

Н.Н. Грызунова, кандидат физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

А.А. Викарчук, доктор физико-математических наук, профессор,
начальник НИО-6 «Нанокатализаторы и функциональные материалы»

М.Р. Шафеев, магистрант,
младший научный сотрудник НИО-6 «Нанокатализаторы и функциональные материалы»,

А.М. Грызунов, магистрант,
младший научный сотрудник НИО-6 «Нанокатализаторы и функциональные материалы»,
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: термообработка; отжиг; цельнометаллические катализаторы; температурные поля; увеличение удельной поверхности; развитая поверхность; вискерные структуры.

Аннотация: Катализаторы на основе металлов широко используются в промышленности и экологии. Обычно в качестве носителя катализаторов применяют пористую керамическую или оксидную основу, на которую разными способами наносят активные металлы. Основным недостатком существующей технологии – это слабая адгезия металла и основы, низкая механическая прочность, плохой теплообмен и контакт катализатора с газом. Последнее время перспективными являются катализаторы на основе неблагородных металлов и их оксидов, нанесенные и закрепленные на носители в виде сеток (например, из нержавеющей стали). Они более прочны, обладают высокой теплопроводностью, легко регенерируются, обеспечивают хороший контакт газа с катализатором. Однако металлические носители в виде сеток обладают низкой удельной поверхностью по сравнению с пористой керамикой, поэтому существует потребность в разработке способов повышения удельной поверхности металлической основы катализаторов.

В работе предложен способ увеличения удельной поверхности металлической сетки – носителя из нержавеющей стали для создания цельнометаллических катализаторов. Показано, что при разных режимах отжига можно получить развитую поверхность сетки – носителя в виде нановискерных структур или микропор, соединенных каналами, а также формировать особый фазовый состав поверхности, включая получение оксида железа.

Катализаторы с развитой поверхностью из оксида железа можно использовать в производстве аммиака, для дегидрирования олефиновых, алкилпиридиновых и алкилароматических углеводородов и др.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химической промышленности невозможно без создания новых технологий производства сырьевых компонентов и продуктов. В значительной мере успехи в этой области определяются широким применением катализаторов, в частности цельнометаллических, которые имеют массу достоинств [1–3], но один крупный недостаток – малую удельную поверхность. Поэтому актуальной проблемой является разработка способов увеличения удельной поверхности сетчатых, спиральных, ленточных металлических носителей для катализаторов на основе неблагородных металлов.

Развитую поверхность как катализаторов, так и металлического носителя можно формировать различными способами. Известен, например, способ создания развитой поверхности никелевых волокон [4], который заключается в синтезе волокон в водном растворе в присутствии поверхностно-активного вещества и неоднородного магнитного поля. В работе [5] показано, что наноструктурные объекты с большой удельной поверхностью можно получать методом электроосаждения. В работе [6] предложена комбинированная методика получения нанопористого материала на основе металла, а в работах [7; 8] описан способ создания развитой поверхности электроосажденной меди в виде вискерных наноструктур путем термообработки в кислородсодержащих средах.

В данной работе предлагается методом термообработки увеличить удельную поверхность металлической основы катализатора. В работе показано, что создавать

развитую поверхность сетчатого металлического носителя, например, из нержавеющей стали можно, если предварительно носитель подвергнуть термическому окислению при температурах 700–950 °С. При этом в зависимости от температуры, среды и времени термообработки можно получить поверхность с вискерной или пористой структурой и сложным рельефом.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для создания цельнометаллических катализаторов в качестве металлической основы – носителя нами была использована металлическая микросетка из нержавеющей стали марки 12Х18Н10. Удельную поверхность сетки предполагалось увеличить на порядок за счет создания путем термообработки специфического рельефа, фазового состава поверхности и формирования нановискерных структур.

Исследования микросетки при помощи дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) (EXSTAR DSC 7000) в кислородсодержащей среде показали, что структурные и фазовые изменения в нержавеющей стали происходят при температурах выше 700 °С. Поэтому отжиг проводился в печи СНОЛ 12-В на воздухе при температурах 750–950 °С. Эксперименты проводились с шагом в 50 °С при температурах 750 °С, 800 °С... 950 °С с выдержкой при каждой температуре 2 часа.

Для исследования влияния на морфологию и химический состав поверхности микросетки температурных полей использовали электронную микроскопию

(Carl Zeiss Sigma с рентгеноспектральным анализатором и JEOL JCM 6000).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические снимки показали, что после термообработки микросетки при температуре 750 °С в течение 2 часов морфология поверхности меняется, на поверхности микросетки появляются отдельные выступающие участки, из которых вырастают редкие, короткие висеры (рис. 1).

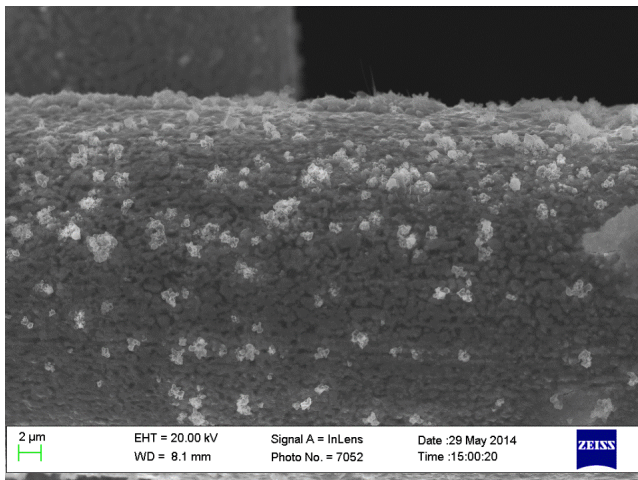
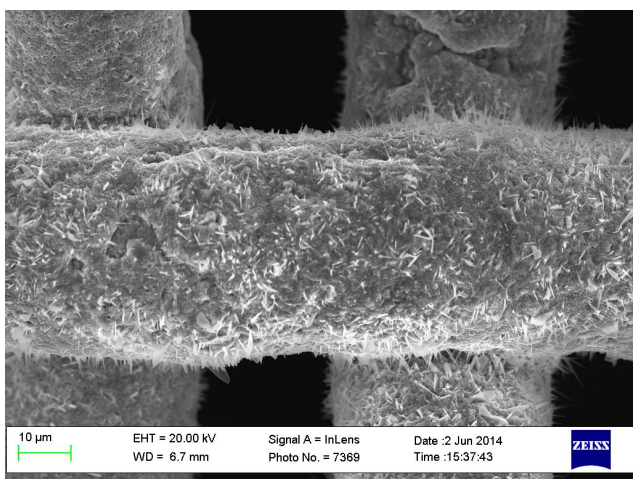


Рис. 1. Поверхность сетки после отжига 750 °С в течение 2 часов

При увеличении температуры отжига до 800 °С (выдержка в течение двух часов) поверхность становится пористой, а количество висеров резко возрастает. Длина их достигает 4–6 мкм. Наблюдаются пластинчатые выбросы (рис. 2).

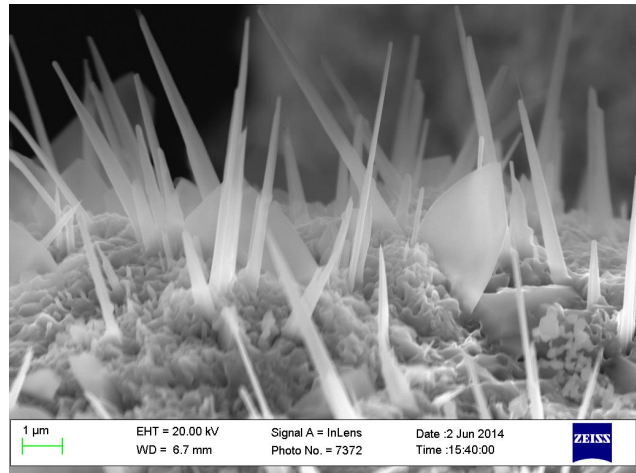


а

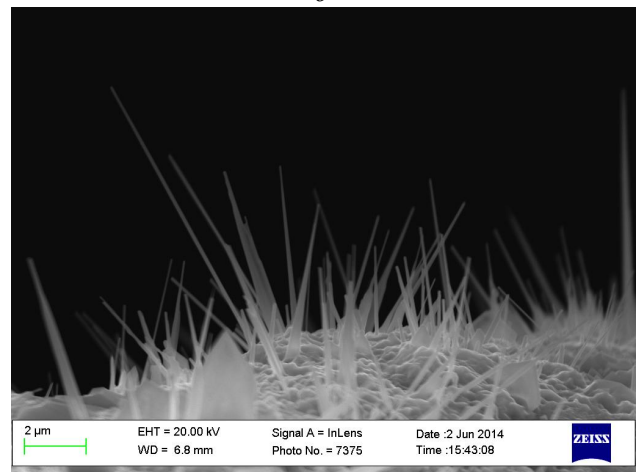
Рис. 2. Поверхность сетки после отжига 800 °С в течение 2 часов (а)

Проведенные линейные и локальные рентгеноспектральные исследования образовавшихся на носителе из нержавеющей стали 12Х18Н10 висерных структур

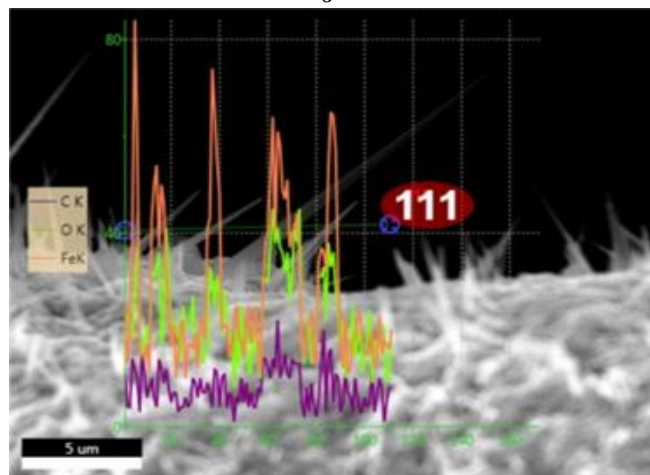
(рис. 2 г) показали увеличение концентрации железа и кислорода в местах выброса висеров. Вероятно, висерные образования представляют собой оксид железа.



б



в



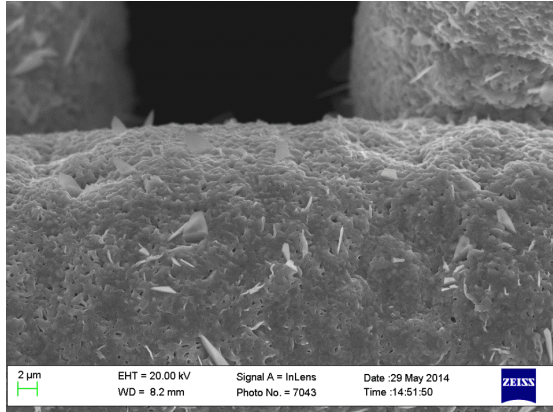
г

Рис. 2. Висерные структуры на поверхности нержавеющей стали (б, в); результаты рентгеноспектрального анализа (РСА) висерных структур (г)

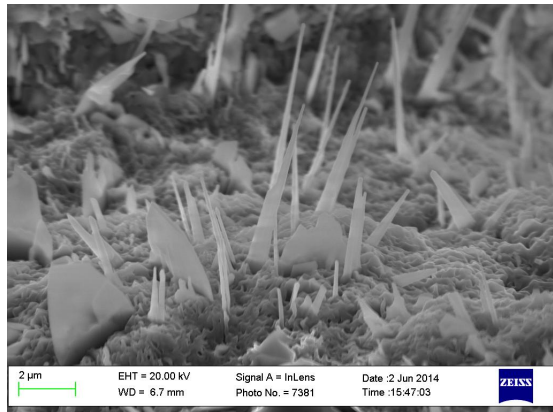
При дальнейшем увеличении температуры число висеров уменьшается, а образуются пластинчатые выбросы шириной около 2 мкм и такой же длины. Размер

и концентрация пор на поверхности при этом увеличивается (рис. 3). При термообработке также увеличивается диаметр сетки. Локальные рентгеноспектральные исследования образовавшихся на носителе пластинчатых выбросов показали высокую концентрацию кислорода и железа (рис. 3 в).

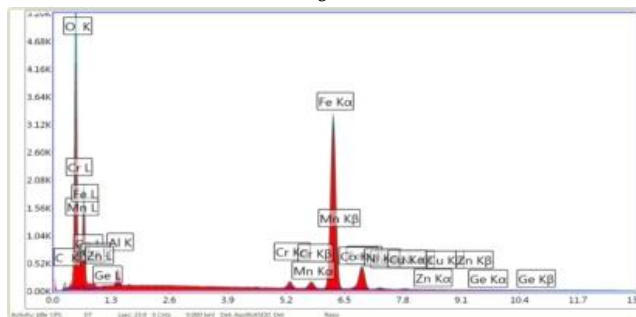
носпектральный анализ (РСА) развитой поверхности носителя показал (рис. 4 г), что пористая структура носителя состоит в основном из оксида железа.



а



б

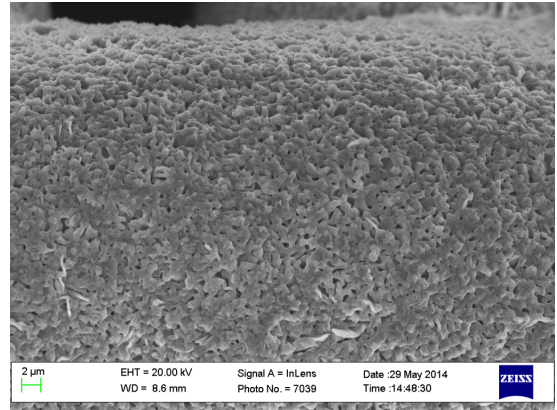


в

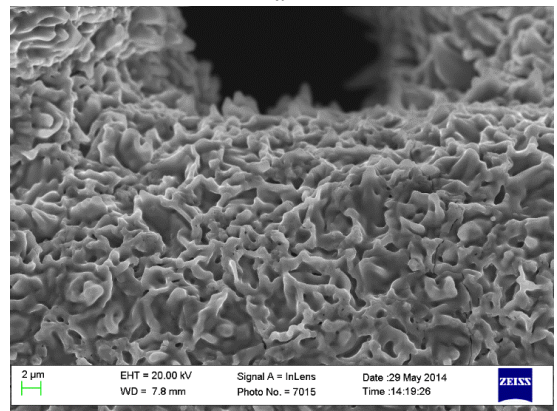
Рис. 3. Поверхность сетки после отжига 850 °С в течение 2 часов (а, б); РСА висцерных и пластинчатых образований после термообработки (в)

После отжига при температуре 900 °С на поверхности сетки вискерров не наблюдается, практически исчезают и пластинчатые выбросы. Размер и количество пор продолжает увеличиваться (рис. 4 а), на поверхности носителя формируется пористая структура в виде микропор, соединенных между собой каналами и простирающихся на глубину несколько микрометров.

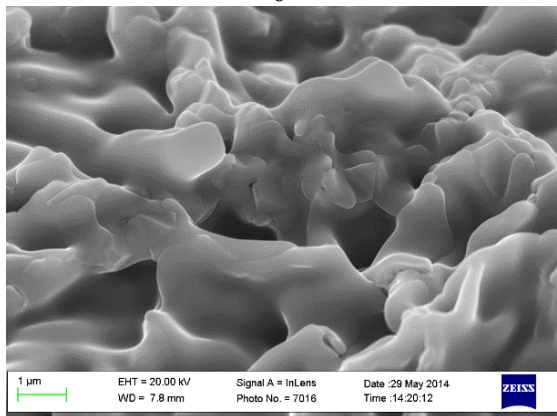
При 950 °С увеличиваются размеры пор. Увеличивается шероховатость поверхности (рис. 4 б, в). Рентге-



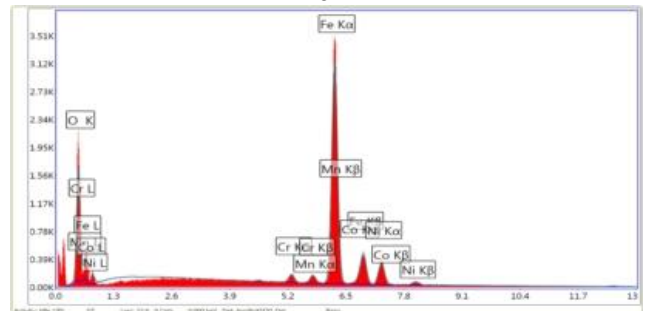
а



б



в



г

Рис. 4. Поверхность сетки после отжига 900 °С в течение 2 часов (а); поверхность сетки после отжига 950 °С в течение 2 часов (б, в); РСА поверхности сетки после термообработки (г)

ВЫВОДЫ

Таким образом, можно сделать следующие выводы. При отжиге сетки из нержавеющей стали 12Х18Н10 в интервале температур (700–800 °С) на поверхности сетчатого носителя образуются висеры оксида железа диаметром от 60 нм до 200 нм и длиной до 10 мкм, а в интервале температур (800–850 °С) появляются в большом количестве пластинчатые выбросы. Далее при увеличении температуры отжига (850–950 °С) висеры постепенно исчезают, а поверхность становится пористой.

Катализаторы с развитой поверхностью из оксида железа можно использовать в производстве аммиака, для дегидрирования олефиновых, алкилпиридиновых и алкилароматических углеводородов и др. Расширить номенклатуру катализаторов можно, если, например, методами соосаждения, электроосаждения или синтезом в обратных мицеллярных системах на металлический носитель с развитой поверхностью нанести частицы другого каталитически активного вещества.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО «Тольяттинский государственный университет», договор № 14.В25.31.0011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Викарчук А.А., Романов А.Е. Физические основы получения принципиально новых катализаторов на основе меди // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2014. Т. 11. № 1. С. 87–98.
2. Обзор рынка промышленных катализаторов в России // Компания «Инфомайн». URL: www.infomine.ru/files/catalog/171/file_171.pdf.
3. Веселов В.В. Кинетика и катализаторы конверсии углеводородов. Киев: Наук. Думка, 1984. 272 с.
4. Способ получения никелевой волоконной электродной основы с развитой поверхностью волокон для химических источников тока и полученная этим способом никелевая волоконная основа электрода : патент РФ № 2475896 / М.В. Морозов [и др.]. Заявл. 05.05.2011, опубл. 10.11.2012.
5. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Denisova D.A., Gryzunova N.N., Tsybuskina I.I. Electrodeposition of nanostructure objects with pentagonal symmetry // *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2007. Т. 52. № 10. P. 1328–1331.
6. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В. Комбинированная методика получения нанопористого

материала на основе металла // *Материаловедение*. 2011. № 8. С. 48–51.

7. Викарчук А.А. Нанообъекты, наноматериалы и микропродукты из них полученные методом электроосаждения металла // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2009. № 1. С. 7–15.
8. Викарчук А.А., Власенкова Е.Ю., Грызунова Н.Н. Получение металлических нанообъектов методом термической обработки пентагональных частиц и трубок // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2008. № S6. С. 44–49.

REFERENCES

1. Vikarchuk A.A., Romanov A.E. Principal physics of getting fundamentally new cuprum-based catalyts. *Fundamentalnie problemi sovremennogo materialovedeniya*, 2014, vol. 11, no. 1, pp. 87–98.
2. The review of industrial catalyts market in Russia. *Market Research Group «INFOMINE»*. URL: www.infomine.ru/files/catalog/171/file_171.pdf.
3. Veselov V.V. *Kinetika i katalizatori ronversii uglevodov* [Kinetics and carbon conversion catalyts]. Kiev, Naukova dumka publ., 1984, 272 p.
4. Morozov M.V., et al. *Sposob polucheniya nikelovoy volokonnoy elektronnoy osnovi s razvitoy poverhnostyu volokon dly himicheskikh istochnikov toka i poluchennaya etim sposobom nikelovaya volokonnaya osnova elektroda* [The method of production of nickel fiber electrode base with developed surface of fibers for chemical current source and the nickel fiber electrode base produced using this method]. Patent RF, no. 2475896, 2011.
5. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Denisova D.A., Gryzunova N.N., Tsybuskina I.I. Electrodeposition of nanostructure objects with pentagonal symmetry. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2007, vol. 52, no. 10, pp. 1328–1331.
6. Vikarchuk A.A., Gryzunova N.N., Dorogov M.V. Complex technique of production of metal-based nanoporous material. *Materialovedenie*, 2011, no. 8, pp. 48–51.
7. Vikarchuk A.A. Nanoobjects, nanomaterials and micro-products based on them, made by the method of electrodeposition of metal. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2009, no. 1, pp. 7–15.
8. Vikarchuk A.A., Vlasenkova E.Yu., Gryzunova N.N. Fabrication of nanosized metallic objects by thermal processing of pentagonal particles and manotubes. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo cetnra Rossiyskoy Akademii nauk*, 2008, no. S6, pp. 44–49.

CREATION OF THE DEVELOPED SURFACE OF MESH METAL CARRIERS MADE OF STAINLESS STEEL

© 2014

N.N. Gryzunova, candidate of physical and mathematical sciences, Associate Professor, Assistant professor of the Department «Nanotechnologies, Material Science and Mechanics»

A.A. Vikarchuk, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Research and Development Department-6 «Nano-catalysts and functional materials»

M.R. Shafeev, postgraduate student, Junior research scientist of the Research and Development Department-6 «Nano-catalysts and functional materials»

A.M. Gryzunov, postgraduate student, Junior research scientist of the Research and Development Department-6 «Nano-catalysts and functional materials»
Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: thermal processing; annealing; all-metal catalysts; temperature fields; the extension of specific surface area; developed surface; whisker structures.

Annotation: Metal-based catalysts are widely used in manufacturing sector and ecology. Porous ceramic or oxide base with active metals applied on it by various methods is usually used as the catalysts carrier. The main disadvantage of the existing technology is poor adhesion of metal and the base, low mechanical toughness, poor heat transfer and the contact of the catalyst with gas. Recently, the catalysts on the base of nonprecious metals and their oxides, applied and fixed on the carrier in the form of mesh (for example, made of stainless steel) are considered to be advanced catalysts. They are stronger; they have high thermal conductivity, are easily regenerated, and assure good contact of gas and catalyst. However, metal carriers in the form of meshes have small specific surface area relative to the porous ceramics, so it is necessary to develop the methods of extension of specific surface area of the metal base of catalysts.

The authors propose a method of extension of specific surface area of the metal mesh – the carrier made of stainless steel for creation all-metal catalysts. This method showed that under different annealing conditions we can obtain developed surface of mesh – the carrier in the form of nano-whisker structures or micropores connected by channels; and form specific surface phase composition including producing of ferric oxide.

The catalysts with developed surface of ferric oxide can be used for production of ammonia, for dehydrogenation of olefinic, alkylpyridine and alkylaromatic hydrocarbons, etc.