

УДК 538.9

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТОДОМ CVD

© 2019 г. Х. Д. Ибрагимов¹, Ф. А. Амиров^{1, *}, Г. Д. Гусейнов^{1, *}, З. М. Ибрагимова¹,
Л. С. Заманова¹, Р. Н. Асадзе¹, С. Г. Джабаров²

¹Институт нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева
НАН Азербайджана, Баку, АЗ 1025 Азербайджан

²Институт физики им. академика Г.Б. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку, АЗ 1143 Азербайджан
*E-mail: huseyn-1978@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2019 г.

После доработки 17.04.2019 г.

Принята к публикации 17.05.2019 г.

Пиролизом природного газа в присутствии наноразмерного железа на установке CVD получены углеродные нанотрубки. Изучено влияние различных параметров на выход синтезированных наноматериалов и установлено, что с повышением температуры пиролиза с 650 до 850°C увеличивается выход наноуглерода. В то же время введение в реактор аргона, играющего роль буферного газа, заметно увеличивает выход углеродных нанотрубок. Характеризация синтезированных образцов проведена физическими методами.

Ключевые слова: пиролиз, природный газ, метод газофазного химического осаждения, углеродные нанотрубки.

DOI: 10.1134/S1028096019120124

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы развития современных нанотехнологий и электроники связаны с углеродными наноматериалами. Широкое многообразие кристаллических и молекулярных форм углерода, проявляющих самые разнообразные свойства, вызывает большой интерес. Это, в первую очередь, связано с возможностью получать материалы с новыми, отличными от макрокристаллических, физико-химическими свойствами [1, 2]. Синтезирование трубчатых углеродных наноструктур (нанотрубок и нановолокон) продемонстрировало их уникальные физические и химические свойства, что стало основой для появления новых областей научных исследований. В настоящее время активно развивается технология создания новых трехмерных углеродных наноматериалов, состоящих из молекул фуллерена (фуллериты), из клубков углеродных нанотрубок (УНТ), из чешуек графена и т.д. Химическая инертность и развитая поверхность этих наноструктурированных углеродных материалов, по сравнению с традиционными активированными углями, позволяют использовать их как новый класс носителей катализаторов, нанореакторов или адсорбентов для хранения малых молекул или частиц. Большой интерес представляют такие свойства этих материалов, как сверхпроводимость, полевая эмиссия, несмачи-

ваемость поверхности, ультравысокая удельная поверхность в сочетании с электропроводимостью. Рассматриваются возможности использования данных материалов для создания суперконденсаторов или электродов в устройствах преобразования энергии [3–12].

Несмотря на то, что значительные усилия исследователей были приложены для изучения указанного направления, все еще проводится поиск новых способов синтеза наноструктурированных материалов. Среди большого разнообразия искусственных методов их синтеза наиболее высокий уровень структурного совершенства материалов достигается в ходе осаждения углерода из газовой фазы. Метод химического осаждения из газовой фазы основан на том, что газообразный источник углерода подвергают высокоэнергетическому воздействию, в результате чего полученные углеродсодержащие радикалы вступают в химическую реакцию на поверхности подложки, в итоге происходит формирование углеродной пленки.

Для получения углеродных наноструктур используются различные типы углеводородного сырья, например, углеродсодержащие газы, жидкие и твердые нефтяные остатки, жидкие продукты пиролиза, кокс, искусственные или синтетические полимеры и т.д.



Рис. 1. CVD-прибор, используемый для синтеза УНТ.

Нами получен наноуглерод пиролизом природного газа с участием железосодержащего наноразмерного катализатора, проведены исследования в направлении изучения свойств полученных продуктов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения CVD (Chemical Vapor Deposition) из природного газа на керамическую лодочку, помещенную в кварцевую трубку (диаметр 30 мм), находящуюся внутри горизонтальной трубчатой печи, наносился нитрат железа(III) путем пропитки и высушивался в течение 2 ч при температуре 200°C (рис. 1).

Восстановление катализатора проводили при температуре 480–500°C пропуская в течение 1 ч через кварцевую трубку со скоростью 500 мл/мин разбавленного в аргоне водорода (20 об. %). Медленное восстановление $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ позволило нам получить высокодисперсные металлические наночастицы на поверхности стенок кварцевой лодочки. После восстановления катализатора температуру в реакторе быстро повышали до оптимального значения, и газовый поток замещали на смесь водорода, аргона и природного газа. Состав газовой смеси варьировали путем изменения объ-

емных скоростей газовых потоков. После охлаждения установки лодочку, заполненную катализатором и углеродным материалом, вынимали из кварцевой трубки и взвешивали для определения выхода углеродных нанотрубок. Полученный материал дополнительно подвергали химической обработке смесью концентрированных азотной и серной кислот для устранения с поверхности нанотрубок остатков металлических примесей и уменьшения содержания рентгеноаморфного углерода. При этом происходило окисление дефектной поверхности и концевых участков УНТ до кислородсодержащих групп (в основном карбоксильных, гидроксильных, карбонильных и лактонных групп) [12]. Надо отметить, что в результате окисления закрытые концы нанотрубок разрушаются, трубки оказываются открытыми, что приводит к удалению железных частиц, содержащихся в них.

Структура и свойства полученных УНТ были исследованы различными физическими методами.

Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа, использовался дифрактометр XRD TD-3500.

Морфологию исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовался сканирующий электронный микроскоп JSM 6610 (JEOL), атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью атомно силового микроскопа SOLVER PRO 47 (NTD).

Анализ углеводородного газа проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890A. Адсорбционно-структурные и физико-химические исследования выполняли классическим методом адсорбции газов при низких температурах в соответствии с принципом БЭТ с помощью газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 (USA).

Исследование фазового состава (ТГ/ДТГ) образцов проводили методом сканирующей калориметрии с использованием термоанализатора "STA-449 F3" (NETZSCH) в токе газообразного азота в температурном интервале 20–1000°C, скорость нагрева составляла 10°C в минуту.

Рамановская спектоскопия (РС) также была применена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Углеводородный состав природного газа, использованного для получения наноуглерода, приведен в табл. 1. Из таблицы видно, что в природном газе (ПГ) содержание метана составляет ~90%, газ данного состава был подвержен пиролизу для получения УНТ. Природный газ, водород и аргон в различных объемных соотношениях подавали в систему и методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в температурном интервале 650–850°C в течение 15–30 мин под-

Таблица 1. Углеводородный состав природного газа

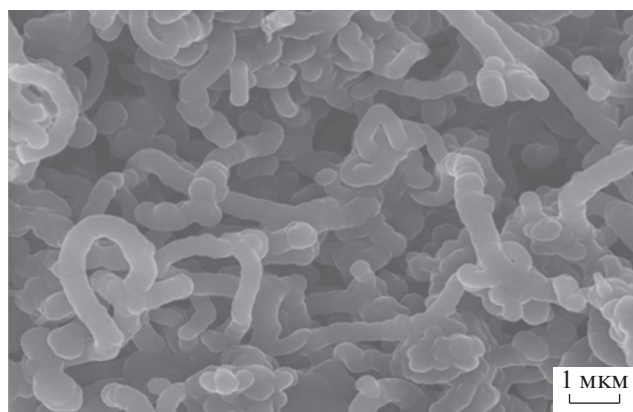
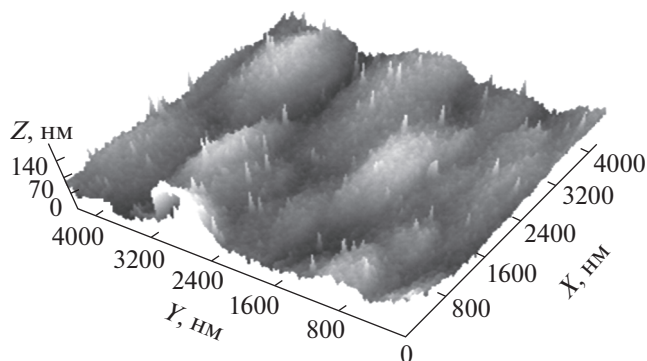
Компоненты	Количество, мас. %
Метан	89.51
Этан	5.78
Пропан	2.94
Изобутан	0.75
н-Бутан	1.0
2,2-Диметилпропан	0.01

Таблица 2. Выход наноуглерода в присутствии катализатора

Состав газовой смеси, об. %	Температура, °С	Выход углерода, г/г _{металла}
ПГ : Н ₂ = 2 : 1	650	2.2
ПГ : Н ₂ = 2 : 1	750	5.2
ПГ : Н ₂ = 3 : 1	750	4.5
ПГ : Н ₂ = 2 : 1	850	6.2
ПГ : Н ₂ = 3 : 1	850	5.4
ПГ : Н ₂ = 6 : 1	850	4.9
ПГ : Н ₂ : Ar = 2 : 1 : 1	850	14.8
ПГ : Н ₂ : Ar = 3.0 : 1.5 : 1.0	850	15.2
ПГ : Н ₂ : Ar = 6.0 : 1.5 : 1.0	850	10.2

вергали пиролизу. Смесь Н₂ : Ar использовалась в соотношении 1 : 1–1.5 : 1. Влияние состава газовой смеси на выход УНТ представлен в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что выход УНТ имеет тенденцию к увеличению при снижении скорости подачи природного газа. Выявлено, что с повышением температуры пиролиза с 650 до 850°С при соотношении ПГ : Н₂ = 2 : 1 увеличивается выход

**Рис. 2.** СЭМ-изображение синтезированных УНТ.**Рис. 3.** АСМ-изображение УНТ.

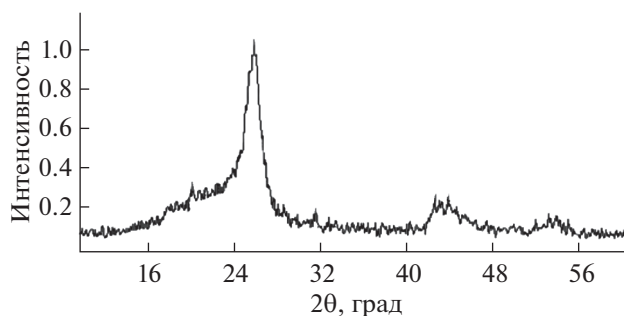
наноуглерода. Однако разложение углеродсодержащего газа может происходить и в газовой фазе с образованием аморфного углерода, который, оседая на катализаторе, замедляет рост УНТ. Поэтому надо отметить особую роль водорода в выращивании УНТ в процессе разложения углеводородов. Водород позволяет контролировать осаждение аморфного углерода, который вступает в реакцию с избыточными атомами углерода, удаляя их от места роста углеродных нанотрубок. В то же время введение в реактор аргона, играющего роль буферного газа, заметно увеличивает выход УНТ, достигающий 15.2 мас. %. Увеличение концентрации углеводородного газа (источника углерода) при нахождении оптимальных условий синтеза УНТ не приводило к заметным изменениям выхода. В связи с этим дальнейшие исследования проводились при соотношении ПГ : Н₂ : Ar = 3.0 : 1.5 : 1.0 и температуре пиролиза 850°С.

На рис. 2 представлено РЭМ-изображение полученных УНТ. Как следует из рисунка, в УНТ встречаются дефекты строения, углеродные нанотрубки с длиной до нескольких микрометров неоднородны по диаметру, находящемуся в диапазоне 20–60 нм. Определенные дефекты, проявляющиеся в УНТ, приводят к изменению в направлении их роста.

Исследования углеродных нанотрубок методом АСМ позволили установить морфологию их поверхности. На рис. 3 отчетливо видны ориентированные нанотрубки длиной 50–70 нм на зернах подложек, расположенных перпендикулярно к подложке.

На приведенной дифрактограмме (рис. 4) наблюдается один наиболее четкий и узкий пик в районе 26°, идентифицированный как пик графита. Надо отметить, что ассиметричный пик в районе 2θ = 11.7°, характерный для углеродных аморфных структур, отсутствует, малоинтенсивные пики при углах 44° и 54° можно отнести к многостенным углеродным нанотрубкам (МУНТ).

Параметры удельной поверхности УНТ измерялись по изотермам физической адсорбции ме-

**Рис. 4.** РФА-дифрактограмм УНТ, очищенных от примесей.

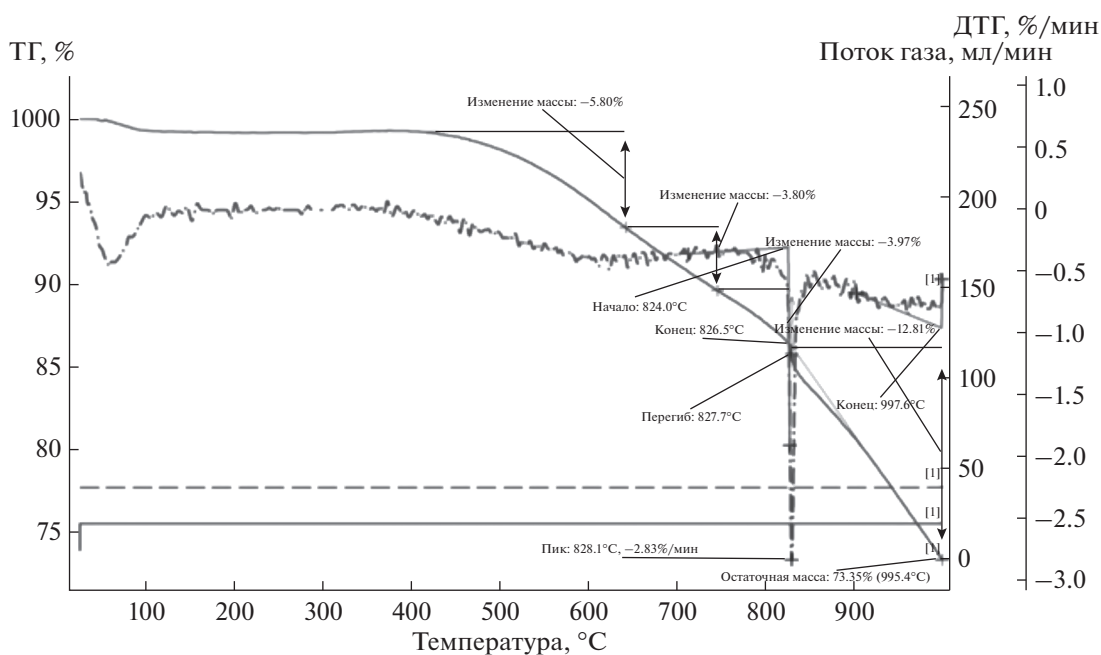


Рис. 5. ТГ/ДТГ-анализ УНТ в среде азота.

тодом БЭТ. Вычислены статистические морфологические характеристики пористости материала: удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}} = 157.2 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0.36 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 2.23 нм .

Для выявления термических характеристик, синтезированные образцы УНТ были исследованы с помощью сканирующего термогравиметрического анализа (ТГ/ДТГ) в атмосфере азота. На рис. 5 представлен полученный методом ТГА график потери массы УНТ.

Из данных, представленных на рис. 5 видно, при температурах ниже 100°C и $T = 250^\circ\text{C}$ наблюдаются потери массы образца, отвечающие за испарение влаги и присутствие связанной воды, абсорбированной в процессе кавитационного воздействия. При температуре $\approx 425^\circ\text{C}$ начинается деструкция продукта. Этот процесс, связанный с расходом

энергии, который можно классифицировать как деструкцию аморфного углерода, продолжается и достигает максимума скорости убывания массы при температуре 825.5°C . При этом потери массы составляют 9.6% . Скорость изменения массы (кривая ДТГ) в интервале $400\text{--}840^\circ\text{C}$ меняет свое значение несколько раз. Это служит свидетельством происходящих структурных изменений в углеродной части, таких как появление более дефектных углеродных образований, аморфного углерода, а также высокоструктурированных образований, например, нанотрубок. Поскольку углеродные нанотрубки содержат несколько форм углеродных составляющих, процесс разложения протекает в 2 этапа: на первом этапе (до 825°C) разлагается более активная фаза (аморфный углерод), а на втором (выше 840°C) происходит разложение непосредственно самих углеродных нанотрубок. Остаточная масса при температуре 998.4°C составляет 73.35% .

Рамановская спектроскопия наиболее чувствительна к высокосимметричным ковалентным связям с малым или отсутствующим дипольным моментом [13]. Углеродуглеродные связи полностью соответствуют этому критерию, поэтому РС способна обнаруживать мельчайшие изменения в структуре материала, что делает ее чрезвычайно ценным методом исследования. На рис. 6 представлен рамановский спектр УНТ.

Присутствие дефектов на стенках нанотрубок подтверждается появлением *D*-полосы при 1355 см^{-1} в спектрах РС, которая относится к разориентированным графитовым слоям. *G*-полоса (колеба-

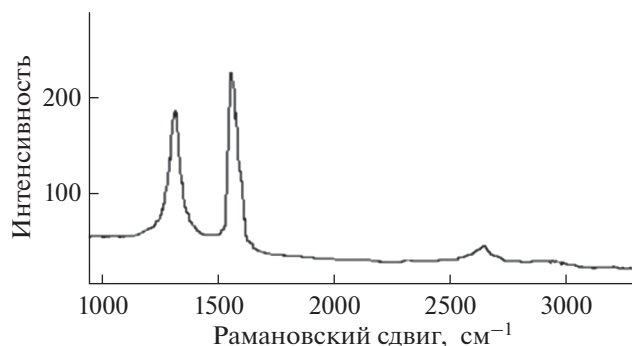


Рис. 6. Рамановский спектр НУТ.

ния атомов в плоскости слоя) расположена при 1585 см^{-1} . Поскольку в образце УНТ фактически отсутствует аморфный углерод, то высокое отношение интенсивности D к G ($I_D/I_G = 0.77$) объясняется наличием дефектов в УНТ, в частности, дислокаций в графитовых слоях, отсутствующих атомов углерода, топологических дефектов на изгибах или концах нанотрубок, sp^3 -гибридизованных атомов, связанных с поверхностными функциональными группами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, CVD обработка природного газа в присутствии наноразмерного железа в проточном режиме при участии водорода и аргона позволяет эффективно перерабатывать природный газ в УНТ. Установлено, что химическая обработка полученного продукта смесью концентрированных азотной и серной кислот для устранения с поверхности нанотрубок остатков металлических примесей способствует образованию дефектной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Климов Е.С., Бузаева М.В., Давыдова О.А. и др. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 8. С. 1128.*
2. *Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.*
3. *Serp P., Corrias M., Kalck P. // App. Cat. A: General. 2003. V. 253. P. 337.*
4. *Leonhardt A., Ritschel M., Kozhuharova R. et al. // Diamond Related Mater. 2003. V. 12. P. 790.*
5. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A. // Annual Rev. Mater. Res. 2004. V. 34. P. 247.*
6. *Lim Siang Ying, Mohamad Amran bin Mohd Salleh, Hamdan Mohamed Yusoff et al. // J. Industrial and Engineering Chem. 2011. V. 17. P. 367.*
7. *Paradise M., Goswami T. // Materials and Design. 2007. V. 28. P. 1477.*
8. *Guliyev N.G., Ibrahimov H.J., Alekperov J.A. et al. // International J. Industrial Chemistry. 2018. V. 9. P. 277.*
9. *Ibrahimov H.D., Ibrahimova Z.M., Qasimova K.M. et al. // Processes of Petrochemistry and Oil Refining. 2017. V. 18. P. 24.*
10. *Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 419.*
11. *Беликов Д.В., Бобринецкий И.И. // Инноватика и экспертиза. 2016. Т. 18. С. 94.*
12. *Кирикова М.Н. Физико-химические свойства функционализированных многостенных углеродных нанотрубок: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.04. М.: МГУ, 2009. 24 с.*
13. *Keszler A.M., Nemes L., Ahmad S.R., Fang X. // J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2004. V. 6. P. 1269.*

Carbon Nanotubes Obtained from Natural Gas by CVD

H. D. Ibrahimov, F. A. Amirov, H. J. Huseynov, Z. M. Ibragimova,
L. S. Zamanova, R. N. Asadzade, S. H. Jabarov

Carbon nanotubes were obtained by pyrolysis of natural gas in the presence of nanosized iron on the CVD unit. Has been studied the influence of various parameters on the yield of the synthesized nanomaterials and it has been established that with the increase of pyrolysis temperature from 650 to 850°C the yield of nano-carbon increases. At the same time, the introduction of argon into the reactor, which plays the role of a buffer gas, significantly increases the yield of carbon nanotubes. The characterization of the synthesized samples was carried out by physical methods.

Keywords: pyrolysis, natural gas, chemical vapor deposition method, carbon nanotubes.