

PACS numbers: 61.48. De, 68.37. Hk, 78.30. Na, 81.05. U-, 81.07. De, 81.15. Gh, 81.16. Hc

Особливості утворення вуглецевих нанотрубок з продуктів повітряної конверсії метану методом хемічного осадження

О. І. Ховавко¹, А. А. Небесний¹, Д. С. Філоненко¹, М. Ю. Барабаш^{1,2,3},
Д. С. Леонов², О. М. Святенко¹

¹Інститут газу НАН України,
вул. Дегтярівська, 39,
03113 Київ, Україна

²Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

³Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна

Метою роботи було з'ясування закономірностей формування вуглецевих нанотрубок (ВНТ) з продуктів повітряної конверсії метану. Методом хемічного осадження синтезовано вуглецеві наноматеріали різної морфології на металевих каталізаторах групи заліза. Термодинамічні розрахунки й емпіричні дослідження уможливили підібрати оптимальну температуру процесу, за якої цільовий продукт майже не містить шкідливу домішку — сажу. Відпрацьовувалась ідея послідовного оброблення металевого каталізатора в окиснювальній і відновній атмосферах. Одержані спектри комбінаційного розсіяння (КР) засвідчили дефектну природу одержаних матеріалів — ВНТ.

The goal of the work is to elucidate some regularities of carbon nanotube (CNT) formation from methane air-conversion products. Carbon nanomaterials of different morphology are synthesized by the method of chemical vapour deposition on metal catalysts of the iron group. Thermodynamic calculations and empirical studies allow choosing the optimal process temperature, at which the mould product contains almost no harmful impurities, namely, soot. The idea of sequential treatment of a metal catalyst in oxidizing and reducing atmospheres is practiced. Raman spectra show the defective nature of the obtained materials, i.e., CNT.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, оптична спектроскопія, електронна мікроскопія, хемічне осадження, каталізатор.

Key words: carbon nanotubes, optics spectroscopy, electron microscopy, chemical vapour deposition, catalyst.

(Отримано 20 травня 2022 р.)

1. ВСТУП

На даний час нановуглецеві матеріали різної природи завдяки унікальній комбінації електричних, механічних, термічних, оптичних та інших властивостей привертають пильну увагу дослідників і розробників нових пристроїв у різних областях науки та техніки. Зокрема, вони розглядаються як вихідні «будівельних блоків» для створення нових наноструктурованих матеріалів для функціональних елементів пристроїв електроніки та фотоніки. Матеріали додають поліпшені механічні, термічні та міжфазні властивості в області багатофазних полімерних композитів графен/вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [1].

Одержання оптимальних функціональних характеристик нановуглецевих матеріалів безпосередньо пов'язане з їхньою внутрішньою структурою, яка може значно змінюватися в залежності від умов створення їх і додаткового оброблення. Тому інформація про їхню структуру та вплив на неї різних методів діяння є важливою для цілеспрямованого створення матеріалів із заданими фізичними та механічними властивостями. Дані про вплив структури нановуглецевих матеріалів на їхні оптичні характеристики є ключовою для визначення умов одержання зразків з поліпшеними функціональними параметрами для створення елементів фотоніки.

Найчастіше для синтезу ВНТ з вуглеводнів використовують ацетилен, метан, етилен, пропілен, бензол та ін. Джерелом Карбону нами обрано продукти повітряної конверсії природнього газу із достатнім вмістом монооксиду Карбону (СО). Один атом Карбону на одну молекулу речовини забезпечує значний і важливий контроль за технологічними параметрами одержання вуглецевих матеріалів, а саме, за концентрацією прекурсору, швидкістю потоку, парціальним тиском, вибором температури, природою каталізатора тощо.

В даній роботі представлено результати одержання нановуглецевих матеріалів, що відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки, технологій і техніки в Україні.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Процес синтезу вуглецевих нанотрубок здійснювався з викорис-

танням в якості сировини одного з найдоступніших і найдешевших видів вуглеводневих газів — природнього газу. Основним компонентом природнього газу є метан, вміст якого може сягати 90% і більше. Зв'язок у молекулі CH_4 між атомами Карбону та Гідрогену відносно міцний; тому для розкладання метану навіть з використанням каталізатора потрібні підвищені температури, що створює передумови для утворення разом з нанотрубками сажистого вуглецю. З метою переведення Карбону в молекулі CH_4 у менш міцне сполучення природній газ попередньо конвертують, перетворюючи метан у нестійкий за понижених температур монооксид Карбону (CO). Використання продуктів конверсії природнього газу дало змогу понизити як температуру синтезу вуглецевих нанотрубок до 873–923 К, так і вміст у них аморфного вуглецю.

Для конверсії природнього газу використовувався конвертор, створений колективом співробітників Інституту газу НАН України (рис. 1).

Конвертор обігрівався електропіччю; температура в шарі каталізатора становила близько 1223 К. Конверсію природнього газу здійснювали повітрям, підігрітим до температури у 823 К в підігрівачі повітря 2; коефіцієнт витрати повітря становив 0,27–0,3. Одержаний конвертований газ (КГ) спочатку охолоджували в холодильнику 3, а потім висушували в поглиначі вологи 5, що був заповнений силікагелем. У результаті одержували конвертований

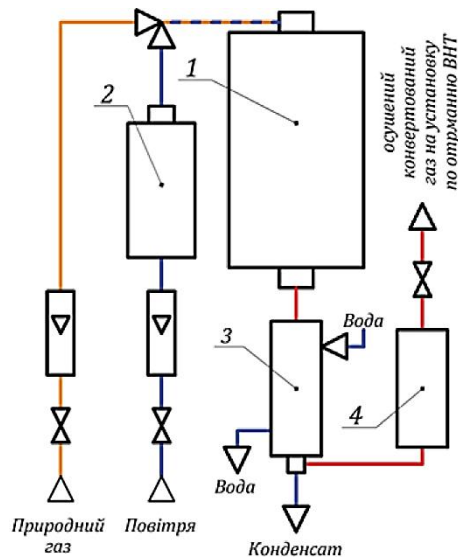


Рис. 1. Схема каталітичного конвертера природнього газу: 1 — конвертер; 2 — підігрівач повітря; 3 — охолоджувач; 4 — блок осушки.¹

газ, що містив до 19% CO та 35% H₂, 1,5–2% окиснювачів, 0,5–1,5% CH₄; решта — N₂. Склад газу вимірювали за допомогою газоаналізатора «Газохром».

Осушений конвертований газ подавали в установку одержання ВНТ (рис. 2), у кварцовому реакторі якої на крицевих пластинах відбувався процес росту вуглецевого матеріялу. У роботі [2] було визначено, що найбільша швидкість виділення вуглецю відбувається за температури близько 923 К; тому в експерименті реактор попередньо розігрівали до цієї температури. Витрати конвертованого газу становили близько 6 л/год.

Процес росту вуглецевих нанотрубок здійснювався у горизонтально розташованому кварцовому реакторі із зовнішнім електрообігрівом (рис. 2).

Процес осадження ВНТ тривав впродовж двох годин. Після закінчення процесу відновна атмосфера КГ заміщувалась інертною атмосферою — азотом, в якому відбувалось охолодження зразків до кімнатної температури. Охолоджені зразки очищалися від ВНТ. Морфологію та діагностику синтезованих вуглецевих наноматеріалів вивчали за допомогою методів сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням приладу JSM-6490LV.

Спектри комбінаційного розсіяння (СКР) зразків досліджувалися за допомогою раманівського спектрометра mini-Raman Pro виробництва фірми Lightnovo (Данія). Під час знімання викорис-

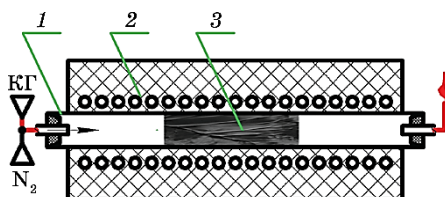


Рис. 2. Схема дослідної установки для одержання вуглецевих наноматеріалів: 1 — газощільний кварцовий реактор з допаленням відпрацьованого газу; 2 — електрична роз'ємна піч з автоматизованим керуванням; 3 — крицева пластина-катализатор для осадження ВНТ.²

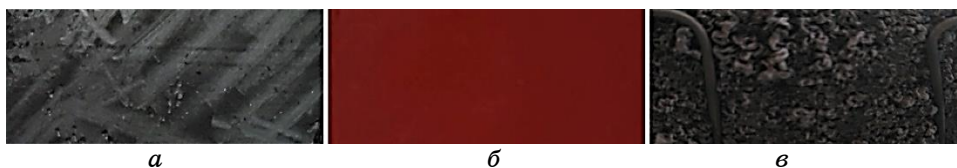


Рис. 3. Зовнішній вигляд крицевої пластини, яка використовувалася в якості каталітичної підкладки. а — початковий стан; б — окиснений стан; в — стан з осадженим вуглецевим наноматеріалом.³

товувався лазер з довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм для області спектра $600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Точність визначення хвильового числа належить діапазону $0,5\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Параметри реєстрації: експозиція — 100 мс; 50 спектрів усереднювали. Потужність лазерів — у межах $5,88\text{--}47,38$ мВт.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В якості каталізатора використовували попередньо оброблені крицеві пластини. Зображення металевої пластини на різних стадіях технологічного процесу наведено на рис. 3. Окиснення пластин здійснювалося киснем повітря, а відновлення відбувалось у середовищі водню або конвертованого газу. Такий процес проводився з метою вивчення впливу попереднього активування поверхні пластин на процес осадження ВНТ та їхню морфологію. Загалом було підготовлено п'ять зразків крицевих пластин. На рисунку 4 наведено зображення морфології одержаних вуглецевих наноматеріалів. Пластини (а) та (г) (рис. 4) окиснювалися за $T = 823\text{ К}$ і 923 К

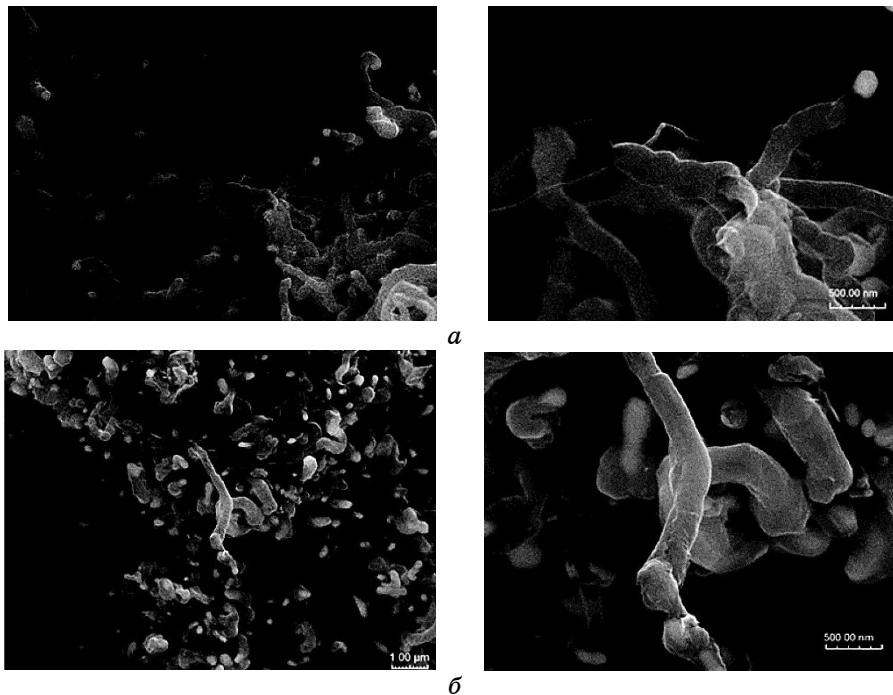
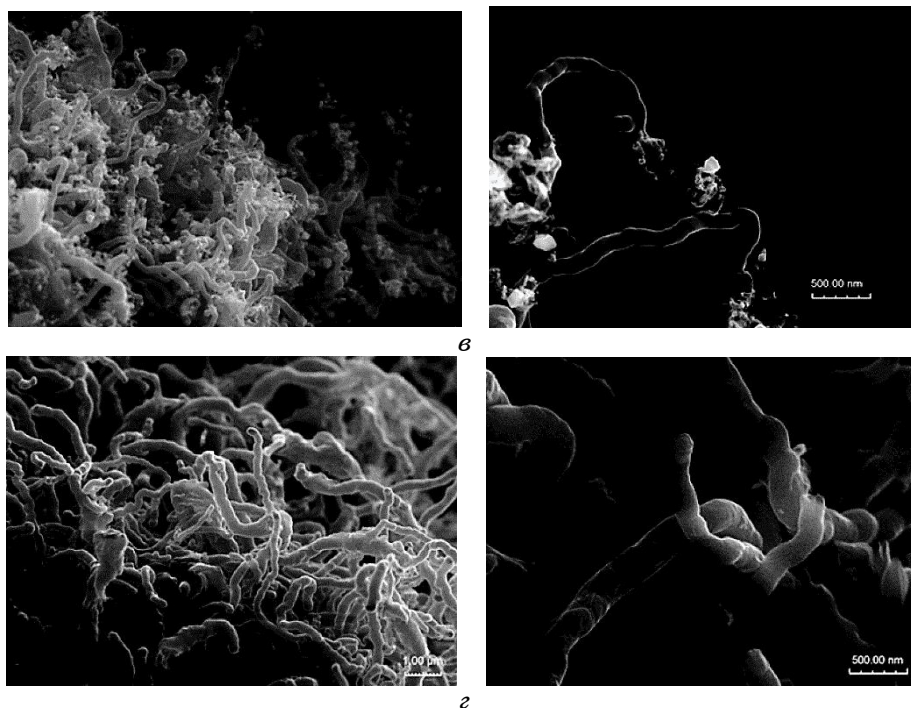


Рис. 4. Зображення морфології вуглецевих наноматеріалів, синтезованих на крицевих пластинах в залежності від попереднього режиму оброблення їх. а, г — двостадійне окиснення; б, е — одностадійне окиснення.⁴



Продовження Рис. 4.

відповідно впродовж тридцятих хвилин в атмосфері повітря та відновлювалися конвертованим газом; після очищення поверхні від вуглецевого матеріалу пластини знову піддавалися окисненню повітрям за тих самих температур. Після повторного окиснення зразки відновлювалися в атмосфері водню за $T = 673 \text{ K}$ упродовж 20 хвилин. Пластини (б) та (в) були окиснені в одну стадію упродовж тридцятих хвилин за температури у 923 K і 973 K відповідно. Окиснені пластини та такі, що не були попередньо оброблені, розміщувались у кварцовому реакторі 1 дослідної установки (рис. 1). В реактор подавався конвертований газ, в атмосфері якого упродовж двох годин за температури у 923 K відбувалася синтеза ВНТ.

Відомо [3], що за термодинамікою реакція термічного розкладання CO (диспропорціонування на CO_2 і вуглець) різко відрізняється від процесів піролізу вуглеводнів: рівноважний вихід вуглецю за атмосферного тиску наближається до кількісного в області низьких температур ($300\text{--}750 \text{ K}$), а з ростом температури і пониженням тиску — падає. Вихід вуглецю під час піролізу C_2H_2 та CH_4 , навпаки, зростає з підвищенням температури та пониженням тиску, наближаючись до кількісного за $1250\text{--}1500 \text{ K}$.

Здавалося б в цьому відношенні монооксид Карбону є менш зручним вихідним реагентом для синтезу ВНТ. Однак нагріти вуглеводні до температур вище 1073–1173 К перед контактом з каталізатором через кінетичні причини важче, ніж СО, і в цьому відношенні останній має переваги.

Вуглець, який утворюється на металах підгрупи заліза та їхніх стопах з іншими металами, формується у вигляді відкладень, які мають різні морфологічні та кристалографічні характеристики, що залежать від особливостей каталізаторів та умов проведення експерименту (рис. 4, *a–z*). Використовуючи такі залежності, можна цілеспрямовано керувати технологією одержання вуглецевих структур з різною морфологією. Вуглець може відкладатись у вигляді волокнин з різною конфігурацією, нанотрубок, пластинок, «нанорогів» і таке інше [4].

Механізми каталітичного утворення ВНТ поділяють на «кореневий» і «вершинний» [5]. Відповідно до першого, ВНТ ростуть з поверхні металевої частинки, що залишається у контакті з підкладкою. За другим металева частинка відривається від підкладки й утримується на нанотрубці, що росте. Причому для синтезу ВНТ з дугового розряду та методом лазерного диспергування найбільш характерним є «кореневий» механізм [6].

Спектроскопія комбінаційного розсіяння (КР) — техніка швидкого та неруйнівного контролю електронних і фононних параметрів вуглецевих матеріалів, які корелюють з їхніми хемічним складом і структурою на рівні хемічних взаємодій. У спектрах КР (рис. 5) одержаних матеріалів характерними є позиція, напівширина та відносна інтенсивність спектральних смуг, які визначаються структурою вуглецю. Зазвичай, спектри КР багаточарових

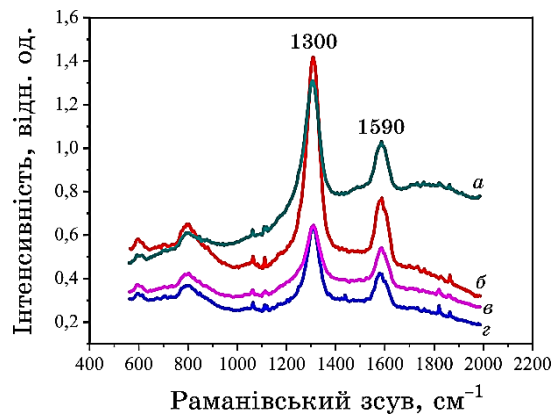


Рис. 5. Спектри комбінаційного розсіяння (КР) вуглецевих наноматеріалів.⁵

ТАБЛИЦЯ. Розрахунок співвідношення площ під смугами G і D в одержаних вуглецевих матеріалах.⁶

| Зразок (відповідно до рис. 4) | $X = I_D/I_G$, відн. од. | Співвідношення площ, відн. од. | |
|----------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------|
| <i>a</i> | 1,906 | $S(D)$ | 238,56 |
| | | $S(G)$ | 125,14 |
| <i>б</i> | 1,938 | $S(D)$ | 119,16 |
| | | $S(G)$ | 61,5 |
| <i>в</i> | 1,957 | $S(D)$ | 89,34 |
| | | $S(G)$ | 45,65 |
| <i>г</i> | 2,647 | $S(D)$ | 210,41 |
| | | $S(G)$ | 79,49 |

вуглецевих нанотрубок, синтезованих хемічним методом, мають дві смуги — в області 1590 см^{-1} (G -смуга, тангенційна мода E_{2g} симетричних валентних коливань sp^2 -гібридизованих зв'язків Карбону) і близько 1340 см^{-1} (D -смуга, зумовлена повносиметричним коливанням A_{1g} ароматичних sp^2 -гібридизованих кілець Карбону). Класичний спектр вуглецевих нанотрубок — з двома характерними піками на 1298 і 1586 см^{-1} , що відповідають D - та G -модам відповідно (рис. 5). Перша D -мода характеризує дефектність графенових шарів нанотрубок. Друга G -мода відповідає валентним тангенційним Карбон–Карбон-коливанням і характеризує упорядкованість вуглецевої фази. За співвідношенням двох мод можна визначити кількість дефектів, присутніх у нанотрубках. Відомі спектральні лінії КР для недостатньо впорядкованого графіту в межах 1585 – 1570 см^{-1} і 1350 – 1300 см^{-1} [7].

Спектри КР на рис. 5 практично ідентичні. Виявлено характеристичні D - і G -моди на частотах у 1300 та 1590 см^{-1} , які можуть належати односінним нанотрубкам. Виявлено, що D -мода має більшу інтенсивність порівняно з іншими зразками, що може свідчити про незначні вигини нанотрубок і наявність більшої кількості дефектів. Розраховано співвідношення площ під смугами G і D (табл.). Одержані співвідношення є кількісною характеристикою дефектності в односінних нанотрубках. Згідно з нею, найменш дефектним є зразок (*a*) (табл.).

4. ВИСНОВКИ

Методом хемічного газового осадження у проточному реакторі синтезовано ВНТ з продуктів повітряної конверсії метану. Визначено, що синтез ВНТ за температури у 923 К викликає збіль-

шення рухливості частинок каталізатора, що приводить до їх агломерації і, як наслідок, впливає на зростання ВНТ. Розроблено основи технології синтезу вуглецевих матеріалів, яка дає змогу одержувати ВНТ з різною морфологією та товщиною. За допомогою методів сканувальної електронної мікроскопії вивчено й ідентифіковано їхню структуру в залежності від різних режимів синтезу.

Спектри КР підтвердили наявність вуглецевих нанотрубок з двома характерними піками на 1300 і 1590 cm^{-1} , що відповідають *D*- і *G*-модам відповідно. За співвідношенням двох мод розраховано співвідношення площ під смугами *G* і *D* та визначено значну кількість дефектів у вуглецевих нанотрубках.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Amit Kumar, Kamal Sharma, and Amit Rai Dixit, *J. Mater. Sci.*, **55**: 2682 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04196-y>
2. B. I. Bondarenko, O. M. Sviatenco, A. I. Khovavko, V. G. Kotov, A. A. Nebesnyi, and D. S. Filonenko, *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018) (September 9–14, 2018, Zatoka, Odesa Region, Ukraine)*, p. 50–53; [doi:10.1109/NAP.2018.8914865](https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8914865)
3. К. Люпис, *Химическая термодинамика материалов* (Ред. Н. А. Ватолин, А. Я. Стомахин) (Москва: Металлургия: 1989) (пер. с англ.); С. Н. Р. Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials* (Moscow: Metallurgiya: 1989) (Russian translation).
4. V. V. Chesnokov and R. A. Buyanov, *Russ. Chem. Rev.*, **69**, No. 7: 623 (2000); <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n07ABEH000540>
5. С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев, *Углеродные наноматериалы: производство, свойства, применение* (Москва: Машиностроение: 2008); S. V. Mishchenko and A. G. Tkachev, *Carbon Nanomaterials: Production, Properties, Applications* (Moscow: Mashinostroenie: 2008) (in Russian).
6. P. J. F. Harris, *Carbon*, **45**: 229 (2007); [doi:10.1016/j.carbon.2006.09.023](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.09.023)
7. I. B. Yanchuk, E. O. Kovalska, A. V. Brichka, and S. Ya. Brichka, *Ukr. J. Phys.*, **54**, No. 4: 407 (2009); <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/54/4/540412p.pdf>

¹Gas Institute, N.A.S. of Ukraine,
39, Dehtiarivska Str.,
UA-03113 Kyiv, Ukraine

²Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovs'ka Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine

³National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
35, Politekhnichna Str., Bldg. 9,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Diagram of a catalytic natural gas converter: 1—converter; 2—air heater; 3—cooler; 4—drying unit.

² Fig. 2. Scheme of the experimental installation for obtaining carbon nanomaterials: 1—gas-tight quartz reactor with afterburning of waste gas; 2—electric split oven with automated

control; β —steel plate-catalyst for CNT deposition.

³ **Fig. 3.** Appearance of the steel plate used as a catalytic substrate. a —initial state; b —oxidized state; c —state with deposited carbon nanomaterial.

⁴ **Fig. 4.** Image of the morphology of carbon nanomaterials synthesized on steel plates depending on their previous processing mode. a, z —two-stage oxidation; b, c —one-stage oxidation.

⁵ **Fig. 5.** Spectra of Raman scattering for the carbon nanomaterials.

⁶ **TABLE.** Calculation of the ratio of the areas under the bands G and D for the obtained carbon materials.