

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОНИТЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

*В.В. Чесноков, Р.А. Буянов*

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск

С помощью электронной микроскопии и рентгенографии исследованы закономерности формирования углеродных нанонитей из углеводородов на катализаторах, содержащих металлы подгруппы железа.

Углеродные нанонити с коаксиально-конической структурой образуются из углеводородов на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO катализаторах в интервале температур 400-600°C. На кинетических кривых роста нитевидного углерода наблюдается четыре периода: индукционный, ускорения, стационарный и дезактивации. Установлены причины и процессы, вызывающие трансформацию каталитических частиц и самой морфологии нитевидного углерода в каждом периоде роста нитевидного углерода.

В зависимости от свойств катализирующей металлической частицы и условий проведения процесса можно синтезировать три основных "базовых" структурных типа графитовых нитей. В работе дано объяснение причин и особенностей образования всех трёх форм углеродных нанонитей. Показано, что свойства металлических частиц заметно регулируются способами их приготовления и добавками других металлов. Сплавные частицы при этом меняют параметры решеток и другие свойства, которые влияют на кристаллографические и морфологические свойства графитовых нитей. Представлены модели роста углеродных нанонитей с различной кристаллографической структурой.

*Ключевые слова:* механизм, углеродные нанонити, металлы, железо, никель, медь, палладий.

Electron microscopy and XRD were used to study the mechanism of formation of carbon filaments from hydrocarbons in the presence of iron subgroup metal catalysts.

Carbon nano filaments with a coaxial-conical structures form from hydrocarbons on the Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO catalysts in a temperature range of 400-600°C. The kinetic curves of growth of filamentous carbon exhibit four periods such as induction, acceleration, stationary and deactivation. We have established the reasons and processes providing transformation of catalytic particles and morphology itself of the filamentous carbon in each period of growth of the filamentous carbon.

It is possible to synthesize three "basic" structure types of graphite filaments depending on the properties of a catalyzing metal particle and conditions of the process performance. The work gives an explanation of the reasons and features of formation of three main types of carbon filaments. It is shown that the properties of metal particles are significantly controlled by methods of their preparation and additives of other metals. Note that the lattice parameters and some other characteristics of the alloyed particles, affecting both crystallographic and morphological properties of graphite filaments, change. The models of growth of carbon filaments with different crystallographic structures are presented.

*Key words:* mechanism, carbon filaments, metals, iron, nickel, copper, palladium.

Малые размеры и уникальная структура углеродных нанонитей определяют их необычные механические и электронные свойства [1]. В зависимости от сферы применения требуется получать нитевидный углерод определенной морфологии и структуры. Для этого необходимо сознательно регулировать его кристаллографическое строение.

Как известно, рост углеродных нанонитей происходит по механизму карбидного цикла [2-5] на высокодисперсных частицах металлов подгруппы железа. Имеются два основных этапа роста углеродных нанонитей:

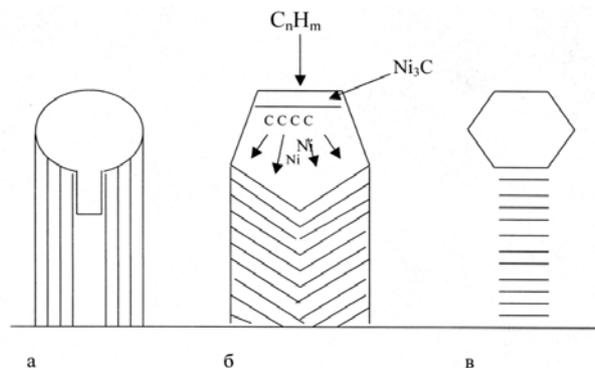
1. Этап химический: каталитическое разложение углеводорода на "лобовой" стороне металлической частицы, образование атомов углерода и их растворение в металле с ростом их концентрации до определенных предельных значений.

2. Этап физический: образование центров кристаллизации (зародышей) фазы графита на "тыльной" стороне металлической частицы, диффузия через объем металлической частицы атомов углерода к центру кристаллизации графитовой фазы и ее рост с образованием углеродных нанонитей.

Нами было установлено, что на первом этапе реализуется один и тот же процесс, а именно, происходит разложение углеводородов через образование промежуточных карбидоподобных соединений, независимо от кристаллографической структуры образующихся углеродных нанонитей. Всё различие в морфологии и кристаллографии углеродных нанонитей определяется процессами, происходящими на втором этапе механизма карбидного цикла.

Углеродные нанонити (filament carbon) могут иметь три принципиально различных структурных типа, в которых базальные плоскости графита расположены вдоль, поперек и под углом  $45^\circ$  к оси нити, т.е. коаксиально-цилиндрические КЦ (нанотрубки), стопчатые С и коаксиально-конические КК нанонити (см. рис. 1).

Рассмотрим закономерности зарождения и роста углеродных нанонитей с коаксиально-конической структурой (рис. 16). Углеродные нанонити с такой структурой образуются из углеводородов на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO катализаторах в интервале температур 400-600°C.



**Рис. 1.** Схематическое изображение продольного сечения основных типов углеродных нанонитей:

а - коаксиально-цилиндрическое,  
б - коаксиально-коническое, в - стопчатое.

На кинетических кривых роста нитевидного углерода наблюдается четыре периода: индукционный, ускорения, стационарный и дезактивации.

Установлены причины и процессы, вызывающие трансформацию каталитических частиц и самой морфологии нитевидного углерода в каждом периоде роста нитевидного углерода. Согласно механизму "карбидного цикла" в индукционный период атомы углерода, образующиеся вследствие распада метана через поверхностное промежуточное карбидоподобное соединение, диффундируют в объем металла и образуют пересыщенный раствор углерода в никеле. Возникновение значительного пересыщения никеля углеродом происходит из-за того, что образование зародышей фазы графита требует преодоления высокого потенциального барьера. Поэтому в начале процесса разложения углеводородов на металлическом никеле идет возрастание концентрации растворенного в нем углерода.

При достижении критического пересыщения и образовании на каком-то участке кристаллического зародыша графита происходит быстрый "сброс" на него атомов углерода до концентрации насыщенного раствора. Наиболее предпочтительными местами для образования зародышей фазы графита являются грани (111) никеля, из-за хорошего совпадения симметрии и параметров плоских сеток (111) никеля и (002) графита.

После возникновения центров кристаллизации графита начинается рост графитовых нитей

с одновременной реконструкцией структуры металлических частиц. В этот период времени происходит увеличение скорости образования углерода с выходом на стационарный режим.

Аналогичные закономерности наблюдаются при росте углеродных нанонитей на никеле из бутадиена-1,3-. На рис. 2 представлена электронно-микроскопическая фотография нитевидного углерода, образовавшегося из бутадиена на 85% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе при температуре 400°C. Однако в данном случае удалось показать, что структура никелевой частицы является неоднородной (рис. 2). Основная часть объема частиц представлена кубическим никелем гранцентрированной структуры. С углеродом контактирует конусная поверхность кубического никеля. Плоская фронтальная часть поверхности, являющаяся активной зоной частицы, имеет гексагональную структуру и свободна от углерода. На ней происходит разложение углеводорода. Во время реакции на открытой поверхности гексагонального никеля происходит разложение бутадиена на атомы углерода и водорода. Атомы углерода занимают часть октаэдрических пустот под решетки металла с образованием метастабильного карбида Ni<sub>3</sub>C. Карбидная микрофаза занимает очень малый объем, и её размеры определяются соотношением баланса скоростей её образования при реакции бутадиена с металлом и разложением на металл и углерод. Возникающий при разложении неустойчивого



**Рис. 2.** Строение углеродной нанонити и частицы металлического никеля.  $T=400^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_4\text{H}_6$

карбида углерод образует пересыщенный раствор углерода в металле. Рост углеродных нанонитей происходит в результате диффузии атомов углерода через объем металлического никеля под действием градиента концентраций углерода. Это подтверждается совпадением энергии активации роста нитевидного углерода с табличными значениями энергии активации диффузии углерода в металлическом никеле. Деактивация процесса роста углеродных нанонитей происходит в результате зарастания лобовой, фронтальной поверхности металлического никеля тонкой пленкой углерода.

#### **Закономерности образования углеродных нанонитей из углеводородов на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, модифицированном добавками меди, палладия.**

Установлено, что строение и структура нитевидных образований на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе существенно отличается от нитевидных образований на Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni-Pb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах. В случае никеля наблюдается образование обычных прямолинейных углеродных нанонитей. Структура этих нанонитей образована коаксиально-коническими слоями графита (002) с осью симметрии, совпадающей с направлением роста.

При зауглероживании Ni-Cu или Ni-Pd сплавных частиц наблюдалось образование совершенно иного типа углеродных нанонитей. Одна частица катализировала образование углерода одновременно на нескольких гранях (111) Ni-Cu или Ni-Pd сплава, инициируя таким образом рост нитевидного углерода в различных направлениях (рис. 3).

При зауглероживании метаном Ni-Cu и Ni-Pd сплавов скорость отложения углерода невысока, а диффузия атомов углерода через объем частицы более затруднена, чем в случае металлического никеля, из-за того, что диффузия атомов углерода через металлическую медь не идет вообще, а через палладий идет чрезвычайно медленно. На гранях (100) сплавных частиц происходит распад метана по механизму карбидного цикла, а на смежных с ними гранях (111) образование зародышей фазы графита и их упорядоченный рост. В данном случае грань (111) ГЦК решетки сплава перпендикулярна направлению роста углеродной нити,



**Рис. 3.** Одновременный рост нитевидного углерода на нескольких гранях (111) частицы Ni-Cu сплава.

т.е. плоскости (002) графита размещаются параллельно граням (111) сплавных частиц. Наблюдаются случаи, когда углеродные нити образуются одновременно на нескольких противоположных гранях (111) сплавных частиц. Такие образования получили название "осторпус" или "осьминог".

#### Исследование закономерностей образования углеродных нанотрубок из углеводородов на металлическом железе.

Экспериментально показано, что формирование зародышей фазы графита требует больших энергетических затрат, чем фазы карбида. Это можно объяснить тем, что углерод образуется по механизму карбидного цикла через промежуточное карбидоподобное соединение, которое и переходит в фазу карбида после достижения насыщения раствора углерода в металле. Например, из бензола при температурах 550-700°C отложение углерода на металлическом железе начинается с образования термодинамически неустойчивой метастабильной фазы карбида. Аккумуляция углерода в фазе карбида может рассматриваться только как промежуточный этап на пути к формированию зародышей фазы графита. Однако по мере накопления зародышей фазы графита происходит обратный переход фазы карбида в металл.

Отметим, что механизм зарождения и роста нитевидного углерода на  $\alpha$ -Fe исключительно сложен. При рассмотрении этих процессов надо учитывать следующие особенности,

характерные для зауглероживания металлического железа.

1. Высокий коэффициент диффузии атомов углерода через объем металла, что обеспечивает их быстрый подвод к различным участкам поверхности.

2. Малое эпитаксиальное соответствие между параметрами граней (111)  $\alpha$ -Fe и базальной плоскости (002) графита, что затрудняет образование зародышей фазы графита.

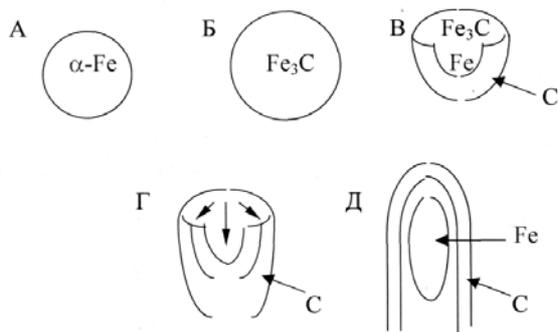
3. Склонность металлического железа к карбидированию.

На рис. 4 представлена углеродная нанонить, образовавшаяся на металлическом железе в среде бензола, разбавленного аргоном в мольном соотношении  $C_6H_6:Ar=1:15$ , при температуре 650°C. Исходя из полученных результатов, формирование структуры углеродных нанотрубок из бензола на высокодисперсных частицах металлического железа можно представить следующим образом.

В среде бензола в начальный момент металлическое железо карбидируется, вызывая значительное увеличение объема (рис. 5 б), из-за разности плотностей исходного железа, 7,86 г/см<sup>3</sup>, и получающегося карбида, 7,4 г/см<sup>3</sup>. В общем случае, вероятно, происходит образование не фазы карбида, а пересыщенного углеродом твердого раствора. В последующем на



**Рис. 4.** Углеродная нанонить, образовавшаяся на металлическом железе в среде бензола, разбавленного аргоном в мольном соотношении  $C_6H_6:Ar=1:15$ , при температуре 650°C.



**Рис. 5.** Схематическое представление механизма зарождения и роста нитевидного углерода на железных частицах.

поверхности карбидной частицы начинается выделение атомов углерода с образованием зародышей фазы графита. Так как коэффициент диффузии атомов углерода через металлическое железо очень большой, то он будет обеспечивать высокую скорость подвода атомов углерода практически ко всем участкам поверхности металла. В результате этого образовавшиеся зародыши фазы графита начинают быстро расти вдоль поверхности металла, покрывая значительную её часть (рис. 5 в). С увеличением количества зародышей фазы графита ускоряется распад карбида, вызывая в области роста фазы графита обратный переход  $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{C}$ . Это приводит к тому, что в этой области объем частицы уменьшится, а её форма трансформируется в грушевидную, как показано на рис. 5 (в и г). В верхней части металлической частицы объем существенно не изменится, так как во время роста нитевидного углерода концентрация пересыщенного раствора будет поддерживаться близкой концентрации углерода в карбиде железа. Атомы углерода, диффундирующие через объем металлической частицы, будут наращивать торцевую сторону слоев графита, контактирующих с верхней частью металла (рис. 5 г). Из-за удаленности подвод атомов углерода в хвостовую часть металлической частицы будет гораздо меньшим, чем в верхнюю часть.

Таким образом, в зависимости от свойств катализирующей металлической частицы и условий проведения процесса можно синтезировать три основных "базовых" структурных типа графитовых нитей. В работе дано объясне-

ние причин и особенностей образования всех трёх форм углеродных нанонитей. Показано, что свойства металлических частиц заметно регулируются способами их приготовления и добавками других металлов. Сплавные частицы при этом меняют параметры решеток и другие упомянутые выше свойства, которые влияют на кристаллографические и морфологические свойства графитовых нитей. Представлены модели роста углеродных нанонитей с различной кристаллографической структурой. Изложенные подходы приближают нас к пониманию того, как управлять процессом формирования графитовых нитей и таким образом влиять на их свойства.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы по гранту № 03-03-32158. Работа выполнена также при финансовой поддержке гранта № НШ-2120.2003.3 (ведущие научные школы России) и гранта № 4.3.1. ОХНМ РАН.

### Литература

1. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок. Успехи химии, 2001, т.70, №10, с.934-973
2. Чесноков В.В., Зайковский В.И., Буянов Р.А., Молчанов В.В., Плясова Л.М. «Закономерности формирования различных морфологических структур углерода из углеводородов на никельсодержащих катализаторах», Кинетика и катализ, 1994, т.35, М 1, стр.146-152
3. Буянов Р.А., Чесноков В.В. «Закономерности каталитического образования углеродных нитей в процессе синтеза новых композиционных материалов», Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т.3, N 3, с.177-186
4. Buyanov R.A., Chesnokov V.V. «Regularities of Catalytic Formation of Carbon Composites for Various Purposes via Decomposition of Hydrocarbons on Iron Subgroup» Metals. Eurasian ChemTech Journal, 2000, v.2, N 3-4, p.223-230
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