

Жерлицын Алексей Григорьевич, канд. техн. наук, зав. лабораторией № 42 Физико-технического института ТПУ.
E-mail: zherl@tpu.ru

Область научных интересов: СВЧ электроника, физика плазмы, плазмохимия.

Косицын Виктор Сергеевич, науч. сотр. Физико-технического института ТПУ.
E-mail: koss@tpu.ru

Область научных интересов: СВЧ электроника, физика плазмы, плазмохимия.

Кобец Анна Сергеевна, магистрант кафедры биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ.
E-mail: postnikov@tpu.ru

Область научных интересов: химия углеродных наноматериалов, композиционные материалы.

Постников Павел Сергеевич, канд. хим. наук, ассистент кафедры биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ.
E-mail: postnikov@tpu.ru

Область научных интересов: композитные материалы, соли диазония, модификация углеродсодержащих поверхностей

Трусова Марина Евгеньевна, канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ.
E-mail: postnikov@tpu.ru

Область научных интересов: соли диазония, тонкий органический синтез, синтез биологически активных веществ.

Шиян Владимир Петрович, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотр. Физико-технического института ТПУ.
E-mail: schijan@tpu.ru

Область научных интересов: СВЧ электроника, физика плазмы, плазмохимия.

УДК 533.9; 542.943

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

А.Г. Жерлицын, В.С. Косицын, А.С. Кобец,
П.С. Постников, М.Е. Трусова, В.П. Шиян

Томский политехнический университет
E-mail: zherl@tpu.ru

Для получения углеродных нанотрубок из природного газа применен новый способ конверсии природного газа в углеродный материал и водород путем совмещенного действия на газ металлического катализатора и плазмы СВЧ разряда. Установлено, что получаемый углеродный материал имеет высокое содержание углеродных нанотрубок (~70 %), остальное – аморфный углерод и графит с размером частиц 10...50 нм, что позволяет использовать данный способ для получения углеродных нанотрубок из природного газа. Разработан простой и дешевый метод очистки и выделения углеродных нанотрубок из углеродного наноматериала. Метод отличается простотой аппаратного оформления и пригоден для переработки больших количеств углеродного материала.

Ключевые слова:

Природный газ, углеродный материал, углеродные нанотрубки, металлический катализатор, плазма СВЧ разряда, окисление углерода.

Введение

В настоящее время интерес к углеродным нанотрубкам, которые были впервые получены Иджимой в 1991 г. [1], значительно возрос. В первую очередь это связано с уникальными химическими, физическими и механическими свойствами углеродных нанотрубок (УНТ). УНТ – это перспективный материал, который пользуется огромным спросом в различных отраслях науки и техники, таких как электроника, биохимия, медицина, электротехника, энергетика, химическая промышленность и т. д. [2].

Однако столь широкое применение углеродных нанотрубок в настоящее время сдерживается из-за их высокой стоимости, что не позволяет использовать УНТ в промышленных масштабах. Поэтому весьма актуальной является разработка новых экономичных методов синтеза и очистки углеродных нанотрубок в больших количествах.

В данной работе рассмотрены способ получения углеродных нанотрубок путем конверсии природного газа в углеродный материал с высоким содержанием углеродных нанотрубок и водорода при совмещенном действии на газ металлического катализатора и плазмы

СВЧ разряда [3] и метод их очистки и выделения из углеродного материала.

Данная технология может быть использована при решении проблемы ресурсоэффективности, связанной с рациональным природопользованием на основе глубокой переработки природного и попутного нефтяного газов в углеродный материал (углеродные нанотрубки) и водород.

Получение углеродного материала

Схема установки для получения углеродного материала представлена на рис. 1.

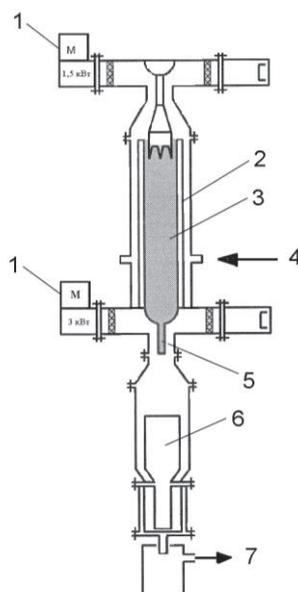


Рис. 1. Схема установки: 1 – магнетрон; 2 – реактор; 3 – катализатор; 4 – вход газа; 5 – разрядная камера; 6 – уловитель наночастиц углерода; 7 – выход остаточного газа и водорода

Установка включает в себя: реактор, источники СВЧ энергии (магнетроны), уловитель наночастиц углерода. Реактор – проточный, двухкамерный. Одна из камер представляет собой цилиндр, выполненный из нержавеющей стали, в котором размещена радиопрозрачная труба с металлическим катализатором. Вторая камера (разрядная) представляет собой отрезок коаксиальной линии, переходящей в круглый волновод. В камере с катализатором реактора в СВЧ полях происходит нагрев металлического катализатора из подгруппы железа (в данном случае катализатор из железа) до температуры 700...800 °С. Температура 700 °С для катализатора из железа является оптимальной, при которой происходит разрушение пленки Fe_3C на поверхности частиц катализатора, что обеспечивает его наибольшую активность. Температура выше 800 °С является нежелательной из-за того, что при этой температуре происходит интенсивное науглероживание катализатора, приводящее к понижению его активности. Наряду с нагревом катализатора в СВЧ полях, за счет высоких напряжений электрического поля между частицами катализатора возникают микроразряды. Эти микроразряды, *во-первых*, создают плазму в газовой среде, заполняющей катализатор, с её активными частицами (ионы, электроны, свободные радикалы, возбужденные молекулы); *во-вторых*, препятствуют науглероживанию поверхности частиц катализатора и тем самым поддерживают активность катализатора, что позволяет увеличить срок работы катализатора без регенерации.

Нагрев катализатора и инициирование микроразрядов в катализаторе приводит к возбуждению атомов и молекул газа с частичным выделением водорода и, как следует из хроматографического анализа газовой фазы, с частичным образованием побочных продуктов (этилен, ацетилен, C_{2+} -углеводородов). Кроме того, в зоне катализатора нельзя исключить также образование зародышей графитовой фазы, прекурсоров углеродного наноматериала на частицах металлического катализатора (железо) по механизму карбидного цикла [4, 5]. В нашем случае зародыши графитовой фазы не успевают развиться в углеродный материал в виде нанотрубок,

нанонитей, так как под действием микрозарядов они сбиваются с поверхности катализатора и со всеми полученными продуктами разложения уносятся потоком газа в разрядную камеру реактора. В разрядной камере дальнейший процесс разложения газовой смеси с образованием водорода и углеродного материала осуществляется в плазме СВЧ разряда атмосферного давления, в ядре которого температура достигает 3000...4000 К. В результате комбинированного действия металлического катализатора и плазмы СВЧ разряда достигнута степень конверсии газа до 80 %. Степень конверсии природного газа определялась по метану, как основному компоненту газа (95÷97 %). Расчет степени конверсии метана производился по формуле

$$K_{CH_4} = \frac{a_0 - a}{a_0(1 + a)} \cdot 100\%,$$

где a_0 – объемная доля метана в исходной смеси, a – объемная доля метана в выходящем потоке реакционной смеси газов. Содержание метана (объемные доли) в исходной и в выходной (реакционной) газовых смесях определялось по результатам хроматографического анализа газообразных продуктов реакции с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000».

Микрофотографии углеродного материала представлены на рис. 2.

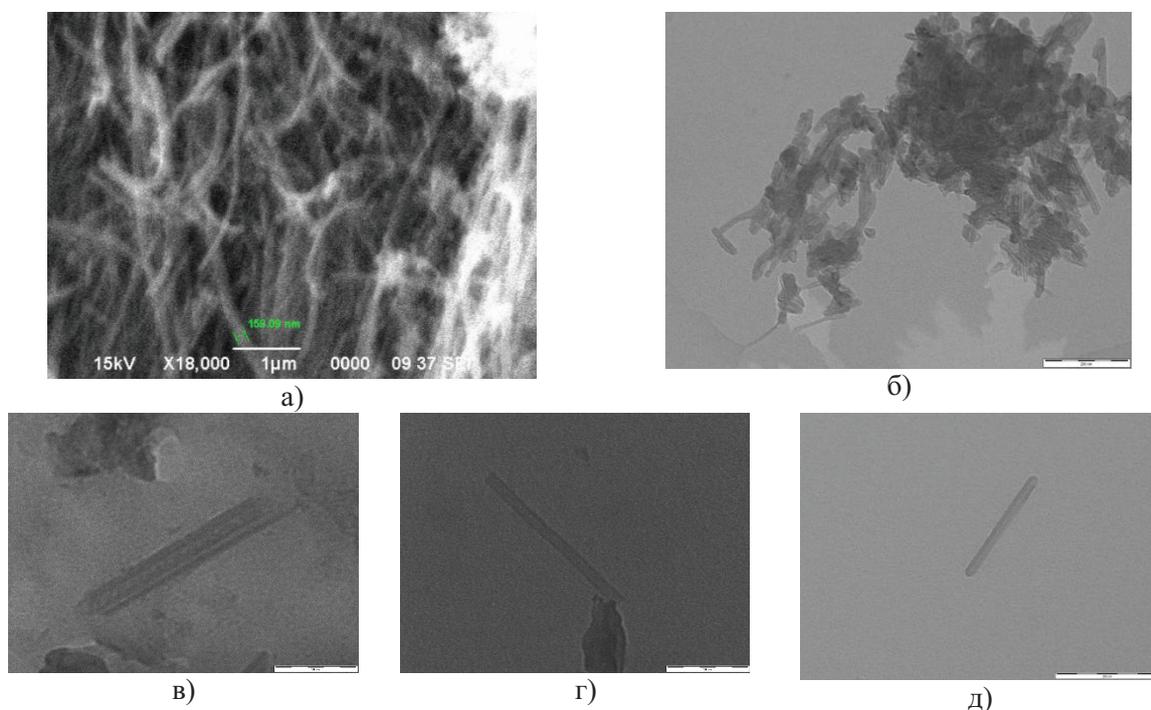


Рис. 2. Микрофотографии образцов наноуглеродного материала: а) нановолокна углеродного материала с аморфным углеродом; б) нанотрубок с аморфным углеродом; в) выделенной многослойной УНТ; г) выделенной однослойной УНТ; д) выделенной закрытой нанотрубки

В табл. 1 приведен фазовый состав углеродного материала, определенный методом рентгенофазового анализа (РФА). Исследования фазового состава и структуры параметров образцов углеродного материала проводились на дифрактометре XRD-6000 на $CuK\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния проводился с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

В качестве примера на рис. 3 представлена рентгенограмма образца 1 табл. 1.

Согласно полученным результатам, углеродный материал по составу можно разделить на углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки (однослойные, многослойные, луковичные), аморфный углерод, графит. Содержание аморфного углерода, углеродных нанотрубок, графита определялось из рентгенофазового анализа: углеродные нанотрубки ~70 %, аморфный углерод менее 30 %, остальное – графит. Наблюдались также следы катализатора – железа.

Размеры нановолокон, УНТ, частиц аморфного углерода оценивались по их микрофотографиям. Поперечный размер УНТ изменялся в пределах от 8 до 100 нм. Размер частиц аморфного углерода от 10 до 50 нм. Диаметр углеродных нановолокон более 100 нм, их длина более 1 мкм. Измеренная удельная поверхность углеродного материала на приборе типа «Sorbi-M», в зависимости от состава материала, изменяется от 30 г/м² до 500 г/м².

Таблица 1. Рентгенофазовый анализ углеродного материала

Образец	Фазовый состав	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размер окр., нм	Примечание
1	Однослойные УНТ (SWCNT)	36	a = 2,57 c = 7,00	9,2	
	Многослойные УНТ (MWCNT)	25	a = 2,46 c = 6,90	9,8	
	Луковичные (Onions)	14	a = 2,37 c = 6,87	10	
	Графит	–	–	–	
	Аморфный углерод	25	–	–	
2	Однослойные УНТ (SWCNT)	13	a = 2,57 c = 6,966	9,3	Следы катализатора
	Многослойные УНТ (MWCNT)	37	a = 2,465 c = 6,82	18	
	Луковичные (Onions)	22	a = 2,532 c = 7,07	11	
	Графит	5	a = 2,51 c = 6,69	9,3	
	Аморфный углерод	23	–	–	

По составу получаемого углеродного материала в плазме СВЧ разряда можно говорить о протекании двух процессов: образование аморфного углерода, проходящее в зоне разряда – гомогенная реакция; образование УНТ в разрядной зоне по следующим наиболее вероятным механизмам:

1. Рост углеродных нанотрубок на углеродных зародышах, содержащих металлы подгруппы железа, вынесенные потоком газа из области катализатора в область СВЧ разряда [4].
2. СВЧ разряд представляет собой однородное плазменное образование, заполняющее пространство между коаксиальными электродами разрядной камеры. Ядро СВЧ разряда прилегает к концу внутреннего электрода, выполненному из нержавеющей стали, где напряженность СВЧ поля максимальна. Из-за высокой температуры в ядре СВЧ разряда происходит испарение металла с поверхности электрода. Микрокапли расплавленного железа могут являться центром зарождения нанотрубок, согласно механизму пар–жидкость–капля [6, 7]. Нанотрубки растут в результате выделения углерода из капли металлического расплава, пересыщенной углеродом. В нашем случае наиболее подходит модель графитового островка на поверхности капли, пересыщенной углеродом, рассмотренная в работе [7].

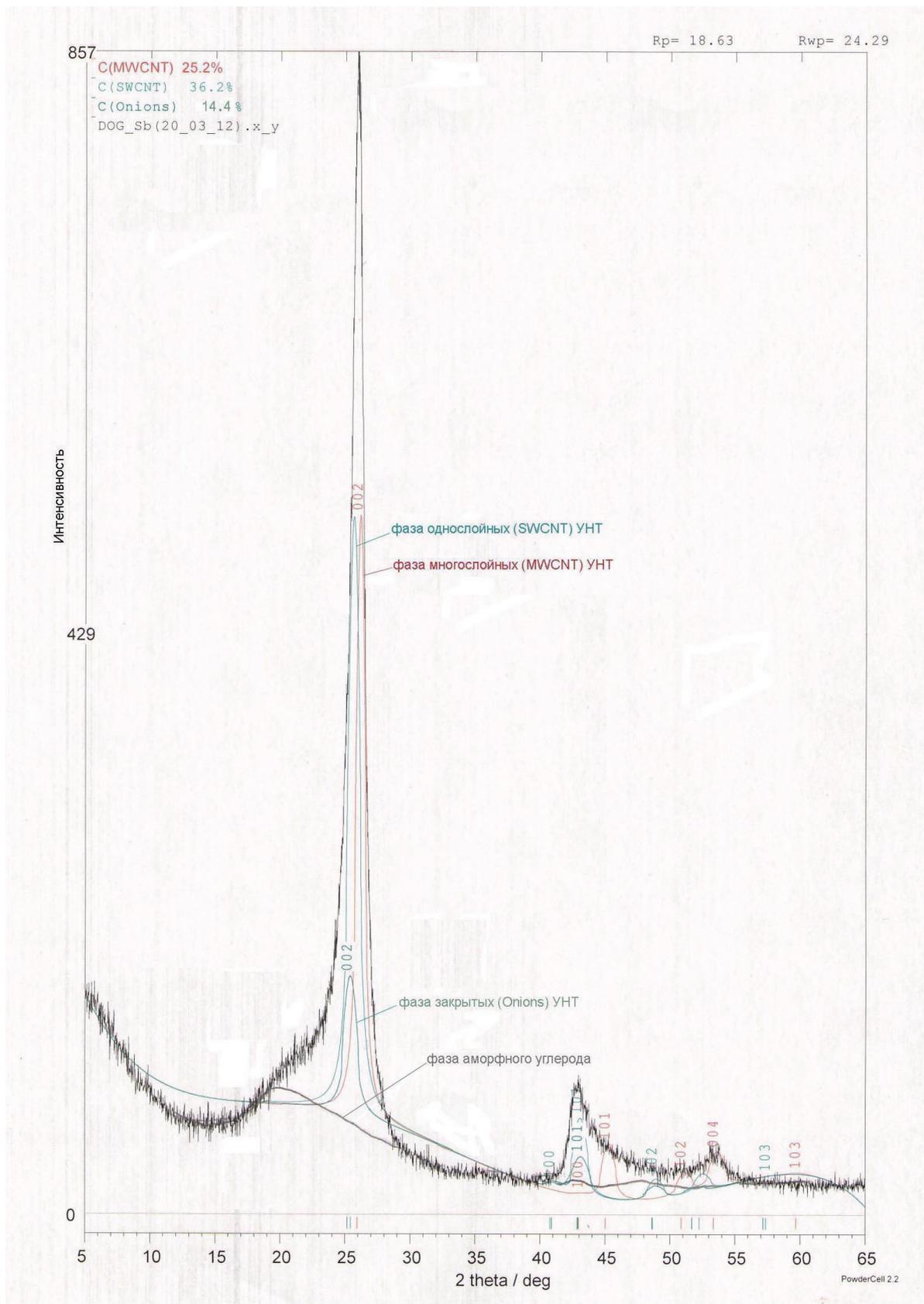


Рис. 3. Рентгенограмма образца

3. В разрядной камере возможно так же образование углеродных нанотрубок за счет механизма осаждения малых углеродных фрагментов из газовой фазы на большие углеродные кластеры несвязанные с подложкой, например, кольца [8].

Таким образом, при совмещенном действии на природный газ металлического катализатора и плазмы СВЧ разряда разложение газа на углеродный материал и водород происходит при высокой степени конверсии. Такое комбинированное воздействие на газ приводит к действию другие дополнительные механизмы способствующие образованию в углеродном материале углеродных нанотрубок в большом количестве (~70 об. %).

Очистка и выделение углеродных нанотрубок из углеродного материала

Получаемый углеродный материал, кроме углеродных нанотрубок, имеет примеси в основном в виде аморфного углерода, а также возможен графит и частицы металлического катализатора. Для удаления этих примесей были проведены исследования по очистке и выделению углеродных нанотрубок. В процессе очистки необходимо избавиться как минимум от 25...27 % нежелательных примесей, что вносит определенные ограничения в выбор метода очистки и выделения.

В литературе широко представлены методы очистки и выделения нанотрубок, связанные с различными химическими и физико-химическими принципами [9–11]. Известные методы не лишены недостатков, главными из которых являются сложность аппаратного оформления, дороговизна и невозможность переработки больших количеств углеродного материала. Наиболее перспективными являются методы окислительной очистки [12], которые были взяты за основу.

Был разработан и использован двухстадийный процесс очистки углеродного материала. На первой стадии углеродный материал обрабатывался 12 % раствором азотной кислоты в течение 24 часов с последующей фильтрацией. На втором этапе отфильтрованный осадок подвергался окислению кислородом воздуха при температуре 350 °С в течение 1 и 4 часов. Результаты РФА полученных материалов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Рентгенофазовый анализ продуктов окисления углеродного материала

Фазовый состав	MWCNT	SWCNT	Луковичные структуры	Аморфный углерод	Графит	Примечание	Выход УНТ об. %
	Содержание фаз, об. %						
В исходном углеродном материале	37	13	22	23	5	Следы катализатора	–
В углеродном материале после 1 часа окисления	47	51	–	2	–	–	50
В углеродном материале после 4 часов окисления	57,1	–	31,3	–	–	11,6 фуллерены	20

Исследования показали, что обработка углеродного материала азотной кислотой позволяет полностью очистить углеродный материал от следов металлов. Как показывают результаты РФА, термическое окисление углеродного материала имеет сложный химический характер. При термической обработке в течение 1 часа происходит активное окисление углерода и раскрытие луковичных структур с образованием однослойных нанотрубок. Раскрытие луковичных структур при окислении нанотрубок в атмосфере воздуха описано в работе [13]. Именно раскрытием луковичных структур объясняется повышенное содержание однослойных нанотрубок (51 об. %) по сравнению с многослойными (47 об. %). При большем времени термического окисления (4 часа) ситуация кардинально меняется. За 4 часа термообработки однослойные нанотрубки полностью окисляются. Наблюдается также переход от многослойных нанотрубок к луковичным структурам, реализующийся при окислении внешних слоев [14]. Процессы термического окисления также приводят к потерям в массе углеродного материала, что выражается в выходе полученных продуктов.

Наиболее интересным процессом является образование фуллеренов из углеродного материала при термической обработке (см. табл. 2). Образование фуллеренов может быть связано как с процессами окислительной деградации однослойных и многослойных УНТ, так и с термическими превращениями аморфного углерода.

Заключение

Полученные результаты исследований показали практическую целесообразность использования СВЧ разряда атмосферного давления в комбинации с металлическим катализатором для конверсии углеродного газа в водород и углеродный материал. Значительная концентрация углеродных нанотрубок (~70 %) в углеродном материале делает перспективным данный способ конверсии для получения как водорода, так и углеродного материала в промышленных масштабах, а высокая степень конверсии газа (~80 %) позволяет использовать его для глубокой переработки природного газа и утилизации попутного нефтяного газа. В результате проведенных исследований был разработан достаточно экономичный метод очистки и выделения углеродных нанотрубок из углеродного материала с выходом до 50 %. Создан эффективный микроволновой плазмохимический реактор непрерывного действия для конверсии углеводородных газов в углеродный материал и водород.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. – 1991. – Т. 56. – С. 354–357.
2. Sun Y.-P., Fu K., Lin Y., Huang W. Functionalized Carbon Nanotubes // Acc. Chem. Res. – 2002. – Т. 35. – С. 1096–1104.
3. Способ получения углерода и водорода из углеводородного газа и устройство для его осуществления: пат. РФ № 2317943; заявл. 20.12.2005; опубл. 27.02.08, Бюл. № 6.
4. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайновский В.И., Молчанов В.М., Плясова Л.М. Закономерности формирования различных морфологических структур углерода из углеводородов на никель-содержащих катализаторах // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35. – № 1. – С. 146–152.
5. Чесноков В.В., Буянов Р.А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 7. – С. 675–692.
6. Алексеев Н.И. О механизме образования углеродных нанотрубок // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – Вып. 8. – С. 45–57.
7. Алексеев Н.И. Термодинамика образования углеродных нанотрубок разной структуры из пересыщенных капель расплава // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – Вып. 9. – С. 63–71.
8. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. О возможности роста углеродных нанотрубок из углеродных кластеров // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75. – Вып. 11. – С. 112–119.
9. Holziuger M., Hirsch A., Bernier P., Duesberg G.S., Burghard M. A new purification method for single-wall carbon nanotubes (SWNTS) // Appl. Phys. – 2000. – V. 70. – P. 599–602.
10. Shunji B., Rao A.M., Williams K.A., Thess A., Eklund P.C. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101. – P. 8839–8842.
11. Shi Z.J., Lian Y.F., Liao F.H., Zhou X.H., Gu Z.N., Zhang Y., Iijima S. Purification of single-wall carbon nanotubes // Solid State Commun. – 1999. – V. 112. – P. 35–38.
12. Hui Hu, Biu Zhao, Mikhail E. Itkis, Robert C. Haddon Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 13838–13842.
13. Ajayan P.M., Ebbesen T.W., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H. Opening carbon nanotubes with oxygen and implication for filling // Nature. – 1993. – V. 362. – P. 522–525.
14. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Partenos J., Tasis D., Sio Kou A., Kallitsis I. Chemical oxidation multiwalled carbon nanotubes // Carbon. – 2008. – V. 46. – P. 833–840.

Поступила 04.04.2012 г.