetskaya Str., Tambov, Russia, bes.galina@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-5961-3432>

Marina A. Neverova applicant, technique and technology of production of nanoproducts department, Tambov State Technical University, 106, Sovetskaya Str., Tambov, Russia, gaaral@mail.ru

Alexey G. Tkachev Dr. Sci. (Engin.), professor, technique and technology of production of nanoproducts department, Tambov State Technical University, 106, Sovetskaya Str., Tambov, Russia

 <https://orcid.org/0000-0001-5099-9682>

Nikolay A. Chapaksov graduate student, technique and technology of production of nanoproducts department, Tambov State Technical University, 106, Sovetskaya Str., Tambov, Russia, tchapakov.nikolaj@ya.ru

Artem V. Rukhov Dr. Sci. (Engin.), associate professor, chemistry and chemical technology department, Tambov State Technical University, 106, Sovetskaya Str., Tambov, Russia, artem1@inbox.ru

Contribution

Elena A. Burakova proposed a methodology for the experiment and organized production tests of the obtained samples of catalyst synthesis CNT, processing of the data

Galina S. Besperstova the review of literature on catalysts for the synthesis of CNTs, the experiment

Marina A. Neverova wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Alexey G. Tkachev consultation in the field of CNT synthesis by GFCS

Nikolay A. Chapaksov diagnostics of the obtained catalysts and CNTs synthesized on them

Artem V. Rukhov consultation on the production of CNT synthesis catalysts

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 10/02/2020	После редакции 18/02/2020	Принята в печать 27/02/2020
Received 10/02/2020	Accepted in revised 18/02/2020	Accepted 27/02/2020