

Углеродные наноструктуры в горных породах: обзор проблемы Часть 2. Графен, углеродные нанотрубки, нановолокна

Э.Б. Зейналов, д.х.н.,
А.Б. Гусейнов, д.ф.х.н.,
М.Я. Магеррамова, д.ф.х.н.,
И.С. Гулиев, д.ж.-м.н.²

¹Институт катализа и неорганической химии,
²Президиум Национальной академии наук
Азербайджана

e-mail: meherremova64@mail.ru

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, графен, углеродные нанотрубки, горные породы, осадочные отложения, углеродный парагенезис, грязевые вулканы, вулканические газы, каталитически активные природные минералы, химическое осаждение из газовой фазы, синтез углеродных нанотрубок.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-9-22-31

Öz təcridlərinin tərkibində karbon nanostrukturaları:
problemli məqalə
Hissə 2. Grafen, karbon nanoboruların, nanovolyer

E.B. Zeynalov, k.ə.d., Ə.B. Hüseynov, k.ü.f.ə.d.,
M.Y. Məhərrəmovə, k.ü.f.ə.d., İ.S. Guliyev, g.-m.ə.d.²
¹Kataliz və Qeyri-Yüzlü Kimya İnstitutu,
²Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Rəyasət Heyəti

Açar sözlər: karbon nanostrukturaları, qrafen, karbon nanoboruları, dağ süxurları, çökmüntü yataqları, karbon paraqenezisi, palçıq vulkanları, vulkanik qazlar, katalitik aktiv təbii mineralar, kimyavi buxanım çökməsi, karbon nanoboruların sintezi.

Dağ süxurlarında karbon nanoboruların və digər nanokarbon quruluşlarının axtarışı və tapılması ilə bağlı nəşrlər araşdırılmışdır. Müxtəlif maqmatik və çökmüntü dağ süxurlarında qrafen və karbon nanoboruların (KNB) mövcud olduğunu göstərirlər. Onlar vulkanik süxurların qrafit qlobullarında, həmçinin çuqunlarda yaranır, buraxda təzyiqliq metal katalizator hissəcikləri, dəyişən qarğıncılıqlar və milyonlarla müddət faktoru yüksək temperaturun olmamasını kompensasiya edir.

Təbii proseslərin eksperimental laboratoriya modelləşdirilməsi aparılması və lava katalizatorları üzərində vulkanik qazların pirizoli zamanı mexanik aktivləşdirmə və amorf karbon və ya bitümlü kömürün emalı zamanı karbon nanostrukturalarının yaranması prosesi göstərilmişdir.

Müxtəlif katalitik aktiv təbii mineraların işıqları ilə karbohidrogenlərin pirizoli yolu ilə KNB-nin kütləvi istehsal texnologiyasının təbiişin fundamental imkanı nəzərdən keçirilmişdir və sübut edilmişdir.

Palçıq vulkanlarının fəaliyyətini müşayiət edən amillərin təhlili göstərir ki, karbon nanostrukturalarının əmələ gəlməsi üçün bütün şərtlər mövcuddur – isti püskürmə mərkəzində dərin süxurların atılması, karbon xammalı qismində metan, keçid metallar və onların oksidləri olan katalitik brekçiyalar, oksigen tükənməsi mühitə metanın yaranması.

Lakin bu hala tam aydın deyil. İşıq bir fərzəyə olaraq, təbii mineraların katalizator rolunu oynadıqı metan axınındakı reaksiyaları zamanı palçıq vulkanik fəaliyyəti nəticəsində bu strukturların əmələ gəlməsi üçün bir model təklif edilir. Belə proseslərdə, intensiv metan axını nəticəsində, manfi təzyiqlər və kvativasiya effektləri meydana gəlir və almaza bənzər, nanoölçülü karbon strukturlarının əmələ gəlməsi üçün kifayət qədər temperatur və təzyiqlik lokal artması baş verir. Bu mexanizmin gərəkdə, o zaman tədqiqatlar təbii geoloji proseslərdə qiymətli məhsulların əldə edilməsini prinsipial etiməli göstərir.

Palçıq vulkanlarının süxurlarında karbon nanostrukturalarının olması barədə ədəbiyyatda həç bir məlumat və ya nəşr yoxdur.

Carbonic nanostructures in subsurface rocks: problem review
Part II. Graphene, carbon nanoboruların, nanovolyer

E.B. Zeynalov, Dr. in Ch.Sc.; A.B. Huseynov, Ph.D., Dr. in Ch.Sc.;
M.Y. Maharramova, Ph.D. in Ch.Sc.; I.S. Guliyev, Dr. in Geol.-Min.Sc.²
¹Institute for Catalysis and Inorganic Chemistry,
²Presidium of National Academy of Sciences of Azerbaijan

Keywords: carbonic nanostructures, graphene, carbonic nanoborular, subsurface rocks, sedimentary deposits, carbonic paraqenesis, mud volcanoes, volcanic gases, catalytically-active natural minerals, chemical vapor deposition, synthesis of carbonic nanoborular.

The paper reviews the publications on the search and exploration of carbonic nanotubes and other nanocarbonic structures in subsurface rocks. It is shown that the graphenes and carbonic nanoborulars (CNT) exist in the composition of various magmatic and sedimentary rocks. They are formed in the graphite globules of volcanic rocks, as well as in the sediments, where the pressure, the particles of metallic catalysts, the tension stresses and time factors in million years compensate the absence of high temperatures.

Experimental laboratory modeling of natural processes has been carried out and the reality of formation of carbonic nanoborulars during the pyrolysis of volcanic gases on the lava catalysts, mechanical activation and processing of amorphous carbon or bituminous coal shown.

Principal possibility of realization of technology of CNT mass production via pyrolysis of hydrocarbon crude material in the presence of different catalytically-active natural minerals has been reviewed and proven.

The analysis of the aspects following the activity of mud volcanoes shows that there are all suppositions for the formation of carbonic nanostructures: the pressure bump of deep rocks out of the hot eruptive centre, methane as carbonic crude, catalytically-active breccias containing transition metals and their oxides, the process of methane burning in the medium poor of oxygen.

However, it is not yet absolutely clear. As a working hypothesis we propose a model of formation of these structures due to the mud volcanism activity in the reactions of methane flow, the catalysts in which natural minerals exist. In such processes as a result of intensive methane flow, there occur negative pressure values and cavitation effects in the presence of which local temperature and pressure increase efficient for formation of adamantine and nanosize carbonic structures take place. In case if this mechanism is real, the studies point to a perspective of obtaining valuable products in conditions of natural geological processes.

There are no messages or publications yet on the exploration of carbonic nanostructures in the rocks of mud volcanoes.

1. Углеродные наноструктурные соединения в составе пород

Несмотря на общепринятое мнение ученых, что графены и углеродные нанотрубки существуют в составе различных пород, публикаций по их нахождению и идентификации не так уж и много. Связано это, видимо, с трудностями анализа углеродных наноструктур в составе горных пород. Графены и углеродные нанотрубки нерастворимы в растворителях, в связи с чем невозможно использование экстракционных методов, хотя они, как было отмечено ранее, в случае экстракции фуллеренов, также имеют массу ограничений.

В статье [1] рассматриваются перспективы анализа наночастиц в составе античных льдов. Для исследования состава осадка после испарения талой воды из ледникового керна Гренландии были использованы возможности электронной микроскопии (ТЕМ). Возраст ледника оценивался в 10 тыс. лет. Капли воды сушились на углеродно-полимерной подложке в стерильных условиях. В результате анализа были получены изображения многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и фуллереноподобных нанокристаллических образований.

В другой статье также даны изображения ТЕМ полых углеродных нановолокон (УНВ) из образцов, взятых из ряда нефтяных скважин [2]. В то же время отмечается, что из-за отсутствия четких изображений ТЕМ высокого разрешения, высококачественных дифракционных картин или данных спектроскопии Раман, достоверность этих доказательств вызывает сомнение и требует более убедительных подтверждений.

Следует еще раз особо отметить, что при поиске углеродных наноструктур решающее значение приобретают точность и разрешающая способность методов, используемых для их обнаружения. Например, авторы публикации [3] отмечают, что одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) вероятнее всего формируются в естественных условиях, поскольку требуют минимального количества энергии для образования их структурной конфигурации. В то же время очень мало публикаций по их обнаружению в природной среде. Возможно, что отсутствие таких доказательств происходит по тривиальной причине, когда просто не удается их разглядеть на снимках и спектрах в составе образцов, в частности при использовании электронной микроскопии или спектроскопии ком-

бинационного рассеивания (КР), т. е. методах, которые обычно применяются для исследования ОУНТ, полученных invitro [1, 2].

При рассуждениях на тему образования ОУНТ и МУНТ в естественных условиях возникают такие вопросы как, а одинаков ли механизм образования этих структур? согласуются ли лабораторные методы искусственного синтеза многостенных и одностенных углеродных нанотрубок? могут ли фуллерены служить прекурсорами для синтеза УНТ в определенных условиях? являются ли ОУНТ прекурсорами для образования МУНТ, как выдвигалось Чарли и Ииджима (Charlier and Iijima), и поэтому они не фиксируются в природных объектах, поскольку уже трансформировались в многослойные трубки [4].

Продолжая тему о возможности и механизме образования ОУНТ в естественных условиях, следует отметить, что искусственный синтез ОУНТ очень "капризный" процесс и обязательно требует использования металлических катализаторов, размером не более 5 нм, плюс достаточно высокие температуры и к тому же подходящие источники углерода [4]. Весь этот сбалансированный комплекс условий может не обеспечиваться в природе, что возможно является объяснением отсутствия большого числа фактов обнаружения ОУНТ в природе.

В магматических породах основной формой углерода является графит, который обычно наблюдается в виде пластинчатых кристаллов гексагональной сингонии. Однако при изучении минерализации графита в лейкогаббро Верхнеталасской интрузии был выявлен субмикроскопический углерод различной морфологии в виде одностенных и многостенных микро- и нанотрубок, пенообразных агрегатов и луковичных углеродных наноструктур [5]. Аналитическая процедура, используемая в этом исследовании включала следующие стадии: химическая обработка образца; отделение углеродной части от остальной вручную под микроскопом; изучение отсканированных электронных снимков и изотопного состава образца с целью определения и идентификации различных форм наноструктурированных углеродных материалов. Было установлено, что образец содержит следующие морфологические типы углеродных наноструктурированных материалов: квазицилиндрические трубки, плоские углеродные структуры (графен) и крупные луковичные

фуллерены диаметром до 5 мкм. Важным вопросом является происхождение этих наноструктурированных материалов. Данные по изотопам углерода показали близость значений для различных компонентов: для нано- и микротрубок $\delta^{13}\text{C}$: от -13.2 до -13.5‰, для углеродных сотовых структур, состоящих из региональных ячеек $\delta^{13}\text{C}$: от -13.8 до -14.2‰. Эти данные по морфологии углеродистых веществ и по изотопам, как функции продуктивности биосферы, означают, что углеродные сотовые структуры, состоящие из гексагональных фрагментов являются прекурсорами, т. е. исходными элементами для создания и роста микро- и нанотрубок в естественных условиях в течение геологических периодов. Источником углерода для всех исследованных наноструктурированных материалов является CO_2 , изотопный состав которого характеризуется интервалом -17.4–18.7‰. С учетом фракционирования изотопного состава углерода при осаждении графита в системе CO_2 -графит температура, рассчитанная по полученным изотопным данным, составляет приблизительно 800 °C, которая как раз и находится в интервале температур искусственного CVD синтеза углеродных наноструктур.

Исследованы углеродные микро- и наноразмерные структуры, образующиеся при уплотнении магматических пород [5]. Природные углеродные наноструктуры формируются в графитовых глобулах вулканических пород. Авторы статьи подчеркивают, что исследованные объекты схожи с наноразмерными углеродными структурами, синтезированными в лаборатории. В природных глобулах графита, содержащих микро- и наноразмерные структуры, идентифицирован с помощью XRF-анализа широкий спектр элементов (Fe, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Pt, Zn, Ga, Ge, Br, Sr, Zr и Pb). Считается, что некоторые из этих элементов (очевидно переходные 3d металлы) являются природными катализаторами в процессе образования углеродных наноструктур из углеродсодержащих газов, и действуют аналогично, как в случае синтетического CVD процесса; остальные элементы (редкоземельные и благородные металлы) считаются полезными в качестве индикаторов степени минерализации вмещающих пород [5].

В работе [6] даны результаты определения содержания углерода в 20 горных породах, которые подтверждают, что и образцы брекчи

Черной свиты формации Онавиг (Onaping) и аргиллиты формации Онавиг (Onwatin) находятся в составе стратиграфической группы Уайтватер (Whitewater Group) в ударной структуре Садбери, на протяжении 1.8 Га содержит заметное количество углеродистого вещества. Как отмечают авторы работы, происхождение этих веществ неизвестно, поскольку углеродсодержащие породы, углистые аргиллиты или карбонатные породы не являются их источниками. Также не является источником и монооксид углерода из зоны удара или даже углерод из самого упавшего тела. Фумарольная активность, т. е. наличие подземного источника горячих газов, также исключается. Новые, на тот момент, результаты по изотопному дельта (13) С углероду в 17 брекчиях Черной свиты, в 1 образце брекчи из Серой свиты Элемент (Grey Member) и 1 образце формации Онавиг находятся в интервале от 35.22 до 26.26 ‰. Объединив эти данные с результатами спектров Раман для 11 образцов авторы статьи делают вывод о том, что углерод Черной свиты является биогенным. Углерод, как они считают, не мог образоваться в виде "мгновенного упругого осадка", и, скорее всего, накопился в течение нескольких миллионов лет в результате активной прокариотической деятельности (действия бактерий и археобактерий).

При рассмотрении вопроса о формировании углеродных наноструктур в природе, значительное внимание уделяется температуре, при которой возможно образование таких структур. При лабораторном синтезе – это температуры порядка 750–950 °C, часто в присутствии катализаторов и в бес- или слабоокислительной среде. Поэтому исследователи обращаются к объектам, претерпевшим либо удар молнии, либо падение метеорита, либо огненный смерч или пожар, либо, в крайнем случае, апеллируют к формированию углеродных наноструктур в осадочных углеродсодержащих породах земной коры, где температуры хоть и намного ниже, но зато продолжительность формирования структур исчисляется миллионами лет.

В работе [2] сообщается о новых природных капсулированных углеродных нанотрубках, найденных в составе угляно-нефтяной смолы, что еще раз подтверждает положение о реальности образования углеродных наноструктур в природных осадочных породах, где давление, частицы катализатора, сдвиговые напряжения и временной фактор компенсиру-

ют отсутствие высоких температур.

В составе щелочных экстрактов при обессеривании и обеззоливания высокосернистых углей из отложений Третичного периода, расположенных на северо-востоке Индии, были обнаружены углеродные нанотрубки и наносферы различных размеров. Их присутствие было доказано методами электронной микроскопии – SEM, HR-TEM, рентгеновской дифракции, инфракрасной и КР спектроскопии. Диаметры наносфер находились в пределах 5–10 нм, площадь поверхности, в зависимости от размера, варьировалась от 40 до 650 нм². Диаметр углеродных нанотрубок составлял 18–24 нм, разветвленных трубок – 35–92 нм [7].

Углеродные нанотрубки природного происхождения были также найдены в графитовых залежах Суджигуан (Suijiquan) на северо-западе Китая. Для их идентификации были привлечены методы проникающей электронной микроскопии высокого разрешения (HR-TEM) и микролазерной спектроскопии Раман. Длина нанотрубок была разной и достигала 0.3 мкм, диаметр достигал 30 нм. Радиальные движения углеродных атомов на спектрах Раман первого порядка в области 460 см⁻¹ были отнесены к ОУНТ с внутренним диаметром 0.5 нм.

2. Моделирование природных процессов образования углеродных нанотрубок

В ряде исследований были предприняты попытки смоделировать природные процессы формирования углеродных наносоединений. При этом использовались различные объекты и ускоренные методы испытаний.

Так, в статье [8], рассматриваются результаты экспериментального синтеза углеродных наноструктур из природных биогенных материалов. Механическая обработка аморфного углерода, полученного из сфагнового мха

(Sphagnum fuscum), превращает его в углеродные нанотрубки. При этом вначале получается нановолокнистая модификация углерода, т. е. нанотрубки диаметром от 30 до 40 нм. Процесс трансформации начинается только после 7 ч. механической обработки. После 6 ч. ожидаемые превращения пока не видны, к концу 8-го часа нанотрубки составляют более 60 % активированного материала, а через 10 ч. почти весь аморфный углерод превращается в нанотрубки (рис. 1). Показано, что среда, приближенная к условиям эксперимента, может создаваться в условиях активной континентальной окраины и внутриконтинентально-го рифтогенеза, когда lava выпадает в бассейны, где осаждаются сапропели.

Таким образом, условия, необходимые для синтеза углеродных нанотрубок до "луковичных" и других наноструктур, принципиально достижимы в геологических процессах [8]. Такого же мнения придерживаются и авторы работы [9], которые отмечают, что в продуктах современного вулканизма выявляется углеродный минерально-фазовый парагенезис экзотермически-атмосферного происхождения, включающий алмаз кубооктаэдрического габитуса с неагрегированными азотными дефектами (без признаков мантийного отжига), разупорядоченный графит, шунгитоподобные битумы (керит-антраксолит), углеродные глобулы – кластерный аллотроп двууглеродного состава, металл-углеродные нано- и микрокомпозиты, являющиеся продуктом ударно-термического разложения металлогенных соединений и абиогенные органические соединения. Выявленный углеродный парагенезис рассматривается как уникальный природный феномен, указывающий на существование глобального процесса эндогенного углероживания земной коры в ходе корово-мантийных взаимодействий [9]. Экспериментальное моделирование

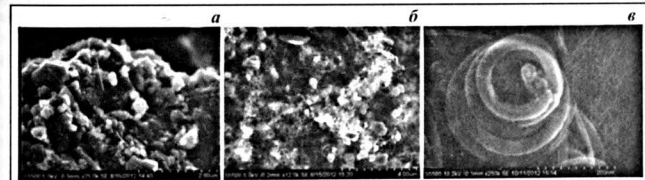


Рис. 1. Фазы трансформации аморфного углерода: а – аморфный углерод сфагнового мха; б – МУНТ вперемешку с частицами аморфного углерода (8 ч. механической обработки); в – многостенные УНТ (10 ч. механической обработки) [8]

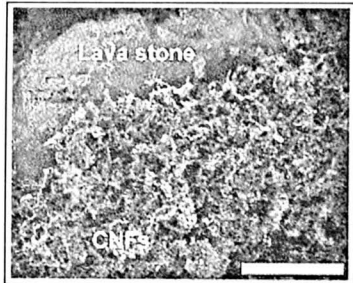


Рис. 2. Снимок SEM лавовой породы, использованной в качестве катализатора для синтеза УНТ и УНВ (масштабная шкала: 15 мкм) [10]

и юстировка таких условий позволит разработать дополнительные физико-химические критерии для поиска и идентификации геологической среды, благоприятной для образования не только фуллеренов или фуллеритов, но и других углеродных скелетных структур типа УНТ. Представляется, что использование этих экспериментальных подходов поможет исследователям создать экологически чистые и экономически эффективные технологии для синтеза новых волокнистых материалов на основе биогенных [8] или абиогенных УНТ [9].

Показано, что в процессе и в результате вулканической деятельности могут создаваться условия для синтеза ОУНТ. Для этого были смоделированы условия синтеза ОУНТ. Был использован метан, который является одним из основных вулканических газов в качестве источника углерода и вулканическая лава в качестве катализатора [10]. Указывается, что оксиды металла, находящиеся в составе лавы, восстанавливаются в присутствии водорода до металла, тем самым способствуя каталитическому росту ОУНТ. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) показали корреляцию между скоростью роста ОУНТ и концентрацией железа в глиноземной матрице. Спектроскопия КР дополнительно доказала факт получения ОУНТ. Авторы отмечают, что рассмотренному пути синтеза не хватает эффективности, однако он свидетельствует о том, что вулканы в принципиальном плане могут создавать среду для синтеза УНТ [10].

В похожих работах тех же авторов показано, что базальтовая лава от извержения вулкана

Этна содержит оксиды железа, которые могут выполнять роль катализаторов в процессе природного формирования и искусственного CVD синтеза УНТ, а также служить каталитическими подложками для синтеза и иммобилизации УНТ. На рис. 2 дано изображение образца лавовой породы, взятой со склонов вулкана Этна.

Исследователи диспергировали образец породы, обработали его водородом при 700 °С, восстановив оксиды до наночастиц металлического железа. При пропускании газообразных водорода и этилена над полученной пудрой наночастицы железа катализировали распад этилена до свободного углерода, оседающего на поверхности "восстановленной" лавы в виде УНТ и УНВ. Авторы отмечают, что их метод получения наноструктур углерода основан на применении прекурсора катализатора, доступного в больших количествах. Каталитически активное железо не загрязняет УНТ и УНВ, автоматически исключая стадию очистки аллотропных модификаций углерода от частичек катализатора. Работа этой исследовательской группы интересна также и с точки зрения геохимии. Вулканическая деятельность в условиях добиотической (бескислородной) атмосферы Земли могла производить метан и водород, а это, в свою очередь, повышает вероятность формирования в природе структур УНТ и УНВ [11]. Как и в обычном CVD-процессе, качество УНТ можно контролировать с помощью параметров синтеза, таких как скорость потока, отношение углеводорода к водороду и температура роста.

ОУНТ были успешно выращены на кристаллических образцах магнетита ($Fe \gg Mn, Ca @ MgCO_3$) путем пиролиза газообразного метана при умеренных условиях, демонстрируя возможность возникновения ОУНТ в природе. Полученные ОУНТ были анализированы с помощью методов КР, ТЕМ и термогравиметрии (ТГА). Показано, что высокочистые ОУНТ диаметром около 1–1.8 нм формируются на поверхности образца природного магнетита в процессе пиролиза газообразного метана при 800–900 °С.

Были также предприняты попытки синтеза графеноподобных нанолистов из битуминозного угля. Синтезированные образцы были охарактеризованы с помощью электронной микроскопии SEM и ТЕМ, КР и ИК-спектроскопии комбинационного рассеивания и с преобразованием Фурье. Образование ОУНТ, име-

ющего практически идеальную одномерную структуру, подтверждается наличием радиального режима движений при КР анализе. Описывается возможный механизм образования УНТ из углистых пород.

Вулканические камни с греческого острова Санторин использовались в качестве природных катализаторов для роста МУНТ путем химического осаждения из паровой фазы углеродных прекурсоров. В уникальном геометрическом эксперименте было показано, что синтетический катализатор, имитирующий природную породу, может привести к высокоселективному производству тонких МУНТ [12].

3. Горные породы в качестве прекурсоров-катализаторов для искусственного синтеза углеродных нанотрубок

Наноматериалы переходят от лабораторных разработок к промышленному производству. Затраты на энергию и исходные материалы (сырье, катализатор и носитель), потребляемые в массовом производстве наноматериалов, являются проблемами, которые ограничивают их широкое применение. Природные материалы, такие как песок, горная порода и лава, содержат небольшое или незначительное количество металлов или оксидов металлов нанометрового размера и могут использоваться в качестве катализаторов для производства УНТ, обеспечивая снижения себестоимости производства УНТ. Тем не менее, устойчивость всего производственного процесса еще предстоит изучить.

В целом, наноконпозиты, содержащие УНТ, предложили мировой экономике огромный потенциал для применения в электронике, медицине, обороне и авиакосмической промышленности. Одним из путей реализации технологии массового производства при разумных затратах является пиролиз углеводородного сырья в присутствии каталитических активных природных минералов, таких как диоксид кремния, оксид алюминия или диоксид титана и многих других. В этом контексте сообщается о простом и промышленно масштабируемом CVD-процессе для производства длинных ОУНТ, а также обычных и разветвленных МУНТ в присутствии природного катализатора – вулканической пемзы, содержащей магнетит ($FeO \cdot Fe_2O_3$) со склонов вулкана Санторин, находящегося на греческом острове Тира (рис. 3) [13].

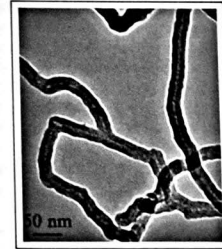


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок разветвленных МУНТ, полученных методом CVD при каталитическом пиролизе метана в присутствии вулканической пемзы [13]

Слоистые минералы (например, глины) используются для получения гибридов на основе УНТ-глина, которые затем могут быть использованы для синтеза наноконпозитов на основе полимер-УНТ-глина. Природные материалы и некоторые побочные продукты промышленного производства были исследованы в качестве источников углерода для синтеза нанотрубок из углерода.

Кремний содержащая брекчия – природный каменный порошок, состоящий в основном из альфа-кварца SiO_2 с включениями оксидов-гидроксидов железа гематита и гетита, использовалась, непосредственно, в качестве катализатора для CVD синтеза УНТ без какой-либо предварительной химической обработки [14]. Каталитические свойства этого порошка были исследованы на примере пиролиза C_2H_2 в токе водорода и без водорода при температуре 750 °С. Для исследования процесса и качества полученного материала были привлечены методы ТГА, SEM и микро-КР спектроскопии. Как было выявлено по изображениям SEM, присутствие H_2 благотворно влияет на процесс формирования УНТ. В этом случае, наблюдается более активное элиминирование аморфного углерода с поверхности катализатора, что приводит к более высоким выходам УНТ. Результаты этой работы могут быть включены в базы данных при создании концепции крупномасштабных производств УНТ [14].

Разработан экологически чистый и высокоэффективный процесс крупномасштабного выращивания МУНТ (Т), с использованием широко доступного природного ресурса – гранатового песка ($R^{2+}R^{1+}_2 [SiO_3]_n$, где $R^{2+} = Mg,$

Fe, Mn, Ca; R³⁺– Al, Fe, Cr) (G) в качестве предшественника и носителя катализатора и коммунально-бытового газа, в качестве источника углерода. Полученные углеродные нанотрубки имеют хорошо кристаллизованную структуру стенок и легко отделяются от гранатового песка ультразвуковой обработкой (рис. 4) [15].

Сообщается о производстве строго ориентированных УНТ на волокнистом природном волластоните (FeO@Ca₃(Si₃O₇)₂) [16]. Для создания каталитически активной поверхности волластонит предварительно обрабатывали восстановителем. В результате образовывались сильно диспергированные частицы железа малых размеров, которые служили катализатором разложения этилена с образованием на начальном этапе гибридов волластонит / УНТ. Дальнейшая обработка этих гибридов соляной кислотой приводила к получению других пористых гибридов SiO₂ / УНТ, а плавиковой кислотой – получению целевых одномоно-однонаправленно-ориентированных УНТ чистотой до 98,7%. Представленная работа очень перспективна для изготовления современных материалов с уникальной структурой и свойствами для использования в качестве наполнителей, подложек катализаторов или энергопоглощающих материалов [16].

УНВ были синтезированы на активированных углях, полученных из сельскохозяйственных отходов с использованием метода CVD. Отмечается, что соединения железа, уже присутствующие в составе золы выполняли функ-

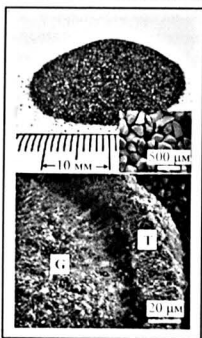


Рис. 4. Снимок, иллюстрирующий получение МУНТ (T) пиролизом бытового газа с использованием гранатового песка (G) в качестве носителя каталитически активных частиц [15]

цию естественного катализатора образования нановолокон. Необходимость в стадии увлажнения химического катализатора отпадает.

Природный минерал сепиолит был использован как катализатор и носитель для эффективного роста ОУНТ. Сепиолитовая руда, также как и при аналогичном применении многих других минералов, обрабатывалась водородом для образования каталитически активных наночастиц металла. Были синтезированы высококачественные ОУНТ с высоким выходом и очень небольшим количеством дефектов. Структура УНТ модифицировалась путем контроля за составом катализатора с использованием метода ионного обмена и изменением условий эксперимента. Катализатор, содержащий 1 % мас. Fe, проявил высокую активность в образовании и росте ОУНТ, в то время как катализатор на основе Со/Мо привел к получению ОУНТ самых маленьких диаметров. Температура реакции оказалась действенным регулятором хиральности и диаметра полученных ОУНТ [17].

Катализаторы на основе сепиолита также могут обеспечить эффективный рост ОУНТ в реакторе с псевдоожиженным слоем. Композиция на основе ОУНТ/кальцинированный сепиолит продемонстрировала превосходную способность к адсорбции фенола: адсорбционная способность составила 155,8 мг/г, что намного выше, чем у природного сепиолита (12,7 мг/г) [17].

Как было показано, незначительные или даже следовые количества металлов или оксидов металлов, содержащиеся во многих горных натуральных материалах, могут быть легко обнаружены и использованы в качестве катализаторов для синтеза углеродных наноструктур.

Приводится информация о синтезе УНТ и наносфер, полученных с помощью метода CVD на природном латерите (рис. 5) [18].

Синтезированные наноструктуры были детально проанализированы с помощью методов XRD, ESEM, HR-TEM, микро-КР спектро-

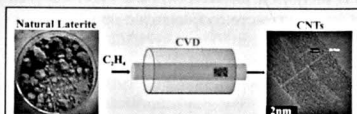


Рис. 5. Схематическое изображение CVD синтеза углеродных нанотрубок (CNTs) на природном латерите [18]

скопии и TGA. В работе были исследованы структурные свойства наночастиц катализатора и углеродных наноматериалов, а также влияние температуры на активность латеритного катализатора. При 700 °С в основном наблюдается рост УНТ, тогда как начиная с 800 °С происходит формирование углеродных наносфер (фуллереноподобных частиц), которые при 900 °С становятся уже отчетливо видимыми на полученных картинках в виде непрерывных сетей сферических структур. Выходы УНТ указывают на то, что процесс имеет хорошие перспективы и его можно масштабировать, используя в качестве катализаторов роста УНТ различные природные источники минеральных оксидов [18].

Изучена пригодность глинистых минералов – каолинита, нонтронита и сепиолита для синтеза нанокomпозитов на основе УНТ [19]. До процедуры синтеза каолинит и сепиолит легировали каталитически активными частицами Fe, тогда как в случае нонтронита этого не требовалось по причине присутствия соединений Fe непосредственно в матрице этого минерала. Синтез УНТ проводили методом химического осаждения из паровой фазы. Полученные нанокomпозиты были исследованы методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Эксперимент подтвердил потенциал этих трех микрокристаллических слоистых силикатов как активных носителей катализатора для активного роста УНТ. Подчеркивается, что при одинаковых условиях синтеза, тип носителя катализатора оказывает заметное влияние на морфологию и структуру конечных УНТ [19].

4. Могут ли формироваться углеродные наноструктуры при извержениях грязевых вулканов?

Вопрос представляет значительный научный интерес и феноменологически выглядит заманчиво и достаточно реально. Есть много факторов, которые говорят в пользу генезиса углеродных наносоединений в процессе извержений грязевых вулканов.

Как известно, грязевулканическая деятельность начинается со взрыва газов в кратере и часто сопровождается самовозгоранием углеводородных газов. Представляет интерес также и то, что глубина корней грязевых вулканов составляет по разным оценкам от 5 до 9

км и находится в пределах осадочного чехла, т. е. стратифиеры земной коры. При этом корни многих грязевых вулканов, в частности вулканов Азербайджана, связаны, в основном, с меловыми и палеоген-миоценовыми отложениями, которые, как было указано выше, часто содержат фуллерены.

Таким образом, на первой стадии извержения, характеризующейся мощным выбросом брекчин углеродородных газов из основного эруптивного центра, связанного через жерло и канал с глубинным очагом вулкана, в выбрасываемых породах могут присутствовать углеродные наноструктуры.

Второй аспект. Температура на этих глубинах составляет по разным оценкам от 200 до 400 °С и основным эруптивным газом, отличающим грязевые вулканы от магматогенных является метан, являющийся реальным углеродным ресурсом для синтеза УНТ. В результате извержения часто происходит самовозгорание метана с образованием столба пламени высотой до многих сотен метров. Температура горения в это время достигает 1000–1200 °С.

Имеется ряд исследований, в которых было показано, что, при сгорании газов, топлив и горючих материалов в слабо кислой среде, в продуктах сгорания содержатся фуллерены и другие нанотермоустойчивые соединения. Метан в процессе грязевулканической деятельности сгорает большей частью именно в такой среде, и поэтому продукты сгорания с большей долей вероятности могут содержать углеродные наноструктуры.

Кроме всех вышеуказанных факторов, брекчин пород в избытке содержит различные металлы, часто самородные, которые могли бы служить превосходными природными катализаторами синтеза УНТ, что является еще одним фактором в пользу потенциального образования углеродных наноструктур в процессе грязевулканической деятельности [20].

Однако все это пока теоретические предположки и предположения. В мировой литературе до сих пор нет пока каких-либо сообщений или публикаций о нахождении углеродных наноструктур в породах грязевых вулканов. Отсутствуют также данные о применении грязевулканической брекчин в качестве катализаторов или носителей для искусственного синтеза УНТ.

Представляется, что эта область исследований ждет свои замечательные результаты и

открытия, имеющие существенное фундаментальное и практическое значение для развития нанотехнологий и геохимии.

5. Заключение и выводы из обзора

1. Представители четвертой аллотропной формы углерода – графены, углеродные нанотрубки, нановолокна, наносферы и их различные модификации обнаруживаются и идентифицируются в составе горных пород различных геологических формаций. Это свидетельствует о том, что реально существуют условия, необходимые для формирования таких углеродных наноструктур в природе.

2. Выявлен углеродный парагенезис как уникальный природный феномен, указывающий на существование глобального процесса эндогенного упрочивания земной коры в ходе коро-мантйных взаимодействий. Графены и углеродные нанотрубки обнаруживаются в природных графитовых глобулах из магматических пород. В этих глобулах, содержащих микро- и наноразмерные структуры идентифицирован широкий спектр переходных металлов (Fe, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Zr), которые могли являться природными катализаторами в процессе образования углеродных наноструктур и могут быть использованы в принципиальном плане для синтеза углеродных нанотрубок методом CVD “invitro”.

3. В результате вулканической деятельности могут создаваться условия для синтеза углеродных нанотрубок. Для этого были смоделированы природные условия синтеза УНТ. Был использован метан, который является одним из основных вулканических газов в качестве источника углерода, а кристаллические образцы магнетита (Fe²⁺>Mn,Ca@MgCO₃), битуминозный уголь и вулканическая лава в качестве катализаторов или их носителей.

4. Углеродные нанотрубки могут формиро-

ваться и в природных осадочных породах, где давление, частицы катализатора, сдвиговые напряжения и временной фактор компенсируют отсутствие высоких температур. Модельные эксперименты на природных биогенных материалах (сфагновый мох) подтвердили, что при механической обработке аморфной органический углерод может трансформироваться в углеродные нанотрубки.

5. Природные материалы и минералы, такие как гранатовый песок, вулканическая лава и пемза, содержащие магнетит, волокнистый воластонит, кремнийсодержащая брекчия – альфа-кварц SiO₂ с включениями оксидов-гидроксидов железа гетита и гематита, смоляной камень, активированный уголь, полученный из сельскохозяйственных отходов, сепиолит, латерит, каолинит, нонтронит, содержащие переходные металлы или их оксиды, могут использоваться в качестве прекурсоров катализаторов для производства УНТ, обеспечивая рациональный способ снизить себестоимость производства УНТ.

6. Хотя имеются все предпосылки и условия для образования углеродных наносоединений в процессе деятельности гравезных вулканов, таких данных в мировой литературе нет.

7. На сегодняшний день отсутствуют также какие-либо данные по углеродным наноструктурам в составе осадочных и магматических горных пород на территории Азербайджана. Эта область оставляет значительный простор для крайние интересней исследований деятельности.

Обзор выполнен в рамках работ по грантовому проекту SOCAR “Гравезные вулканы Азербайджана и нанотехнология: природный синтез адамантинов и углеродных наноструктур” (конкурс Научного фонда SOCAR 2019).

Список литературы

1. Esquivel, E.V. and Murr, L.E. A TEM analysis of nanoparticles in a polar ice core. *Materials Characterization*, 2004, 52 (1), pp.15-25.
2. Velasco-Santos, C., Martinez-Hernandez, A.L., Consulchi, A., Rodriguez, R. and Castano, Y.M. Naturally produced carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2003, 373(3-4), pp.272-276.
3. Heymann, D., Jenneskens, L.W., Jhehlika, J., Koper, C. and Vlietstra, E. Terrestrial and extraterrestrial fullerenes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2003, 11(4), pp.333-370.
4. Charlier, J.-C., lijima, S. in *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Eds Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Avouris, Ph. 55-81, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
5. Ponomarchuk, Y.A., Kologorov, Y.P., Ryabov, V.V., Titov, A.T., Moroz, T.N., Semenov, D.V., Pryayev, A.N. and Ponomarchuk, A.V. SR XRF study of natural micro- and nanostructured carbon from igneous rocks. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2013, 77(2), pp.203-206.
6. Heymann, D., Dressler, B.O., Knell, J., Thieme, M.H., Buseck, P.R., Dunbar, R.B., Mucciarone, D. Origin of carbonaceous matter, fullerenes, and elemental sulfur in rocks of the Whitewater Group, Sudbury impact structure, Ontario, Canada. In *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution II*, Dressler, B.O., Shuykov, E., Aliev A.D., Gulev I.S. Eds.; Special Paper 339; Geological Society of America, 1999, pp. 645-660.

7. Dressler, B.O., Sharpston, V.L., Eds.; Special Paper 339; Geological Society of America, 1999, pp. 345-360.
8. Das, T., Saikia, B.K. and Baruah, B.P. Formation of carbon nano-balls and carbon nano-tubes from northeast Indian Tertiary coal: value added products from low grade coal. *Gondwana Research*, 2016, 31, pp.295-304.
9. Chakov, V.V., Berdnikov, N.V. and Kuzmenko, A.P. Possible mechanism for the Natural Forming Process of Carbon Nanotubes from Plant Materials. *Geosciences Research*, 2016, v. 1, No. 1, p.1-6.
10. Сухая В.И., Капоров Г.А., Анкин Л.П., Васильев Е.А., Вергасова Л.П., Сизова И.В. Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных конвульсивных вулканов Камчатка и Курилы, ч. 1. алмазы, углеродные фазы, конденсированные органиды // *Вулканология и сейсмология*, 2019, 5, pp. 54-67.
11. Mracek, J., D Fagan, R., M Stengel, R. and Hejzdel, T. Are carbon nanotubes a naturally occurring material? Hints from methane CVD using lava as a catalyst. *Current Nanoscience*, 2011, 7(3), pp.294-296.
12. Su, D.S. and Chen, X.W. Natural lavas as catalysts for efficient production of carbon nanotubes and nanofibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(11), pp.1823-1824.
13. Bacsu, R.R., de Parseval, P., Martin, F. and Serp, P. Geometric catalysis: From volcanic stones to ultra-selective Fe-Mo/Al2O3-TiO2 catalysts for few-walled carbon nanotube production. *Carbon*, 2013, 64, pp.219-224.
14. Malik, S. Nanotubes from Atlantis: magnetite in pumice as a catalyst for the growth of carbon nanotubes. *Polyhedron*, 2018, 152, pp.90-93.
15. Kumar, A., Kostikov, Y., Zanatta, M., Sorari, G.D., Orberger, B., Nessim, G.D. and Mariotto, G. Carbon nanotubes synthesis using siliceous breccia as a catalyst source. *Diamond and Related Materials*, 2019, 97, pp.107433.
16. Endo, M., Takeuchi, K., Kim, Y.A., Park, K.C., Ichiki, T., Hayashi, T., Fukuyo, T., Inoue, S., Su, D.S., Terromes, M. and Dresselhaus, M.S. Simple synthesis of multiwalled carbon nanotubes from natural resources. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2008, 1(10), pp.820-822.
17. Zhao, M.Q., Zhang, Q., Huang, J.Q., Nie, J.Q. and Wei, F. Advanced materials from natural materials: Synthesis of aligned carbon nanotubes on wollastonites. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 3(4), 2010, pp.453-459.
18. Nie, J.Q., Zhang, Q., Zhao, M.Q., Huang, J.Q., Wen, Q., Cui, Y., Qian, W.Z. and Wei, F. Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes on natural sepiolite and their use for phenol absorption. *Carbon*, 2011, 49(5), pp.1568-1580.
19. Kumar, A., Kostikov, Y., Orberger, B., Nessim, G.D. and Mariotto, G. Natural laterite as a catalyst source for the growth of carbon nanotubes and nanofibers. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(11), pp.6046-6054.
20. Pastorková, K., Jeseník, K., Kadlecíková, M., Breza, J., Kolmáčka, M., Čaplovičová, M., Lazištan, F. and Michalka, M. The growth of multi-walled carbon nanotubes on natural clay minerals (kaolinite, nontonite and sepiolite). *Applied surface science*, 2012, 258(7), pp.2661-2666.
21. Шухов Е.Ф., Алиев А.А., Гүлев И.С. Гравезные вулканы Азербайджана: самородные минералы в сопочной брекчии // *Азербайджанское нефтяное хозяйство*, 2018, № 4, с. 3-9.

References

1. Esquivel, E.V. and Murr, L.E. A TEM analysis of nanoparticles in a polar ice core. *Materials Characterization*, 2004, 52 (1), pp.15-25.
2. Velasco-Santos, C., Martinez-Hernandez, A.L., Consulchi, A., Rodriguez, R. and Castano, Y.M. Naturally produced carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2003, 373(3-4), pp.272-276.
3. Heymann, D., Jenneskens, L.W., Jhehlika, J., Koper, C. and Vlietstra, E. Terrestrial and extraterrestrial fullerenes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2003, 11(4), pp.333-370.
4. Charlier, J.-C., lijima, S. in *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Eds Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Avouris, Ph. 55-81, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
5. Ponomarchuk, Y.A., Kologorov, Y.P., Ryabov, V.V., Titov, A.T., Moroz, T.N., Semenov, D.V., Pryayev, A.N. and Ponomarchuk, A.V. SR XRF study of natural micro- and nanostructured carbon from igneous rocks. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2013, 77(2), pp.203-206.
6. Heymann, D., Dressler, B.O., Knell, J., Thieme, M.H., Buseck, P.R., Dunbar, R.B., Mucciarone, D. Origin of carbonaceous matter, fullerenes, and elemental sulfur in rocks of the Whitewater Group, Sudbury impact structure, Ontario, Canada. In *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution II*, Dressler, B.O., Shuykov, E., Aliev A.D., Gulev I.S. Eds.; Special Paper 339; Geological Society of America, 1999, pp. 645-660.
7. Das, T., Saikia, B.K. and Baruah, B.P. Formation of carbon nano-balls and carbon nano-tubes from northeast Indian Tertiary coal: value added products from low grade coal. *Gondwana Research*, 2016, 31, pp.295-304.
8. Chakov, V.V., Berdnikov, N.V. and Kuzmenko, A.P. Possible mechanism for the natural forming process of carbon nanotubes from plant materials. *Geosciences Research*, 2016, v. 1, No. 1, p.1-6.
9. Сухая В.И., Капоров Г.А., Анкин Л.П., Васильев Е.А., Вергасова Л.П., Сизова И.В. Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных изверженных вулканов Камчатка и Курилы, ч. 1. Алмазы, углеродные фазы, конденсированные органиды // *Вулканология и сейсмология*, 2019, 5, pp. 54-67.
10. Mracek, J., D Fagan, R., M Stengel, R. and Hejzdel, T. Are carbon nanotubes a naturally occurring material? Hints from methane CVD using lava as a catalyst. *Current Nanoscience*, 2011, 7(3), pp.294-296.
11. Su, D.S. and Chen, X.W. Natural lavas as catalysts for efficient production of carbon nanotubes and nanofibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(11), pp.1823-1824.
12. Bacsu, R.R., de Parseval, P., Martin, F. and Serp, P. Geometric catalysis: from volcanic stones to ultra-selective Fe-Mo/Al2O3-TiO2 catalysts for few-walled carbon nanotube production. *Carbon*, 2013, 64, pp.219-224.
13. Malik, S. Nanotubes from Atlantis: magnetite in pumice as a catalyst for the growth of carbon nanotubes. *Polyhedron*, 2018, 152, pp.90-93.
14. Kumar, A., Kostikov, Y., Zanatta, M., Sorari, G.D., Orberger, B., Nessim, G.D. and Mariotto, G. Carbon nanotubes synthesis using siliceous breccia as a catalyst source. *Diamond and Related Materials*, 2019, 97, pp.107433.
15. Endo, M., Takeuchi, K., Kim, Y.A., Park, K.C., Ichiki, T., Hayashi, T., Fukuyo, T., Inoue, S., Su, D.S., Terromes, M. and Dresselhaus, M.S. Simple synthesis of multiwalled carbon nanotubes from natural resources. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2008, 1(10), pp.820-822.
16. Zhao, M.Q., Zhang, Q., Huang, J.Q., Nie, J.Q. and Wei, F. Advanced materials from natural materials: Synthesis of aligned carbon nanotubes on wollastonites. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 3(4), 2010, pp.453-459.
17. Nie, J.Q., Zhang, Q., Zhao, M.Q., Huang, J.Q., Wen, Q., Cui, Y., Qian, W.Z. and Wei, F. Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes on natural sepiolite and their use for phenol absorption. *Carbon*, 2011, 49(5), pp.1568-1580.
18. Kumar, A., Kostikov, Y., Orberger, B., Nessim, G.D. and Mariotto, G. Natural laterite as a catalyst source for the growth of carbon nanotubes and nanofibers. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(11), pp.6046-6054.
19. Pastorková, K., Jeseník, K., Kadlecíková, M., Breza, J., Kolmáčka, M., Čaplovičová, M., Lazištan, F. and Michalka, M. The growth of multi-walled carbon nanotubes on natural clay minerals (kaolinite, nontonite and sepiolite). *Applied surface science*, 2012, 258(7), pp.2661-2666.
20. Shuykov E.F., Aliev A.A., Gulev I.S. Gравезные вулканы Азербайджана: самородные минералы в сопочной брекчии // *Азербайджанское нефтяное хозяйство*, 2018, № 4, с. 3-9.