

УДК 541.128.13:542.924.2:546.72/.74

О процессах, происходящих в металлических частицах при каталитическом разложении на них углеводородов по механизму карбидного цикла

Р. А. БУЯНОВ, В. В. ЧЕСНОКОВ

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: buyanov@catalysis.nsk.su*

(Поступила 15.04.04; после доработки 20.10.04)

Аннотация

Рассмотрена роль высокодисперсных частиц металлов подгруппы железа в каталитическом разложении углеводородов по механизму карбидного цикла. Показана определяющая связь их кристаллографических характеристик со структурой образующихся графитовых композитов. Определены основные факторы, позволяющие управлять процессами формирования графитовых нитей и волокон.

ВВЕДЕНИЕ

В современном техническом прогрессе особое место занимают разнообразные композиционные, в том числе углеродные, материалы. Благодаря уникальным свойствам углеродных материалов, в последние годы их ассортимент быстро расширяется. В сфере особого интереса оказались углеродные нанонити, формирующиеся при каталитическом разложении газообразных углеводородов на дисперсных частицах металлов подгруппы железа и их сплавов с некоторыми другими металлами.

Такие нанонити обладают сверхвысокой прочностью, специфическими адсорбционными, теплоизоляционными, электропроводящими, термостойкими и другими свойствами [1].

Ранее нами был расшифрован механизм образования и формирования различных морфологических и кристаллографических разновидностей таких графитовых фаз с наноразмерными характеристиками [2–4]. Он получил название “механизма карбидного цикла” по основной его стадии – разложению углеводородов через промежуточные карбидоподобные соединения.

В общих чертах суть такого многостадийного механизма состоит в следующем (рис. 1, б).

На определенной кристаллографической поверхности (границы) микрокристалла металлической частицы, названной нами “лобовой”, адсорбируются и разлагаются углеводороды через промежуточную стадию образования неустойчивых карбидоподобных соединений. Выделяющиеся атомы углерода растворяются в металлической частице (“головке”) и путем диффузионного переноса через “тело” металлической частицы выносятся на другую ее грань, названную “тыльной”. На ней углерод выделяется в самостоятельную фазу графита. Структура этой фазы эпитаксиально формируется под влиянием особенностей тыльной грани. Как показано в [5], процесс роста углеродных нитей с диффузионным транспортом углерода через массу металлической частицы возможен лишь в определенном диапазоне размеров таких частиц. Последние зависят от коэффициента диффузии углерода через их массу. Для частиц Ni и Co коэффициенты диффузии углерода практически одинаковы [6], поэтому их максимально допустимые размеры находятся в одних и тех же пределах: $<1000 \text{ \AA}$. Для Fe коэффициент диффузии углерода на два порядка выше, чем Ni и Co, и максимально допустимые размеры частиц находятся в пределах $<10\ 000 \text{ \AA}$. Подробно такой механизм описан нами ранее

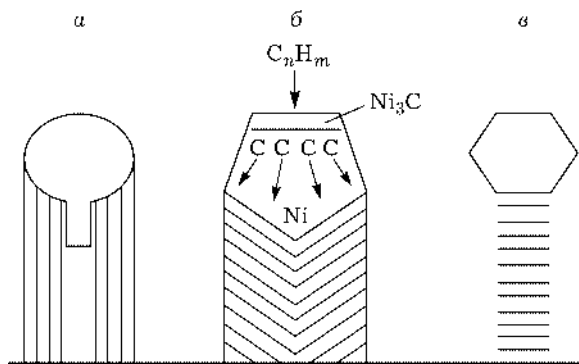


Рис. 1. Базовые кристаллографические структуры графитовых нитей.

в [7]. В рамках данной статьи не ставится задача рассмотреть огромное количество работ, посвященных особенностям и разновидностям таких нанонитей. Однако необходимо отметить, что разнообразие нанонитей зависит не только от природы разлагаемого углеводорода, температуры и разбавителя, но, в первую очередь, от особенностей той металлической головки, на которой происходит весь процесс, от ее состава, исходного состояния, состояния во время роста графитовой фазы. Как ни странно, но именно этот вопрос изучен и освещен в литературе весьма слабо.

В предлагаемой статье мы делаем попытку рассмотреть закономерности и особенности поведения дисперсных металлических частиц, которые определяют весь процесс образования углеродных композиций по механизму карбидного цикла. В ряде наших работ накоплен достаточный объем информации, обобщение и анализ которой уже позволяет подойти к этому вопросу без дополнительных экспериментов.

ОБСУЖДЕНИЕ И АНАЛИЗ НАКОПЛЕННОЙ ИНФОРМАЦИИ

Накопленная до сего времени информация содержит, на первый взгляд, некоторые противоречия и в то же время дает возможность увязать их в единую непротиворечивую картину.

Показано, что кристаллографические и морфологические характеристики графитовых нитей, образующихся при каталитическом

разложении углеводородов на высокодисперсных частицах металлов подгруппы железа, зависят от их свойств, и разные кристаллографические грани таких частиц играют свою специфическую роль. В результате возможно образование по крайней мере трех базовых кристаллографических разновидностей графитовых нанонитей (см. рис. 1), сочетание которых может давать множество вторичных структур [5, 8, 9].

Таким образом, предполагалось, что существуют такие кристаллографические и морфологические формы высокодисперсных металлических частиц, которые определяют особенности механизма карбидного цикла и образующихся разновидностей графитовых конструкций. Очевидно, что свойства таких частиц можно регулировать способами их приготовления и добавками других металлов [8].

Однако вышеизложенное, по-видимому, приходит в противоречие с другим фактом. Еще в 1976 г. в колонне микроскопа *in situ* было обнаружено явление кристаллизации пленки аморфного углерода частицами никеля с размерами 10^2 – 10^3 Å при температуре на 680 °C ниже температуры известной эвтектики (1591 К). Лабильные частицы никеля в аморфной пленке углерода толщиной 500 Å изменяли форму, передвигались в сторону аморфного углерода и оставляли за собой след из кристалликов графита [10].

Явление вязкотекучего состояния металлической частицы при необычно низкой температуре нашло объяснение позже при изучении механизма карбидного цикла образования графитовых структур в процессе каталитического разложения углеводородов. Такое состояние возникает в условиях интенсивного диффузионного потока атомов углерода от лобовой к тыльной стороне металлической частицы и конденсации атомарного углерода из раствора в металле в фазу графита на тыльной грани. Вклад этих двух факторов был оценен нами в [5]. Попутно заметим, что механизм карбидного цикла дал естественное объяснение природе огромного градиента концентрации углерода между лобовой и тыльной сторонами металлической частицы. Действительно, вследствие распада соединений типа Ni_3C в приповерхностном слое лобовой стороны никелевой частицы кон-

центрация углерода будет близка к 25 %. На тыльной же стороне концентрация раствора углерода в металле будет близка к равновесной, т. е. <0.1 %. Иными словами, здесь мы имеем дело с огромным перепадом значений химических потенциалов, характеризующих атомарный углерод, образующийся на лобовой стороне, и фазу графита на тыльной стороне металлической частицы. Оказалось, что скорость диффузионного движения атомов углерода через массу, например, никелевой частицы, $\geq 6600 \text{ \AA}/\text{с}$, а время прохождения атомов углерода между ионами Ni в решетке $\leq 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ с}$.

Переходные металлы Fe, Co, Ni имеют небольшие атомные радиусы. Так, для Ni он составляет 1.24 \AA . Поэтому атомы углерода с радиусом 0.77 \AA не помещаются в октаэдрических пустотах плотной гранецентрированной кубической упаковки атомов Ni. Вследствие этого при диффузии атомов углерода через массу частицы никеля происходит нарушение структуры кристаллической решетки никеля, сопровождающееся осцилляцией ионов металла в момент прохождения между ними атомов углерода. Процесс сопровождается значительным выделением энергии при конденсации углерода из раствора в металле в самостоятельную графитовую фазу на тыльной стороне металлической частицы. Таким образом, частица металла оказывается в сильно неравновесных условиях, в необычном динамическом состоянии. Возникает структура, называемая диссипативной. Теория диссипативных структур предполагает их спонтанное образование, когда имеет место переход от беспорядка к новому состоянию порядка, возникающему в результате взаимодействия системы с окружающей средой [11]. В рассматриваемом нелинейном процессе заметную роль играет явление обратной связи, в котором выделяющийся при разложении углеводородов водород гидрирует промежуточные неустойчивые карбидоподобные соединения типа Ni_3C с образованием метана (процесс метанирования). Глубина процесса метанирования определяется термодинамическим равновесием в этой реакции. В результате открывается второй канал удаления карбидоподобных соединений из приповерхностного слоя лобовой стороны частицы металла. В таком случае в сис-

теме могут возникнуть стационарные состояния, устойчивость которых определяется постоянством потоков энергии и вещества. Каждому уровню диссипации соответствует своя стационарная неравновесная устойчивая структура со своими свойствами. В нашем случае в зависимости от уровня диссипации, т. е. интенсивности теплового и диффузионного потоков атомов углерода, система может проходить через ряд состояний – от медленной перестройки кристаллической структуры до возникновения вязкотекучего (псевдожидкого) состояния. С прекращением процесса разложения углеводородов и диффузионного потока углерода релаксация такой системы, естественно, происходит лишь частично.

Итак, основное кажущееся противоречие в известных экспериментальных данных состоит в следующем. На многочисленных электронно-микроскопических снимках графитовых нитей, полученных по механизму карбидного цикла, видны вполне ограненные кристаллики металлов, на которых происходил весь процесс. На основании этих данных был сделан вывод о том, что весь процесс роста нити может происходить именно на таких кристаллах (с определенными гранями). Однако существование вязкотекучего (псевдожидкого) состояния таких частиц свидетельствует о том, что вполне организованная кристаллическая структура графитовой нити способна формироваться на частице металла и в вязкотекучем состоянии, при котором у частицы вообще может не быть граней.

В наших работах мы нашли объяснение этому противоречию. Оно состоит в следующем [5]. Для выделения углерода из раствора в металлической частице в самостоятельную фазу графита необходимо возникновение ее зародыша, что требует преодоления высокого потенциального барьера. Так, для Ni он составляет $\sim 170 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а для Fe – $220\text{--}300 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [7]. Поэтому на начальной стадии разложения углеводородов идет лишь растворение углерода до достижения предельного пересыщения раствора [12], на уровне которого преодолевается потенциальный барьер и возникает зародыш фазы графита. В этот период частица металла находится в твердом состоянии и сохраняет свою огранку, так как причины ее трансформации –

диффузионный поток и конденсация атомов углерода на тыльной грани – не задействованы. При достижении критического пересыщения происходит конденсация атомов углерода на тех участках (гранях) металлической частицы, которые эпитаксильно наилучшим образом соответствуют структуре графита. Так, например, строение грани (111) никеля почти идеально соответствует плоскости графита (002). Подобные участки и становятся тыльными сторонами частицы. В строении таких участков кристаллизации оказывается заложенной программа строения графитовых нитей, в том числе порядок расположения базальных плоскостей графита.

В дальнейшем, если даже металлическая частица перейдет в вязкотекучее состояние, углеродные нити сохраняют “эпитаксильную память” и продолжают свой рост по заданной программе. Более того, после прекращения процесса металлическая частица из вязкотекучего состояния кристаллизуется в значительной мере по той же программе, которая в обратной эпитаксильной связи передается ей структурой графитовой нити. Конечно, такая обратная связь реализуется лишь частично в зависимости от времени кристаллизации и стабилизации структуры, температуры и ряда других факторов.

Таким образом, глубина и интенсивность эволюционных процессов в металлической головке углеродной нити в основном зависит от интенсивности диффузионного потока углерода и температуры. Сам диффузионный поток углерода существенно связан с коэффициентом диффузии выбранного металла (Fe, Co, Ni и их сплавы с некоторыми другими металлами) и скоростью образования углеродных атомов. В механизме карбидного цикла может проявляться одна из двух возможных лимитирующих стадий – или диффузионный перенос углерода, или скорость образования углеродных атомов, т. е. скорость разложения углеводорода. Последняя зависит от термодинамической стабильности углеводорода. Так, более устойчивые углеводороды – метан, пропан – в этом отношении менее эффективны, чем, например, бутadiен, бензол. Все это дает возможность регулировать процесс и воздействовать на состояние металлической частицы [13]. При замедленном процессе идет за-

медленная перестройка кристаллической структуры металлической частицы. Можно наблюдать исчезновение одних граней и рост других. При интенсивном течении процесса огранка вообще исчезает.

В заключение отметим, что появление вязкой текучести в металлической частице приводит к повышению ее реакционной способности в каталитическом акте разложения углеводородов вследствие ослабления связей в исходной кристаллической структуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности эволюции структуры высокодисперсных частиц металлов подгруппы железа на разных этапах развития процесса каталитического разложения углеводородов и роста графитовых композитов по механизму карбидного цикла.

Проанализированы возможности и способы управления процессами образования и формирования графитовых нитей и волокон.

Работа выполнена при поддержке грантов Минпромнауки (№ НШ-2120.2003.3), РФФИ (№ 03-03-32158) и Отделения химии и наук о материалах РАН (№ 4.3.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. З. Мордкович, *Теорет. основы хим. технологии*, 37 (2003) 460.
- 2 Р. А. Буянов, В. В. Чесноков, А. Д. Афанасьев, В. С. Бабенко, *Кинетика и катализ*, 18 (1977) 1021.
- 3 Р. А. Буянов, В. В. Чесноков, А. Д. Афанасьев, Там же, 20 (1979) 207.
- 4 Р. А. Буянов, *Закоксование катализаторов*, Наука, Москва, 1983.
- 5 Р. А. Буянов, В. В. Чесноков, *Химия в интересах устойчивого развития*, 3 (1995) 177.
- 6 П. Л. Грузин, Ю. А. Поликарпова, Т. Б. Федоров, *Физика металлов и металловедение*, 4, 1 (1975) 94.
- 7 В. В. Чесноков, Р. А. Буянов, *Успехи химии*, 69 (2000) 675.
- 8 Р. А. Буянов, В. В. Чесноков, *Журн. прикл. химии*, 70 (1997) 978.
- 9 В. В. Чесноков, В. В. Зайковский, Р. А. Буянов и др., *Кинетика и катализ*, 35 (1994) 146.
- 10 А. Е. Городецкий, О. И. Евко, А. П. Захаров, *ФТТ*, 18 (1976) 619.
- 11 Л. Гленсфорд, И. Пригожин, *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций*, Мир, Москва, 1973.
- 12 Р. А. Буянов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 347.
- 13 Н. А. Зайцева, В. В. Молчанов, В. В. Чесноков и др., *Кинетика и катализ*, 44 (2003) 140.