

Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах

В.В.Чесноков, Р.А.Буянов

Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5, факс (383) 234–3766

Рассмотрено строение нитевидного углерода, появляющегося при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах. Обобщены закономерности образования углерода на этих металлах и сплавах. Подробно проанализирован механизм карбидного цикла образования углерода. Обсуждены модели роста некоторых морфологических разновидностей нитевидного углерода.

Библиография — 151 ссылка.

Оглавление

I. Введение	675
II. Механизм карбидного цикла образования углерода	675
III. Закономерности образования углерода различных морфологических типов на металлах подгруппы железа	679
IV. Заключение	689

I. Введение

Деактивация катализаторов может быть обусловлена рядом факторов,¹ один из которых — зауглероживание (закоксование) катализаторов при переработке углеводородов. Создание эффективного метода борьбы с этим явлением позволило бы существенно продлить срок службы катализаторов, поэтому интерес исследователей к механизмам каталитического образования углерода не снижается в течение многих десятилетий. Этот интерес обусловлен также и тем, что в ряде случаев зауглероженные минеральные фазы (металлы, оксиды и др.) и сам углерод можно рассматривать как углерод-минеральные и углеродные композиционные материалы, обладающие особыми свойствами.

Образование нитевидного углерода при разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах — один из наиболее экзотических (с точки зрения механизма) и практически важных процессов. Основные свойства углеродно-графитовых отложений на катализаторах определяются их морфологическими и кристаллографическими особенностями. Главной задачей при создании технологий получения широкого ассортимента таких композитов должна стать разработка научно обоснованного способа управления процессом, для этого необходимо знать механизмы всех его стадий.

В.В.Чесноков. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИК СО РАН. Телефон: (383) 234–4553.

Р.А.Буянов. Член-корреспондент РАН, заведующий отделом гетерогенного катализа того же института.

E-mail: buyanov@catalysis.nsk.su

Область научных интересов авторов: строение и синтез наноструктур, гетерогенный катализ, каталитический пиролиз углеводородов.

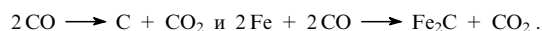
Дата поступления 28 февраля 2000 г.

II. Механизм карбидного цикла образования углерода

1. Разложение углеводородов на металлическом железе

Различные предположения о возможной роли карбидов как промежуточных образований в процессе возникновения углеродных отложений высказывались уже в ранних исследованиях, обобщенных в монографии². В этой работе, в частности, отмечено, что гипотеза, согласно которой карбиды являются промежуточными соединениями при образовании свободного углерода, привлекательна, но не доказана.

В статье³ зауглероживание железного катализатора рассматривалось как результат двух независимых реакций



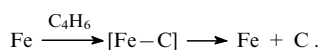
Однако позже удалось доказать,⁴ что важной частью процесса образования углерода при разложении углеводородов на железе являются стадии образования и распада карбида.

Подтверждением предполагаемого карбидного механизма образования углерода могло бы стать установление общей лимитирующей стадии и общего промежуточного соединения в реакциях образования карбида и углерода. С этой целью в опытах по зауглероживанию железа при разложении бутадиена были измерены энергии активации образования углерода и карбида железа.^{5,6} Образование карбида в температурном диапазоне 573–723 К практически не сопровождается его распадом с выделением углерода. Реакция образования карбида железа Fe_2C является топохимической, т.е. реализуется через формирование и рост зародышей (ядер) фазы карбида. Интегральная кинетическая кривая реакции имеет S-образный вид, поэтому для определения удельной скорости карбидирования использовали приближенную формулу⁷

$$W = 2 \frac{W_{\max}}{\pi S},$$

где W_{\max} — максимальная наблюдаемая скорость карбидирования, S — удельная поверхность образца. Энергию активации определяли по значениям W_{\max} при разных температурах.

В области температур 808–873 К энергия активации распада карбида ($197 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) существенно больше энергии активации его образования ($88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Поэтому с ростом температуры соотношение между скоростями этих реакций меняется. Выше 1023 К скорость распада карбида железа превышает скорость его образования, и фаза карбида не формируется. Исследование кинетики образования углерода на железе показало, что в интервале 1023–1073 К энергия активации образования углерода составляет $96 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и близка к энергии активации образования карбида. Очевидно, что общей лимитирующей стадией обеих реакций является стадия образования промежуточного поверхностного карбидоподобного соединения типа $[\text{Fe}-\text{C}]$. Это позволяет представить механизм образования углеродных отложений на железе следующей схемой:



Этот механизм в наших работах назван механизмом карбидного цикла.^{4–6, 8–17} Реакции реализуются в проточной открытой системе, из которой выводятся газообразные продукты разложения, поэтому термодинамические ограничения могут сказываться слабо.

Механизм карбидного цикла включает два основных этапа:⁵ «химический», на котором происходит каталитическое разложение углеводорода на поверхности металлической частицы с образованием атомов углерода, концентрация которых растет до определенных предельных значений; «физический», на котором образуются центры кристаллизации (зародыши) фазы графита на определенных гранях металлической частицы, начинается миграция (диффузия в объеме металлической частицы) атомов углерода к этим центрам и рост определенной разновидности графитовых частиц, преимущественно в виде нитей.

Несмотря на то, что образование углерода протекает в два этапа, механизм в целом получил название механизма карбидного цикла, поскольку атомы углерода, участвующие в образовании графита, «происходят» из промежуточных карбидных соединений.

Характер углеродных отложений определяется свойствами металлических частиц катализатора, природой углеводорода, а также особенностями центров кристаллизации и массоперенос атомов углерода.

Механизм карбидного цикла, рассмотренный выше на примере модельной системы $\text{Fe} + \text{C}_4\text{H}_6$, может быть распространен и на разложение других углеводородов. Естественно, что энергии активации образования углеродных отложений из разных углеводородов существенно различаются, например, для метана, бутана, пропилена, изобутилена и бутадиена они составляют^{6, 18} 209, 184, 146, 138 и $96 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Соотношение между энергиями активации (E_a) и энтальпиями (ΔH) реакций образования карбида железа из разных углеводородов (рис. 1) описывается уравнением Бренстеда–Поляни.

Образование углерода из ароматических углеводородов может происходить также по механизму карбидного цикла. Это было доказано на примере разложения бензола на металлическом железе.¹⁹ При температурах выше 773 К в стационарном состоянии катализатор находится в виде металла, а ниже этой температуры металлическое железо переходит в карбид. Образование углерода из бензола на металлическом железе в интервале температур 773–998 К можно описать схемой

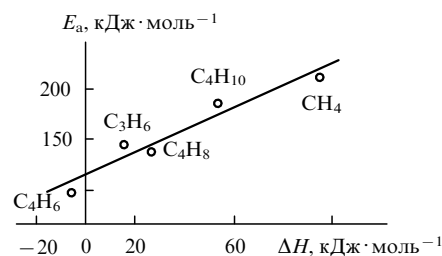
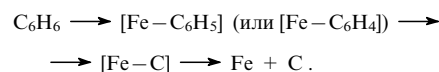


Рис. 1. Зависимость энергии активации образования углерода от энтальпии образования карбида железа при разложении различных углеводородов.



При температурах выше $\sim 898 \text{ К}$ лимитирующей стадией является диссоциативная адсорбция бензола, сопровождающаяся образованием фрагментов C_6H_5 или C_6H_4 ,^{20–22} а ниже этой температуры реакция лимитируется разрушением бензольного кольца с образованием промежуточных карбидоподобных соединений.

2. Роль топохимических процессов и массопереноса углерода в механизме карбидного цикла

Изучение процесса образования углеродной фазы на металлическом железе предполагает не только установление каталитического механизма разложения углеводородов с выделением атомов углерода, но и выяснение способа зарождения и формирования из этих атомов новой фазы. Теория твердофазных реакций²³ и теория кристаллизации²⁴ исходят из положения о том, что лимитирующей стадией этих процессов часто может быть первоначальное образование зародышей новой фазы. В условиях топохимического процесса зародыши образуются на активных центрах, в качестве которых могут выступать поверхностные дефекты, ассоциаты, кластеры, места выхода дислокаций на поверхность кристалла и т.п.

При разложении углеводородов, сопровождающемся образованием промежуточных карбидоподобных соединений, высвобождаются атомы углерода, которые благодаря диффузии проникают в объем металла и образуют там твердый раствор.¹³ Возникает вопрос, каким образом создаются зародыши новой фазы — графита — и как осуществляется транспорт углерода к этим зародышам?

В согласии с механизмом карбидного цикла,^{4–6, 10–18, 25} при распаде промежуточных карбидных соединений в приповерхностном слое металла имеет место значительное (более чем на два порядка) пересыщение металла выделяющимся углеродом. Действительно, при распаде промежуточных карбидных соединений образуется смесь углерода и металла, в которой соотношение $\text{C}:\text{Fe}$, по-видимому, соответствует составу Fe_3C ($\sim 6\text{--}7 \text{ мас.}\%$ углерода), тогда как насыщенный раствор углерода в железе содержит не более $0.025 \text{ мас.}\%$ углерода.²⁶ Концентрация углерода выравнивается по всему объему металла, в результате на одном из участков поверхности металлической частицы возникает зародыш графита. Нарастание фазы графита происходит за счет избыточного углерода из пересыщенного раствора. Создается высокий градиент концентрации углерода между участком поверхности, на котором происходит разложение углеводорода, и участком, на котором формируется фаза графита. Наличие такого градиента обеспечивает диффузионный перенос атомов углерода через объем частицы металла.

Возникновение градиента концентрации в растворе углерода в металле объясняется особенностями образования углерода по механизму карбидного цикла и трудностями формирования зародышей графита.

Изложенные выше соображения позволяют представить общую картину всех стадий процесса формирования фазы графита. Энергии активации отложения углерода, образующегося при разложении ацетилена на α -железе (E_c), и диффузии углерода через фазу α -железа (E_d) близки ²⁷ — их значения находятся в пределах 67–80 кДж·моль⁻¹. Это возможно только при условии, что энергия активации разложения углеводорода по механизму карбидного цикла (E') меньше E_d . При этом процесс роста углеродной фазы лимитируется стадией диффузионного переноса углерода, которая и предопределяет кажущееся равенство $E_c \simeq E_d$. Однако энергия активации разложения ряда более устойчивых углеводородов по механизму карбидного цикла может быть весьма высокой и $E' > E_d$; лимитирующей стадией становится не диффузия углерода, а образование промежуточного соединения [Fe—C], т.е. разложение углеводородов. В этом случае величины E' и E_c совпадают. Таким образом, диффузия углерода в металле от места его выделения в направлении зародыша или фазы графита, на которой он конденсируется, является важной стадией каталитического процесса отложения углерода на металлах.¹³ Отложение углерода на металлах подгруппы железа происходит при повышенных температурах, когда карбиды этих металлов не образуются (для Fe, Ni и Co эти температуры составляют соответственно 1023, 673 и 573 K).

Экспериментально показано,²⁸ что формирование зародышей графита требует больших энергетических затрат, чем формирование фазы карбида. Это можно объяснить тем, что углерод образуется по механизму карбидного цикла через промежуточное поверхностное карбидное соединение, которое переходит в карбид после того, как достигается насыщение углеродом его твердого раствора в металле.¹³ В определенных условиях отложение углерода может начинаться с образования термодинамически неустойчивой метастабильной фазы карбида.^{29–32} Образование карбида, сопровождающееся выделением элементарного углерода, наблюдалось, в частности, в процессе диспропорционирования СО на железе.⁷ В этом случае аккумулярование углерода в фазе карбида можно рассматривать только как промежуточный этап на пути формирования зародышей графита. Благодаря наличию этого этапа концентрация углерода в объеме металла может быть значительно больше, чем просто в насыщенном растворе углерода в металле.

3. Образование углерода на карбиде железа

Как отмечалось выше, в определенных условиях металлический катализатор под действием реакционной среды претерпевает некоторые изменения и в стационарном состоянии находится в виде метастабильного карбида. Поэтому независимо от того, что является активным началом процесса образования углерода — металл или карбид — можно сказать, что углерод будет образовываться по механизму карбидного цикла.

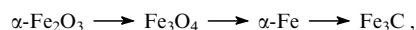
Накопление карбидоподобных соединений приводит сначала к появлению зародышей фазы Fe_3C , а затем и к полному фазовому превращению металла в карбид. Карбидный механизм образования углеродных отложений на Fe_3C сохраняется в любом случае, однако особенности его реализации определяются химической природой активной фазы.

Химическая природа активной фазы прежде всего проявляется на стадии распада промежуточного карбидоподобного соединения. Лимитирующей стадией образования

углеродных отложений на металле является формирование карбидоподобного соединения, а его распад и агрегация высвобождающихся атомов углерода идут сравнительно быстро. Лимитирующей стадией образования углерода на карбиде является выделение атомов углерода из карбида, при этом карбид переходит в промежуточное состояние с нарушенной стехиометрией. Нарушенная стехиометрия поверхностного карбида восстанавливается при разложении углеводорода. Так как в объеме катализатора содержится значительное количество углерода, то диффузионного переноса атомов углерода через объем карбида практически не происходит, а их поверхностная миграция ничтожна. В данном случае углеродная фаза формируется в виде островков или сплошной пленки, экранирующей поверхность катализатора.

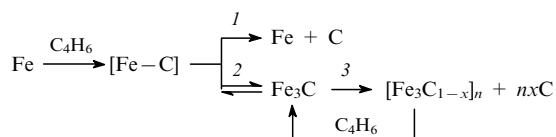
Скорость распада карбида увеличивается с повышением температуры. Прямые измерения начальной скорости распада Fe_3C были выполнены с помощью высокотемпературной рентгеновской камеры.^{6, 12}

Установлено, что под действием реакционной среды (бута-1,3-диена, разбавленного гелием в мольном отношении 1 : 10) α -Fe₂O₃ претерпевает ряд превращений



происходящих в течение 10 мин, после чего состав катализатора соответствует карбиду железа и не изменяется с течением времени. Содержание α -Fe и Fe₃C в образце оценивали по высотам соответствующих пиков (110) и (210) на дифрактограммах. В инертной среде карбид железа распадается на углерод и твердый раствор углерода в α -Fe (феррит). Начальная скорость распада Fe₃C совпала со скоростью образования углерода при наличии фазы карбида.⁶ Этот факт подтверждает, что образование углеродистых отложений лимитируется стадией выделения углерода из карбида железа. В результате карбид железа обедняется углеродом, получается нестехиометрический карбид, с которым взаимодействует углеводород. Образующиеся при распаде углеводорода по карбидному механизму атомы углерода вновь «достраивают» карбид. Стехиометрия последнего зависит от соотношения скоростей высвобождения углерода из карбида и его «достройки». Рентгеноструктурные исследования показали, что межплоскостные расстояния в карбиде соответствуют табличным данным. Следовательно, во время реакции в системе существует стехиометрический карбид Fe₃C, а медленной стадией является выделение из него углерода.

Развернутая схема каталитического процесса образования углеродных отложений по механизму карбидного цикла имеет следующий вид:



Здесь $[\text{Fe}-\text{C}]$ — карбидоподобное промежуточное соединение, $[\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}]_n$ — промежуточный поверхностный карбид с нарушенной стехиометрией, $nx = 1$.

В зависимости от условий устойчивой может быть или фаза карбида, или фаза металла, но в стационарном состоянии, естественно, существует лишь одна фаза. Реакционный путь 1 соответствует образованию углерода из углеводородов на металле без образования фазы карбида. Реакция 2 описывает фазовые химические превращения, происходящие под действием реакционной среды. Реакция 3 связана с выделением углерода и приповерхностного нестехиометрического карбида, который под действием газообразных углеводородов может насыщаться углеродом.

4. Особенности механизма карбидного цикла при образовании углерода на никеле

Приведенная выше схема карбидного цикла описывает процессы, происходящие на никеле, кобальте и ряде других металлов. Естественно, индивидуальные особенности каждого металла-катализатора проявляются на отдельных этапах образования углеродных отложений, но это происходит в пределах описанных закономерностей.

Рассмотрим, например, особенности образования углеродных отложений из бутадиена на никеле.^{6,15}

С помощью высокотемпературной рентгеновской камеры было показано, что в среде углеводорода при температурах ниже 623 К образуется карбид никеля. Отложение углерода при этом идет очень медленно и не искажает данные по кинетике образования карбида. Поэтому кинетику образования карбида изучали в температурном интервале 548–623 К, а кинетику образования углерода в интервале 773–923 К. Первая реакция имела первый порядок по бутадиену и характеризовалась энергией активации 96 кДж·моль⁻¹, а вторая — нулевой порядок и энергию активации 134 кДж·моль⁻¹.

Такие различия свидетельствуют, что реакции образования карбида и углеродных отложений на никеле имеют разные лимитирующие стадии. Значение E_a для второй реакции равно 134 кДж·моль⁻¹, что соответствует энергии активации диффузии углерода через этот металл.^{27,33–39} Следовательно, можно предположить, что лимитирующей стадией образования углерода на металлическом никеле является диффузия углерода через никель к зародышам и формирующейся фазе графита. Таким образом, лимитирующие стадии процессов образования углеродных отложений на железе и никеле различны. Это объясняется тем, что коэффициент диффузии углерода в α -Fe почти на три порядка больше, чем в никеле (табл. 1).^{40–44}

Образование карбида Ni_3C при температурах ниже 623 К происходит значительно быстрее его распада, углерод в данной температурной области образуется на карбиде никеля.

Замена бутадиена на бензол или гексан не влияет на скорость образования углерода. Это может свидетельствовать о том, что образование углерода из названных углеводо-

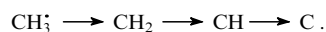
родов на никеле лимитируется одной и той же стадией, а именно диффузией атомов углерода в объеме металла.

5. Закономерности образования углерода из метана на никеле

Результаты изучения природы активной фазы катализатора Ni/SiO_2 в реакции риформинга метана диоксидом углерода подтвердили важную роль поверхностных слоев карбида никеля как в осуществлении основного превращения, так и в процессе образования углерода.⁴⁵ Реакция протекает на образующемся в начале процесса поверхностном слое, по составу близком к карбиду никеля. Адсорбированные формы углерода, появляющиеся в результате активации метана на поверхности никеля, находятся в равновесии с метаном в газовой фазе. Они могут необратимо превращаться в CO, реагируя с адсорбированным кислородом (в различных формах), который образуется в результате активации диоксида углерода. Часть углерода в количестве, эквивалентном его содержанию в приповерхностном слое карбида, быстро растворяется в объеме никеля. Этот углерод, диффундируя в объеме металла, участвует в формировании углеродных отложений.

Благодаря высокой термодинамической стабильности метан ведет себя в процессе зауглероживания никеля не так, как другие углеводороды.

Хемосорбция и последующий распад метана на поверхности монокристаллов никеля были изучены методами высокоразрешающей спектроскопии потерь энергии электронов и оже-спектроскопии.^{46–55} Установлено, что при пониженных температурах метан хемосорбируется диссоциативно с образованием метильного радикала и атома водорода. При повышении температуры от 373 до 600 К радикал CH_3 подвергается ступенчатой дегидрогенизации



Авторы работы⁵⁶ проводили опыты при 600 К и предложили похожую схему образования поверхностного карбида никеля



Кинетические исследования реакции разложения метана выполнялись при температурах 723–823 К в каталитическом реакторе с микровесами.^{57–59} В основу анализа полученных результатов была положена модель Грабке,^{60,61} согласно которой разложение метана на поверхностях α -Fe и γ -Fe происходит в результате последовательного отщепления атомов водорода, а лимитирующей стадией является распад метильного радикала. Вместе с тем, в работах^{57,59} показано, что лимитирующей стадией может быть как диссоциативная адсорбция метана, так и дегидрогенизация адсорбированных метильных групп, а в работе⁶² утверждается, что процесс лимитируется стадией отрыва первого атома водорода от адсорбированной на поверхности никеля молекулы метана.

В выполненном нами кинетическом исследовании реакции разложения метана на алюмоникелевых катализаторах⁶³ показано, что энергия активации образования углерода на никеле с ростом температуры уменьшается. В интервале температур 798–873 К энергия активации равна 75 кДж·моль⁻¹, что близко к литературным данным. Полученные в работах^{58,59,64,65} значения энергии активации составляли соответственно 88, 90, 96.1 и 97 кДж·моль⁻¹. По-видимому, лимитирующей стадией является дегидрогенизация адсорбированного метильного радикала с образованием поверхностного карбида никеля, что подтверждается исследованием кинетики образования карбида никеля из метана на грани (110) монокристалла никеля.⁵⁶ Энергия активации образования поверхностного карбида никеля равна 87 ± 12 кДж·моль⁻¹ (см.⁵⁶).

Таблица 1. Коэффициенты диффузии углерода через металлы подгруппы железа и их температурные зависимости.

T, К	Коэффициент диффузии		Температурная зависимость ^a	
	D , см ² ·с ⁻¹	ссыл-ки	$D = D_0 \exp(-E_a/RT)$	ссыл-ки
<i>Железо</i>				
773	$2 \cdot 10^{-8}$	41	$D = 3.9 \cdot 10^{-3} \exp(-80.3/RT)$	43
	$1 \cdot 10^{-8}$	43	$D = 8 \cdot 10^{-3} \exp(-83/RT)$	26
	$2 \cdot 10^{-8}$	26		
873	$1 \cdot 10^{-7}$	41		
	$5 \cdot 10^{-8}$	43		
	$8 \cdot 10^{-7}$	26		
<i>Кобальт</i>				
773	$3 \cdot 10^{-11}$	44	$D = 0.21 \exp(-147/RT)$	44
873	$5.74 \cdot 10^{-10}$	44		
<i>Никель</i>				
773	$8 \cdot 10^{-11}$	41	$D = 0.1 \exp(-138/RT)$	41
	$2.5 \cdot 10^{-11}$	42	$D = 2.48 \exp(-168/RT)$	42
873	$8 \cdot 10^{-10}$	41		
	$2.5 \cdot 10^{-10}$	42		

^a Энергия активации E_a выражена в кДж·моль⁻¹.

В температурном интервале 923–1023 К энергия активации реакции образования углерода из метана уменьшается до $26 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Близкие значения энергии активации образования углерода из метана ($0-40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) были получены для никельсодержащих катализаторов,^{66, 67} а также для граней (111) и (100) никеля.^{50, 51, 68} Значение $26 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ совпадает с экспериментальным значением E_a , характеризующей диссоциативную адсорбцию метана на грани (100) поверхности никеля с образованием метильного радикала и атома водорода.⁶⁸ Это позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией разложения метана на никелевых катализаторах при температурах 923–1023 К является диссоциативная адсорбция метана с образованием атома водорода и метильного радикала.

III. Закономерности образования углерода различных морфологических типов на металлах подгруппы железа

1. Разновидности углеродных отложений

Углерод, образующийся на металлах подгруппы железа и их сплавах с другими металлами, формируется в виде отложений, обладающих различными морфологическими и кристаллографическими характеристиками, которые зависят от особенностей катализаторов и условий проведения процесса. Используя такие зависимости, можно целенаправленно управлять технологией получения углеродных отложений с разнообразной морфологией.⁶⁹ Углерод может отлагаться в виде нитей разной конфигурации, нанотрубок, пластинок и т.д.

Наиболее интересные разновидности имеют форму нитей. На рис. 2 представлены три базовые структуры углеродных нитей.

Углеродные нанотрубки впервые обнаружены в виде сопутствующего продукта при получении фуллеренов испарением графита в вольтовой дуге.⁷⁰ Позднее показано, что нанотрубки можно получить и каталитическими методами.^{71–73} Нанотрубки отличаются от углеродных нитей прежде всего меньшими размерами. Углеродные нанотрубки состоят из 1–50 коаксиально вложенных друг в друга цилиндрических графитоподобных слоев,^{70, 74, 75} причем диаметр цилиндрической полости составляет 0.7–6 нм, а длина трубок достигает нескольких микрометров. В химическом отношении нанотрубки, полученные испарением графита, отличаются от известных форм углерода повышенной устойчивостью к окислению.⁷⁶

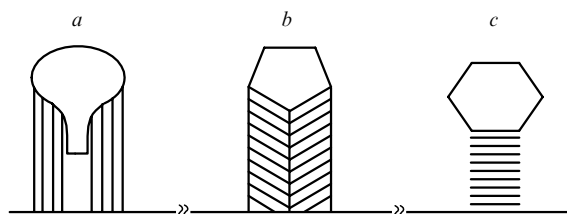


Рис. 2. Структуры графитовых нитей с разным расположением базальных плоскостей.

a — коаксиально-цилиндрические, *b* — коаксиально-конические, *c* — плоскопараллельные (в виде стопки пластин из графитовых плоскостей).

2. Закономерности образования нитевидного углерода

Рост углеродных нитей катализируют высокодисперсные частицы металла. Установлены интервалы размеров, за пределами которых металлические частицы обволаки-

ваются углеродом и теряют способность выполнять каталитические функции.^{77–80} Нижний предел составляет $\sim 30 \text{ \AA}$, а верхний зависит от коэффициента диффузии углерода в объеме металлической частицы. Для никеля и кобальта это $\sim 1000-1500 \text{ \AA}$. Коэффициент диффузии углерода в железе на 2–3 порядка выше, чем в никеле и кобальте, поэтому верхний предельный размер железных частиц по крайней мере на порядок больше.⁷⁹

Рост углеродных нитей на высокодисперсных частицах металлов подгруппы железа и их сплавов с некоторыми другими металлами является физической стадией механизма карбидного цикла.^{5, 6, 9–18, 77–79} Этот процесс является в какой-то мере уникальным и представляет большой интерес для фундаментальной науки.

Рост углеродных нитей удалось непосредственно наблюдать в газовой камере электронного микроскопа.^{33, 35} Были выявлены следующие закономерности:

1) на растущем конце всех нитей имеется частица катализатора;

2) диаметр нитей контролируется размером каталитической частицы на растущем конце, которая в большинстве случаев дробится, что инициирует рост более мелких нитей;

3) диаметры нитей составляют от 100 до 1500 \AA , а их длина — до $8 \cdot 10^4 \text{ \AA}$;

4) выросшие нити имеют различные формы (петли, спирали, сплетенная масса);

5) зависимость скорости роста нити от времени имеет S-образную форму;

6) время формирования углеродной нити зависит от температуры реакции: при 923 К некоторые нити вырастают в течение 10 мин, а при 1243 К их рост прекращается через 30 с.

Каталитическая частица, находящаяся на конце нити, имеет грушевидную форму.^{33, 35} По всей длине нити до вершины частицы часто проходит электропрозрачный канал. Было высказано мнение, что нить имеет внешний слой, более устойчивый к окислению, чем внутренний. Толщина внешнего слоя составляет $\sim 10\%$ от внешнего диаметра.

Для понимания закономерностей формирования углеродных нитей необходимо ответить по крайней мере на следующие вопросы.

1. Почему углерод выделяется предпочтительно на одних кристаллических гранях частиц металла, а кристаллизуется в графитовые структуры на других гранях?

2. Какие силы заставляют атомы углерода мигрировать к местам формирования фазы графита и каковы особенности массопереноса атомов углерода?

3. Каковы условия возникновения центров кристаллизации фазы графита и особенности этих центров?

4. Как влияют кристаллографические и кристаллохимические особенности металлических частиц на свойства образующихся на них графитовых структур?

5. Какие возможности существуют для целенаправленного формирования фаз графита различного морфологического типа?

Существуют два объяснения причин переноса атомов углерода с лобовой стороны каталитической частицы, где они образуются, на тыльную сторону, где происходит наращивание нити. Немногочисленная группа исследователей придерживается мнения, что такой перенос происходит благодаря диффузии атомов углерода по поверхности каталитической частицы.⁸¹ Однако более распространена другая точка зрения, согласно которой рост нитевидного углерода происходит в результате диффузии атомов углерода в объеме частицы металла.^{33–35, 39, 82–91}

Механизм роста нитевидного углерода, предполагавшийся в работах^{33, 35}, схематически представлен на рис. 3. После образования на подложке небольших частиц металла (рис. 3, *a*) в местах соприкосновения частицы и подложки происходит отложение аморфного углерода (рис. 3, *b*). Обра-

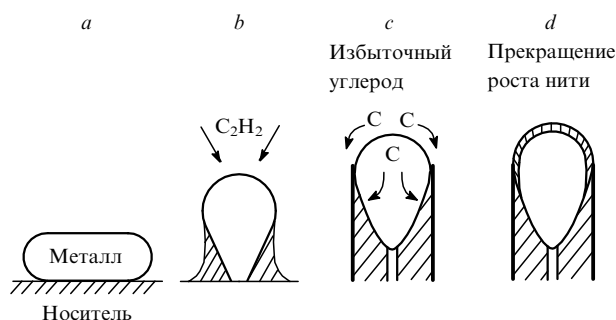


Рис. 3. Схема механизма роста нитевидного углерода из ацетилена на металле. Пояснения см. в тексте.

зование аморфного углерода объясняют газофазной полимеризацией ацетилена. В то же время ацетилен разлагается на поверхности металлической частицы, и атомы углерода распределяются в объеме металла. При разложении ацетилена и растворении углерода выделяется тепло, в результате чего вдоль частицы создается температурный градиент. Благодаря этому градиенту углерод движется к более холодной части частицы, контактирующей с подложкой. Отложившийся углерод приподнимает металлическую частицу и отдалает ее от подложки. Начальный рост нити вызывает искривление частицы металла, которая приобретает грушевидную форму, а это, в свою очередь, приводит к образованию канала (рис. 3, в). Увеличение скорости роста нити объясняют изоляцией частицы от подложки и соответствующим ростом температурного градиента. Избыточный углерод, образовавшийся на внешней поверхности частицы, мигрирует по этой поверхности и создает внешнюю стенку нити. Полагают, что внешняя стенка нити имеет иное строение, чем ее сердцевина. Рост нити прекращается, когда «горячая» сторона частицы покрывается углеродом (рис. 3, г).

Подтверждение своей гипотезы авторы работы³⁵ видят в том, что энергии активации роста нитей углерода на α -Fe, Co, Si и Ni близки к энергиям активации диффузии углерода в объеме соответствующего металла. Однако найденные в работах^{33,35} значения скорости роста углеродных нитей на разных металлах противоречивы. Если образование нитей контролируется только диффузией атомов углерода в соответствующем металле, то в одинаковых экспериментальных условиях (1010 К, источник углерода — ацетилен, использование каталитических частиц одного размера) скорости роста должны быть пропорциональны коэффициентам диффузии атомов углерода в соответствующем металле. Выше отмечалось, что коэффициент диффузии углерода в металлическом железе на 2–3 порядка больше, чем в кобальте или никеле, соответственно скорость роста нитей углерода на железе должна быть на столько же больше. Однако на практике на железе она была меньше, чем на никеле или кобальте.^{33,35} В связи с этим разумно предположить, что на железе лимитирующей стадией является взаимодействие ацетилена с поверхностью металла.

В работах^{33,35} движущей силой диффузии признавался температурный градиент, который возникает между участками, где происходит распад углеводорода, и участками, на которых растет фаза графита. Чем выше температура металла, тем больше растворимость в нем углерода, поэтому появляется также и концентрационный градиент.

Представление, согласно которому рост нитевидного углерода осуществляется за счет диффузии углерода в кристалле, было принято большинством исследователей, а идея появления градиента масс, обусловленного температурным градиентом, вызвала оживленную дискуссию.^{81,82,84–87,92} Аргументы оппонентов базировались на том, что углеводороды, разложение которых является эндотермическим

процессом (например, метан), также способны обеспечить рост углеродных нитей. Предположение, согласно которому отложение углерода объясняется наличием в метане примесей других углеводородов, опровергается тем, что при использовании метана высокой чистоты (не менее 99.99 об.%) степень его разложения достигала 30%.⁸⁷

Чтобы оценить величину температурного градиента, авторы работы⁹³ моделировали процесс роста углеродных нитей из ацетилена на γ -Fe. Для простоты расчетов они предположили, что в нити нет полого канала и ее диаметр равен диаметру металлического кристалла, инициирующего рост нити. Тепловой баланс растущего конца нити рассчитывали в предположении, что все тепло, выделяющееся при распаде углеводорода, поглощается частицей металла. Расчет показал, что температурный градиент составляет меньше $2 \cdot 10^{-3}$ К, а столь малая величина не может обеспечить реально наблюдаемых скоростей роста углеродных нитей. Тем не менее предпринимались безуспешные попытки доказать существенное влияние температурного градиента.^{94–96}

Альтернативное объяснение природы движущей силы диффузии основано на появлении концентрационного градиента. В модели, предложенной в работе⁹⁷, предполагалось, что растворимость углерода на границе углеводород–металл выше, чем на границе металл–графит. Однако использованные при этом данные о растворимости, базировавшиеся на результатах работы⁸⁸, спорны.

Гипотезы о концентрационном градиенте придерживались и авторы серии статей^{98–100}, исследовавшие рост нитевидного углерода при диспропорционировании СО на сплавах Co/Fe. Предполагалось, что активность углерода на границе раздела фаз газ–металл определяется активностью углерода в газовой фазе. Активность углерода на границе раздела фаз металл–нить считали равной активности графита. На основе этого простого предположения было выведено кинетическое уравнение, согласно которому скорость отложения углерода линейно зависит от активности углерода в газовой фазе. Однако объяснение причин появления концентрационного градиента, данное в работах^{97–100}, представляется недостаточно обоснованным.

Основываясь на механизме карбидного цикла, удалось построить модель роста нитевидного углерода, которая не противоречит большинству экспериментальных результатов.^{5,6,15} Мы полагаем, что массоперенос атомов углерода обеспечивается их диффузией в объеме металлических частиц от места образования к центрам кристаллизации. В зависимости от соотношения скоростей образования и диффузии атомов углерода лимитирующие стадии процесса могут быть разными. Рассмотрим рост углеродных нитей в условиях, когда лимитирующей стадией является диффузия атомов углерода в металлической частице.

В насыщенном растворе твердая и растворенная фазы, обладающие одинаковыми химическими потенциалами, находятся в равновесии. Однако в нашем случае углерод на лобовой и тыльной сторонах металлической частицы находится в разных состояниях, характеризующихся разными химическими потенциалами. Запас углерода на лобовой стороне частицы постоянно пополняется благодаря разложению углеводорода. На тыльной стороне углерод сформирован в графитовую фазу. Концентрация насыщения (растворимость) углерода на этих участках существенно различается, поэтому и возникает градиент концентраций, который обеспечивает непрерывное растворение углерода на лобовой стороне и его диффузионный массоперенос к тыльной стороне металлической частицы. Этот градиент весьма велик. Концентрация атомов углерода на лобовой части никелевой частицы, создающаяся при распаде промежуточных карбидоподобных соединений, близка к концентрации углерода в карбиде Ni_3C , т.е. составляет 25 ат.%. Это значение подтверждается расчетом линейной скорости роста углеродной нити.¹⁵

Линейная скорость роста углеродных нитей (V) определяется количеством углерода Q , продиффундировавшего через единицу площади сечения металлической частицы в единицу времени

$$Q = \frac{D(c_1 - c_2)}{L} \text{ и } V = \frac{D(c_1 - c_2)}{Ld},$$

где D — коэффициент диффузии углерода в металле, c_1 — концентрация углерода в поверхностном карбидоподобном соединении, c_2 — концентрация углерода в насыщенном растворе углерода в никеле на тыльной стороне металлической частицы, L — диаметр металлической частицы на конце нити, d — плотность графита.

С помощью этих формул рассчитана скорость роста углеродных нитей диаметром 600 Å на металлическом никеле при 873 К. При распаде промежуточного карбидоподобного соединения типа Ni_3C достигается концентрация $c_1 = 0.514 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, величины $c_2 = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $D = 3.89 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $d = 2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ взяты из монографии⁵. Найденная скорость роста углеродных нитей ($1650 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$) близка к экспериментально измеренным^{33,34} значениям ($800 - 1600 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$).

Аналогично причины диффузии атомов углерода через металлическую частицу объяснены в работах¹⁰¹⁻¹⁰⁷.

В настоящее время представление об образовании углеродных нитей по механизму карбидного цикла принято для металлов подгруппы железа и их сплавов.¹⁰⁸

3. Влияние ориентации граней монокристаллов металлов на рост углеродных нитей

Детальное кристаллографическое исследование роли ориентации каталитических частиц в процессе получения нитевидного углерода выполнено в работах^{98-100, 109-115}, в основном на примере реакции диспропорционирования СО на сплавах Fe-Co и Fe-Ni. Оказалось, что на всех сплавах с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой образуются углеродные нити, причем металлические частицы, инициирующие их рост, ориентированы таким образом, что направление [100] монокристаллов параллельно оси нити. Грань (100) кристалла свободна от углерода. Сплавы с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой также катализировали рост нитей, однако имели иную ориентацию относительно углеродной нити. Направление [110] кристаллов было всегда параллельно оси нити.

Электронно-микроскопическое исследование границы раздела фаз металлическая частица — нитевидный углерод показало,^{98-100, 109-116} что выделение углерода и зарождение графитовых слоев происходят на вицинальных гранях частицы катализатора. Вблизи поверхности раздела металл-углерод плоскости графита располагаются, по существу, параллельно металлической поверхности. Эксперименты были выполнены в следующих условиях: состав газовой фазы — 75% СО + 25% СО₂, давление 10^5 Па, температура 723–923 К.

Однако в работе⁷⁷, где исследовалась структура и текстура нитевидного углерода, полученного из бензола на железе, а также из бута-1,3-диена на никеле, было найдено, что частицы металлического железа ориентируются относительно оси нити иначе. Частицы железа, инициировавшие рост нитей, представляли собой монокристаллы, в которых параллельным оси нити было направление [110]. Позднее аналогичные результаты были получены в работе¹¹⁷. В кристаллах металлического никеля параллельным оси нити было направление [100], плоскости (100) и (110) были свободны от углерода. Аналогичная ориентация кристаллов и расположение граней установлены в работе⁹⁴. Такая ориентация кристаллов металла и наличие в них низкоиндексных граней не случайны. Разные грани обладают различной активностью при разложении

углеводородов, скорость диффузии атомов углерода через монокристаллы металлов также может быть анизотропной.⁷⁷

Таким образом, разные грани и участки поверхности кристаллов металла, на которых реализуется механизм карбидного цикла разложения углеводородов, неравнозначны, и в общем процессе образования углеродных отложений они проявляют разные свойства. Различие адсорбционных и каталитических свойств разных граней и участков поверхности подтверждается многими данными. Например, при исследовании разложения метана на никеле в температурном интервале 300–773 К было найдено,^{56, 118, 119} что эта реакция протекает только на гранях (110) и (100) (но не на грани (111)). При температурах до 673 К на поверхности этих граней образуются поверхностные карбидные структуры, а выше 573 К становится заметной диффузия образующегося углерода в объем кристалла никеля. Сколько-нибудь заметную хемосорбцию метана или образование углерода на грани (111) обнаружить не удалось.

Другим примером может служить разложение этилена на гранях никеля (111), (110) и 5(111) × (110).¹²⁰ На ступенчатой грани 5(111) × (110) разрыв связей происходит в более низкотемпературной области, чем на гладких гранях (111) и (110).

Мы считаем,⁷⁷⁻⁷⁹ что на грани (111) зарождение фазы графита происходит легче, чем на гранях (100) и (110), в силу высокой степени ее геометрического соответствия структуре базальной плоскости графита. С этим выводом хорошо согласуются результаты работы¹²¹, в которой изучали процессы выделения углерода из пересыщенного раствора Ni-C на гранях (111), (311), (110), (210), (100) и вицинальных высокоиндексных поверхностях никеля. Вицинальные поверхности никеля во время заполнения монослоя самопроизвольно перестраиваются (фасетируются) в ступенчатые грани, образуемые террасами (111) и моноатомными ступеньками (110) или (310) в зависимости от индекса исходной грани.

4. Стадии роста углеродных нитей из метана на никель-содержащих катализаторах

На кинетических кривых, описывающих образование углерода из метана на катализаторе 85 мас.% Ni/Al₂O₃ при 823 К,¹²² можно выделить четыре отдельных участка (стадии), различающихся особенностями роста углеродных нитей. Аналогичные стадии наблюдались при образовании углерода из ацетилена.²⁷

После восстановления алюмоникелевого катализатора образуются кристаллы никеля разнообразной формы. В соответствии с механизмом карбидного цикла, в индукционном периоде роста нити атомы углерода, высвободившиеся в результате распада метана, диффундируют в объем металла и образуют там пересыщенный относительно фазы графита раствор углерода в никеле. Как только достигается критический уровень пересыщения и на каком-то участке возникает кристаллический зародыш графита, происходит конденсация атомов углерода из пересыщенного раствора на образовавшемся зародыше. При этом концентрация растворенного углерода в зоне, прилегающей к фазе графита, снижается до уровня концентрации в насыщенном растворе. Наиболее предпочтительны для образования зародышей графита грани (111) никеля, поскольку симметрия и параметры плоских сеток (111) никеля (рис. 4,а) и (002) графита совпадают. Графитовые нити, формирующиеся при зауглероживании катализаторов Ni/MgO или Ni/Al₂O₃, имеют коаксиально-коническое строение, и в них слои (002) графита вложены друг в друга подобно воронкам (см. рис. 2,б). Соответствие строения поверхностей граней частиц никеля и графитовой нити может служить почти классическим примером. Было показано,⁶³ что лобовой стороной кристалла никеля являются грани (100) и (110), а тыльной — грани (111).

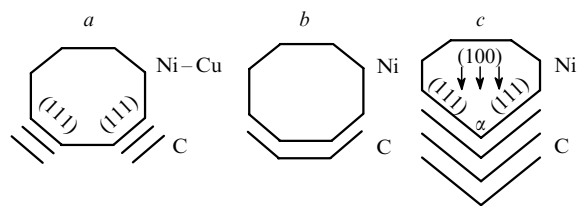


Рис. 4. Схема механизма зарождения и роста углеродных нитей на кристаллах Ni–Cu и Ni. Пояснения см. в тексте.

После появления центров кристаллизации графита начинается рост графитовых нитей, сопровождающийся реконструкцией частиц металла. В этот период скорость выделения углерода возрастает и выходит на стационарный уровень. Форма кристалла металла существенно зависит от интенсивности выделения атомов углерода, их массопереноса и особенностей графитовой структуры.¹²² Чем интенсивнее процесс, тем более лабильна структура металлической частицы.

В работе¹⁰⁵ отмечено, что при образовании углеродных нитей с коаксиально-коническим строением слои углерода должны скользить друг относительно друга. Неравномерное поступление атомов углерода к задней, тыльной стороне конусовидной металлической частицы приводит к тому, что слои углерода теряют форму идеальных конусов, и тело нитей приобретает несовершенную графитовую структуру с множеством дефектов, в частности со значительным числом краевых дислокаций.

Однако, по нашему мнению, при росте новых слоев графита частица никеля должна приподниматься, а грань (111) никеля и базальная грань графита (002) как бы скользить друг относительно друга. Каждая новая плоскость графита соскальзывает к центральной части углеродной нити. Благодаря высокой подвижности атомов никеля на границе раздела фаз Ni–C поверхностные атомы металла смещаются к оси нити, чем и объясняется значительная трансформация металлической частицы в период ускорения роста слоя углерода, наблюдающегося на кинетических кривых. В данном случае частица никеля (рис. 4, б) меняет форму (рис. 4, в). Согласно законам кристаллографии угол α между гранями (111) должен быть равен примерно 71° . Однако уже при температуре 823 К процесс выноса атомов никеля в «хвостовую» часть кристалла протекает достаточно интенсивно, и это приводит к уменьшению угла α до $50–60^\circ$. Можно предположить, что рельеф указанных граней определяется атомными ступеньками, которые изменяют наклон плоскости. Частицы никеля, инициирующие рост нитевидного углерода из метана на Ni/Al₂O₃, являются хорошо ограниченными (см. рис. 4, в). Грань (100) обращена в сторону роста нити, а грани (111) в «хвостовой» части кристалла никеля образуют пирамиду с вершиной, обращенной в сторону, противоположную направлению роста нити.⁶³

Понятно, что после индукционного периода появление новых центров кристаллизации на каких-либо участках поверхности металлической частицы становится практически невозможным. В результате участок, на котором происходит рост фазы графита, становится задней (тыльной) стороной частицы, а все остальные, не закрытые графитом грани, начинают играть роль лобовой стороны, на которой происходит разложение метана по механизму карбидного цикла. При относительно невысоких температурах 748–798 К такая форма кристалла никеля остается неизменной в течение длительного времени, за счет чего обеспечивается стабильный рост нитевидного углерода. Этот этап называют стационарным периодом роста углеродных нитей.

На основании данных о скорости выделения углерода была оценена скорость роста нитевидного углерода из

метана при температуре 823 К. Несложные расчеты¹²² показали, что средняя скорость роста нитей составляет $6 \text{ \AA} \cdot \text{с}^{-1}$, а концентрация углерода на лобовой стороне никелевой частицы лишь в 2–3 раза превышает его концентрацию в насыщенном растворе в никеле при 823 К. Напомним, что эти результаты относятся к разложению наиболее устойчивого углеводорода — метана. Поэтому в данном случае лимитирующей стадией является разложение молекулы CH₄, а не диффузионный перенос атомов углерода в объеме частицы никеля. Если же рост нитей лимитируется диффузией углерода в металле, то, как было показано выше, градиент концентрации углерода становится чрезвычайно большим. Этот градиент предопределяет величину диффузионного потока атомов углерода в металлической частице и оказывает сильное влияние на фазовое состояние металла.

Переходные металлы (Fe, Co, Ni) имеют небольшие атомные радиусы. В частности, для никеля он составляет 1.24 \AA , и поэтому атомы углерода с радиусом 0.77 \AA не помещаются в октаэдрические пустоты плотнейшей ГЦК-упаковки никеля. Вследствие этого при диффузии углерода через частицу никеля происходит искажение кристаллической решетки последнего. В некоторых случаях каталитическая частица может стать чрезвычайно лабильной благодаря высокой концентрации углерода, интенсивному движению атомов углерода через объем металла и выделению тепла при их конденсации в виде фазы графита.

Для формирования центра кристаллизации углерода на металлической частице необходимо преодолеть высокий энергетический барьер, который составляет для металлического никеля¹²³ $170 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а для железа¹⁷ — $220–300 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Преодоление барьера возможно благодаря значительному пересыщению раствора углерода в металле, которое особенно велико в начале процесса разложения углеводорода. Исследования с помощью высокотемпературной рентгеновской камеры показали,¹²⁴ что во время индукционного периода концентрация атомов углерода на никеле превышает 2 ат. %.

В работе¹²⁵ на основании термодинамического анализа сделан вывод, что вследствие сильного пересыщения железа или никеля углеродом, которое может достигать более 10 мас. %, металл должен оплавляться уже при температуре $\sim 920 \text{ К}$. По нашему мнению, это относится прежде всего к индукционному периоду роста нитевидного углерода, так как после образования зародышей графита поддержание такой высокой концентрации углерода в металле маловероятно.

Формирование углеродных нитей часто связывают с высокой подвижностью металл-углеродных частиц. В связи с этим следует упомянуть механизм VLS (пар–жидкость–твердое тело), предложенный для описания роста кремниевых нитей на каплях жидкого металла.¹²⁶

Вопрос о возможности плавления металлических частиц пока до конца не решен, и температурная граница, при которой металлические частицы, катализирующие рост нитевидного углерода или нанотрубок, могут переходить в жидкое состояние, не установлена. В работах^{127, 128} утверждается, что высокодисперсные каталитические частицы железа способны плавиться даже при температурах ниже 1173 К. Авторы этих работ полагают, что частицы жидкого железа «ответственны» за эффективный рост углеродных нитей. Однако по другим данным (см., например,^{129, 130}) «ожидание» частиц железа происходит при $\sim 1400 \text{ К}$.

Проведенные расчеты подтверждают, что рост углеродных нитей из метана инициируется ограниченными частицами, определенным образом ориентированными относительно оси нити; из олефинов, диенов и ацетилена — частицами грушевидной формы, огранка которых выражена менее явно.

Реже, чем рассмотренный (классический) способ формирования нитей углерода, встречается другой, так называемый «выдавливающий» способ, когда кристалл, инициирующий отложение углерода, остается в контакте с подложкой. Этот

способ наблюдается при росте нитей углерода на сплавах Pt/Fe,³⁶ а также на чистых металлах.^{35, 131, 132}

5. Особенности образования углеродных нитей на металлическом железе

Отложения углерода на железных катализаторах в ряде случаев имеют форму нитей.⁷⁷ Общий вид нитей иллюстрирует рис. 2,а. На рис. 5 представлена микрофотография одной из таких нитей. Как правило, углеродная нить содержит включения, находящиеся как на конце нити, так и в ее полой канале, которые, согласно микродифракционным данным, представляют собой фазу металла. Рефлексы на электронограммах указывают на то, что фаза имеет объемноцентрированную решетку α -Fe. Характерно, что кристаллиты, входящие в конструкцию нити, определенным образом ориентированы по отношению к ее оси. Параллельным осью является кристаллографическое направление α -Fe [110]. Металлическое включение на конце нити обычно бывает каплевидной формы, суженным в нижней части, слабо ограниченным. Включения имеют блочное строение. Об этом свидетельствуют наличие границ между блоками на электронно-микроскопических изображениях, а также периодическая контрастность областей наложения отдельных блоков.

Углерод нити графитизирован, и это отчетливо проявляется на микрофотографиях, полученных методом электронной микроскопии высокого разрешения. Расстояние между плоскостями составляет $3.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$, что близко к межплоскостному расстоянию d_{002} для графита. В работе⁷⁷ показано, что слои графита концентрически располагаются вокруг оси нити и внутри металлической частицы.

Углерод распределяется вокруг частицы металла неравномерно. Наименьшая толщина слоя углерода (всего несколько монослоев) наблюдается на той стороне металлической частицы, где происходит разложение углеводорода. По мере удаления от вершины металлической частицы толщина слоя углерода увеличивается. Ориентация слоев графита на различных участках поверхности металла также неодинакова. В отличие от верхней части металлической

частицы в ее нижней части графитовые слои составляют с поверхностью некоторый угол и соприкасаются с металлом торцевыми сторонами (см. рис. 2,а).

В полой канале нити имеются очень тонкие (2–10 монослоев) перемычки из углеродных слоев.

В заключение отметим, что механизм зарождения и роста углеродных нитей на α -Fe исключительно сложен. При рассмотрении этих процессов надо учитывать следующие особенности, характерные для зауглероживания металлического железа:

1) большой коэффициент диффузии углерода в объеме металла, обеспечивающий его быстрое поступление к различным участкам поверхности;

2) неполное эпитаксиальное соответствие между параметрами грани (111) α -Fe и базальной плоскости (002) графита, что затрудняет образование зародышей фазы графита;

3) склонность металлического железа к образованию карбидов.

6. Закономерности образования углеродных отложений в форме «осьминога»

На никельмедных сплавах отмечено образование необычной морфологической формы углерода,^{63, 106, 133–135} получившей название «осьминога»: одна частица никельмедного сплава инициирует рост нескольких нитей в различных направлениях (см. рис. 4,а).

В отличие от никеля, металлическая медь малоактивна в процессах образования углерода. Ее используют в качестве добавки к катализаторам Ni/MgO и Ni/Al₂O₃ потому, что она имеет одинаковую с никелем ГЦК-решетку и образует с ним сплавы в широком диапазоне концентраций. После восстановления в водороде катализатора, содержащего 10 мас.% MgO, 12 мас.% Cu и 78 мас.% Ni, на рентгенограммах преобладают линии MgO и никельмедного сплава кубической структуры⁶³ с параметром элементарной ячейки $a = 3.53 \text{ \AA}$, этот параметр соответствует сплаву примерного состава Ni_{0.9}Cu_{0.1}. Средний размер частиц сплава, найденный по полуширине линии (311), составляет 210 \AA .

Кинетическое исследование образования углерода из метана на катализаторах Ni/MgO и Ni–Cu/MgO показало, что скорость этого процесса при увеличении содержания меди в образце уменьшается.⁶³ Добавление 12 мас.% меди приводит к снижению скорости в 2–3 раза. В результате агрегация атомов углерода протекает более упорядоченно, и наблюдается довольно четкая тенденция к образованию графита на грани (111) никельмедного сплава (см. рис. 4,а). Параметр решетки сплава с ростом содержания меди увеличивается, и кристаллографическое соответствие граней (111) сплава и (002) графита становится все более полным.

Как показал электронно-микроскопический анализ,^{63, 79, 133} зауглероживание катализатора Ni–Cu/MgO при разложении метана в течение 1 мин при 873 K приводит к образованию углеродных нитей, на конце которых содержится частица металла. Эта металлическая частица обычно имеет хорошо ограниченную форму, а ее диаметр превышает диаметр углеродной нити. Данные, полученные методом электронной микродифракции (ЭМД), свидетельствуют, что наиболее развитой является грань (111) ГЦК-решетки металла. Она перпендикулярна направлению роста нити и контактирует с плоскостями (002) графита. Боковые грани (100) сплава свободны, они не имеют контакта с углеродом и являются центрами разложения метана. Форма, представленная на рис. 4,а, соответствует начальной стадии роста нитевидного углерода на частицах сплава Ni–Cu.

Углерод может образовываться одновременно на двух противоположных гранях (111) уплотненной частицы сплава, при этом возможно появление углеродных нитей в форме колец, содержащих внутри частицу металла. Иногда углерод выделяется одновременно на трех гранях (111) никельмед-



Рис. 5. Микрофотография, полученная методом электронной спектроскопии высокого разрешения (ЭМВР), углеродной нити, образовавшейся на металлическом железе в среде бензола, разбавленного аргоном в мольном отношении C₆H₆:Ar = 1:15, при температуре 923 K.⁷⁷

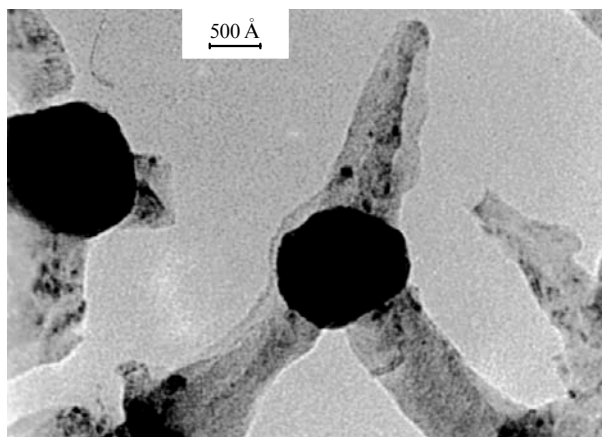


Рис. 6. Микрофотография, иллюстрирующая рост нитевидного углерода из частицы сплава Ni–Cu в трех направлениях.⁶³

ного сплава, и рост нитей начинается в трех направлениях (рис. 6). По данным ЭМД структура таких нитей сформирована слоями графита (002), расположенными перпендикулярно направлению роста нити.^{63, 79, 133}

Как известно, размеры и форма граней, определяющих равновесный габитус кристаллов, связаны с поверхностной энергией этих граней. Различие габитусов каталитически активных частиц в никелевых и никельмедных катализаторах объясняется разной степенью близости параметров гексагональных решеток никеля и никельмедных сплавов к параметру решетки графита. Связь углерода с частицей никельмедного сплава по грани (111) более прочна, следовательно, поверхностная энергия в этом случае меньше, чем на никелевой частице, и размер грани (111) увеличивается.

После зауглероживания метаном в течение 2 мин при 873 К частицы сплава теряют четко выраженную огранку.⁶³

Увеличение времени зауглероживания до 5 мин вызывает изменение структуры металлических частиц. Она становится микроблочной, размер блоков составляет 50–200 Å. Дефектность поверхности сплава ухудшает упорядоченность образующихся слоев графита, и в некоторых местах нить расслаивается (рис. 7). Это способствует образованию пучков нитей, растущих из одной частицы. Очень часто возникают тонкие боковые ветви, отходящие от основного пучка либо от блочной поликристаллической частицы металла. На концах тонких нитей-ответвлений также находятся металлические частицы.^{63, 79}

Образующиеся после разложения CH_4 на катализаторе Ni–Cu/MgO в течение 3 ч при 873 К углеродные отложения представляют собой пористую массу, которая состоит из нитей, сложным образом переплетенных между собой. Наряду с крупными нитевидными образованиями появляется множество тонких нитей диаметром 50–100 Å. Учитывая это, можно сделать вывод, что крупные частицы сплава распадаются на отдельные блоки, которые катализируют рост тонких нитей.

Таким образом, одной из стадий образования углеродных отложений является диффузия атомов углерода в металлической частице, обусловленная различной концентрацией этих атомов вблизи тех граней, где происходит разложение углеводорода и где конденсируется графит. Направленная диффузия атомов углерода при повышенных температурах приводит к перемещению атомов матрицы (Cu и Ni). Этот эффект выражен тем сильнее, чем выше способность компонентов к образованию химической связи с углеродом. Расслоение и фрагментацию исходного монокристалла сплава в процессе роста углеродной нити можно объяснить объемной диффузией атомов. Вследствие этого по мере накопления



Рис. 7. Морфология углерода, образующегося из метана на блочной частице сплава Ni–Cu после 5 мин реакции при температуре 873 К.

углерода морфологическая структура углеродной массы начинает напоминать ветвистое дерево.⁶³

7. Причины дезактивации каталитической частицы в процессе роста углеродной нити

В работах^{5, 136} рассмотрено явление дезактивации катализаторов в процессе их зауглероживания углеводородами. Дезактивация вызывается разрушением и измельчением катализаторов, выносом из них отдельных компонентов и механическим захватом отдельных микрочастиц растущими углеродными нитями. Это явление было названо углеродной эрозией.

Электронно-микроскопическое исследование углеродных нитей, прекративших свой рост, показало, что лобовая сторона никелевых частиц покрыта пленкой углерода. Обработка таких нитей водородом или кислородом восстанавливает их активность и способность к продолжению роста.²⁷

По нашему мнению, прекращение роста нитевидного углерода объясняется особенностями самого этого процесса. Как указывалось выше, диффузия атомов углерода в частице никеля обусловлена наличием градиента концентрации. Концентрация углерода на гранях (100) и (110) передней стороны кристалла превышает его равновесную концентрацию на границе раздела фаз никель–графит. Пересыщение раствора углерода в металле является движущей силой структурных превращений на поверхности никеля. Чем выше пересыщение, тем быстрее происходит дезактивация.

В работе¹³⁷ рассмотрена поверхностная самодиффузия атомов металла на грани (110) монокристалла никеля, вызванная протеканием каталитической реакции гидрирования CO с образованием метана. На эту грань через каждые 7 мкм были нанесены синусоидальные бороздки глубиной 1 мкм. После проведения каталитической реакции гидрирования CO в течение 6 ч форма профиля сечения существенно изменялась. Фасетирование с вершины гребня бороздки распространялось вниз, в «долины». С учетом этого можно предположить, что атомы никеля перемещаются из «долин» в направлении пиков гребней и одновременно создается огранка. С течением времени высота гребней увеличивается. Есть основания полагать, что в процессе отложения углерода происходит реконструкция поверхности лобовой стороны металлической частицы, на которой появляются ступеньки, отвечающие граням (111). Таким образом, возникают условия для образования новых зародышей графита на лобовой стороне кристалла никеля. Поэтому с течением времени

лобовая сторона никелевого кристалла зарастает тонкой пленкой углерода несмотря на отток атомов углерода вглубь кристалла. Таков первый механизм дезактивации металлических частиц, катализирующих рост углеродных нитей.

Одним из проявлений углеродной эрозии является разрушение металлических частиц, инициирующих рост углеродных нитей, с образованием все более мелких фрагментов, которые могут полностью «зарастить» углеродом и оказаться изолированными. Наглядным примером может служить описанный выше рост нитевидного углерода на частицах сплава Ni–Cu в катализаторе Ni–Cu/MgO. Образующиеся первоначально нити диаметром 500–1000 Å со временем разветвляются. Это вызвано тем, что диффузионный поток атомов углерода в объеме частиц сплава способствует их фрагментации и дроблению на субкристаллы, причем часть никеля выносятся углеродом. По мере фрагментации исходной частицы углерод начинает отлагаться не только на основных нитях, но и на поверхностях контакта между отдельными субкристаллами. Вследствие этого исходные частицы все более раздробляются, и каждая из новых, более мелких частиц становится центром роста новых нитей меньшего диаметра. Постепенное затухание процесса выделения углерода объясняется тем, что частицы металла некоторого минимального размера оказываются покрытыми оболочкой графита и выключаются из процесса.

8. Влияние температуры зауглероживания на закономерности роста углеродных нитей при разложении метана на никелевых и никельмедных катализаторах

Повышение температуры реакции влияет на особенности роста нитевидного углерода как на никелевых, так и на никельмедных катализаторах. На рис. 8 представлены кинетические кривые образования углерода из метана при разных температурах на катализаторе Ni–Cu/MgO (аналогичные кинетические кривые получены и для катализатора Ni/MgO).¹²² С повышением температуры скорость образования углерода увеличивается. Однако при 973 К более высокая скорость сохраняется лишь в течение нескольких минут, после чего она резко падает. На рис. 9 представлена электронно-микроскопическая фотография нитевидного углерода, полученного из метана при температуре 1023 К на катализаторе Ni/Al₂O₃. Видно, что частица никеля как бы растягивается по длине нити. В итоге канал внутри углеродной нити заполняется металлическим никелем. Аналогичную морфологию имеет и нитевидный углерод, полученный из метана на катализаторе Ni–Cu/MgO при температуре 973 К. Возникает вопрос, что является причиной образования внутренней полости в графитовой нити и какие силы «растаскивают» металлическую частицу по этой полости?

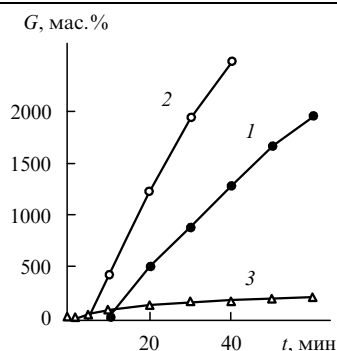


Рис. 8. Кинетические кривые образования углерода из метана на катализаторе Ni–Cu/MgO при 823 (1), 873 (2), 973 К (3). G — привес углерода.



Рис. 9. Микрофотография нитевидного углерода, образовавшегося из метана на катализаторе Ni/Al₂O₃ при температуре 1023 К.

Второй механизм дезактивации частиц металла, катализирующих рост углеродных нитей, состоит в следующем. Повышение температуры и увеличение скорости роста нитевидного углерода приводят к повышению вязкой текучести металлической частицы, вследствие этого облегчается скольжение формируемых плоскостей графита по поверхности металла¹²² и интенсифицируется вынос атомов никеля в направлении диффузионного потока атомов углерода, т.е. в «хвостовую» часть металлической частицы. В результате частица вытягивается, а угол α (рис. 10, a) значительно уменьшается; каталитическая частица трансформируется (рис. 10, b). В пределе частица так вытягивается, что приобретает вид иглы (рис. 11). Так как грани (111) становятся при этом практически параллельными, то выделяющийся на них графит не выталкивает кристалл никеля вперед, а, по сути, только сжимает его с боков и еще больше вытягивает. Из-за большой длины никелевой иглы накопление углерода и пересыщение им хвостовой части происходит медленно. После достижения критического пересыщения хвостовой части кристалла никеля начинается быстрая конденсация атомов углерода с образованием слоев графита, которые создают углеродные перемиčky внутри нити. Это, в свою очередь, приводит к тому, что металлическая игла продвигается вперед неравномерно, импульсами. В результате появляются периодические углеродные перемиčky, которые видны на рис. 11.

Однако ситуация значительно меняется, если зауглероживание проводится при 973 К в среде метана, разбавленного водородом в мольном отношении CH₄: H₂ = 1 : 1. Морфология нитевидного углерода, образовавшегося как на Ni/Al₂O₃,

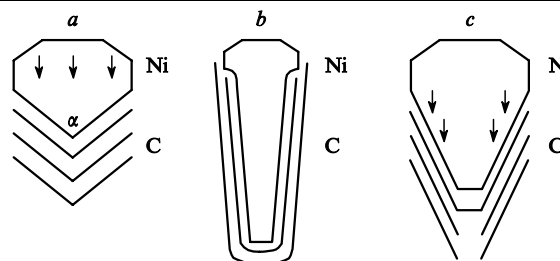


Рис. 10. Трансформация каталитических частиц при повышении температуры реакции. Пояснения см. в тексте.



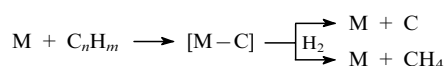
Рис. 11. Микрофотография нитевидного углерода, образовавшегося из метана на катализаторе Ni – Cu/Al₂O₃ при температуре 973 К.

так и на Ni – Cu/MgO, становится другой. Внутри углеродной нити появляется пустой канал (рис. 10,с).

Мы уже обращали внимание на то, что с ростом интенсивности процесса увеличивается вероятность перестройки металлической частицы вплоть до исчезновения одних и развития других граней. В данном случае, при добавлении к метану водорода, становится возможным метанирование атомов углерода на лобовой стороне. Иными словами, идет реакция, обратная разложению метана, концентрация углерода на лобовой стороне понижается, и весь процесс замедляется. Логично предположить, что в этой лабильной системе имеет место реконструкция структуры, представленной на рис. 10,а, в структуру, представленную на рис. 10,б. На тыльной стороне в боковом отростке образуется менее активная грань (100), окруженная более активными гранями (111).^{111,113} Углерод отлагается предпочтительно в местах, отмеченных стрелками на рис. 10,с, и этим определяется скорость движения всей частицы. Таким образом, причиной возникновения вдоль оси нити пустой полости, диаметр которой соизмерим с размерами «пассивной» плоскости (100) на тыльной стороне частицы, является вытягивание каталитической частицы. В работе²⁷ образование пустого канала объясняли замедленным подводом атомов углерода из-за увеличения пути его диффузии. Однако это является уже следствием вытягивания каталитической частицы. Графитовые слои, медленно возникающие на этой грани, периодически отслаиваются, образуя перегородки в пустой полости. При более быстром подводе атомов углерода пустой канал должен был бы заполняться углеродом.

9. Влияние водорода на образование углеродных нитей

Зная общие закономерности и специфические особенности механизма карбидного цикла, можно предсказать, как будет влиять водород на отложение углерода. Водород способен гидрировать карбиды металлов (М) с образованием легких углеводородов, в основном метана:



Благодаря этому свойству он влияет и на образование углерода, причем в случае никеля такое влияние гораздо сильнее, чем в случае кобальта или железа.

При разбавлении бута-1,3-диена одним только аргоном зауглероживание никеля в начале реакции идет быстро, а затем скорость отложения углерода резко падает (рис. 12). Добавление водорода снижает начальную скорость образования углерода, и чем выше парциальное давление водорода в реакционной смеси, тем это снижение больше. При

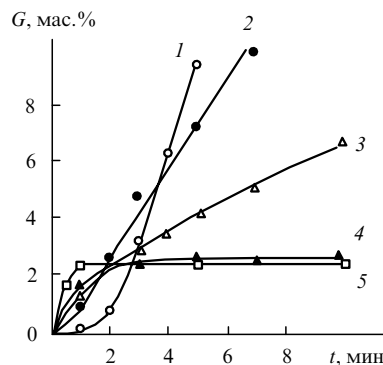


Рис. 12. Влияние водорода на зауглероживание никеля бута-1,3-диеном при 698 К.¹³⁸ Парциальное давление водорода, кПа: 1 — 26.2, 2 — 17.5, 3 — 8.8, 4 — 3.5, 5 — 0.

парциальном давлении водорода (p_{H_2}) 17.5 кПа скорость постоянна и не зависит от содержания углерода на катализаторе. При более высоких давлениях появляется индукционный период, длительность которого увеличивается по мере роста p_{H_2} . Если разбавить углеводород водородом в 300 раз, индукционный период станет настолько продолжительным, что углерод вообще не будет образовываться в течение 2 ч.¹³⁸

Электронно-микроскопическое исследование¹²³ показало, что образующиеся при разбавлении углеводорода аргоном, а также водородом до $p_{H_2} = 17.5$ кПа углеродные отложения представляют собой преимущественно пленку, которая экранирует поверхность никеля. При более высоком давлении водорода углерод формируется в виде нитей, которые не блокируют поверхность.

Если зауглероживание происходит в среде чистого или разбавленного аргоном углеводорода, то создаются благоприятные условия для возникновения зародышей фазы графита, так как в этом случае атомы углерода не успевают уйти от мест распада углеводорода. При последующем росте зародышей эти атомы образуют равномерный слой, блокирующий поверхность никеля.

При частичной или полной замене инертного разбавителя водородом наряду с распадом углеводорода начинает протекать реакция гидрирования промежуточного карбидоподобного соединения. Одновременно становится возможным гидрирование углерода атомарным водородом, образующимся в результате диссоциации молекул H_2 на поверхности никеля. С увеличением парциального давления водорода скорость гидрирования возрастает. Это замедляет образование зародышей углеродной фазы на поверхности, доступной для водорода, и приводит к появлению индукционного периода. Энергия активации образования зародышей графита при отложении первых 1–2% углерода на никеле равна 170 кДж·моль⁻¹.

В углеводородно-водородной среде такие зародыши предпочтительно образуются на поверхности, доступ реагентов к которой затруднен, поскольку водород гидрирует как образующиеся атомы углерода, так и зародыши графита. За счет диффузии часть атомов углерода переносится к межблочным границам микрокристаллитов никеля, где на дефектах возникают новые зародыши графита.

Выделение углерода на межблочных границах кристаллитов никеля способствует их диспергированию и увеличению числа частиц металла, принимающих активное участие во взаимодействии с реакционной средой. По истечении индукционного периода и по мере накопления зародышей графита энергия активации образования углерода уменьшается и становится постоянной (140 кДж·моль⁻¹) после отложения 10% углерода. Лимитирующей стадией реакции зауглероживания становится перенос углерода к зародышам

фазы графита (диффузия атомов углерода в объеме металла). Значение $140 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ близко к справочному значению энергии активации диффузии атомов углерода в никеле.

Дробление поликристаллического никеля на частицы, покрытые углеродом с недоступной для газовой среды стороны, создает предпосылки для образования нитевидного углерода. При этом углерод самой растущей нити не гидрируется, так как водород практически не способен проникнуть к поверхности соприкосновения металлической частицы с углеродной фазой нити (с тыльной стороны), но имеет место постоянный приток атомов углерода. Лобовая (активная) часть металлической частицы, катализирующей рост углеродной нити, в силу изложенных причин не экранируется углеродом.

Таким образом, добавление водорода предотвращает отложение углерода в виде пленки и создает предпочтительные условия для образования углеродных нитей.

Интересное объяснение причин образования углеродных отложений различных морфологических типов приведено в работе¹³⁹. Полагают, что в присутствии водорода углерод может накапливаться в виде открытых форм, например углеродных нитей, на внешнюю поверхность которых выходят торцевые грани графита с ненасыщенными связями, и водород насыщает эти связи. В отсутствие водорода углерод должен отлагаться преимущественно с образованием таких форм, как нанотрубки или углеродные пленки, у которых нет ненасыщенных связей на торцевых гранях. Так, главными продуктами разложения чистого СО на высокодисперсных частицах никеля являются углеродные пленки и нанотрубки, а при разбавлении СО водородом образуются углеродные нити с коаксиально-коническим расположением плоскостей графита в теле нити. Утверждают, что от концентрации водорода в реакционной смеси зависит угол наклона конусов графита. Однако, по нашему мнению, авторы работы¹³⁹ придают слишком большое значение компенсации энергии свободных валентностей торцевых граней за счет образования связей С—Н. Непонятно, почему с атомами углерода не может взаимодействовать CO_2 , компенсируя тем самым энергию свободных валентностей. Кроме того, не учитывается, что соседние слои графита, выходящие на внешнюю поверхность нитей, способны взаимодействовать между собой, замыкая таким образом свободные валентности.¹⁴⁰ Возвращаясь к роли водорода, отметим, что он оказывает влияние прежде всего на скорость роста нитевидного углерода, а это, как было показано выше, изменяет морфологию нитей.

10. Образование углеродных нитей при температурах выше 1273 К

Как известно, волокна, применяемые для получения углеродных композиционных материалов, изготавливают из вискозы или полиакрилонитрила, а также из нефтяного и каменноугольного пека. Однако эти материалы обладают одним существенным недостатком — высокой стоимостью. Поэтому перспектива замены их на волокна, получаемые каталитическими методами, представляется весьма заманчивой. В США, Японии и Китае разрабатывают способ получения углеродных волокон из газовой фазы методом VGCF (various-grown carbon fibres).^{141–145} Для этого применяют железосодержащие катализаторы, нанесенные на керамические носители, или раствор ферроцена в бензоле, впрыскиваемый в объем реактора. В качестве источника углерода используют бензол или метан, разбавленные водородом, а также газовые отходы производства кокса или конверторного производства стали ($\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2$). Полезный эффект оказывает введение в газовый поток реагентов небольших количеств серосодержащих газов (например, H_2S). Реакцию проводят при температурах 1273–1423 К. В начале процесса происходит каталитический рост первичных волокон, а затем

они утолщаются в результате отложения пироуглерода. Волокна, полученные методом VGCF, обладают следующими характеристиками: длина — несколько миллиметров, диаметр — 2–3 мкм, плотность — $\sim 2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Структурные исследования показали, что с помощью частиц железа при температурах выше 1173 К могут быть получены длинные и однородные по размеру нити, которые состоят из плотноупакованных цилиндрических базальных плоскостей графита и всегда имеют полую сердцевину.

В работе⁸¹ была предложена схема роста трубчатого нитевидного углерода, предполагающая диффузию малых углеродных кластеров по поверхности металлической частицы. Дальнейшее развитие эта модель получила в работе¹⁴⁶, которая представляет собой одно из наиболее подробных исследований строения нитевидного углерода, образующегося из бензол-водородной смеси при температуре 1373 К. Продуктами реакции были трубчатые нити цилиндрической формы, внутри которых имелся полый канал. Диаметр канала изменялся в интервале от 20 до 500 Å и не всегда оставался постоянным по длине нити. В сечении нити имели «древкообразную» структуру: слои графита, по-видимому, образовывали концентрические кольца. В сердцевине нити структура графита была более упорядоченной, чем в наружных слоях. На основе полученных результатов авторы постулировали двухступенчатый механизм образования нитевидного углерода. На первой стадии образуется сердцевина нити, которая состоит из длинных, параллельных углеродных слоев, закрученных вокруг полого центрального канала. На второй стадии происходит утолщение нитевидного углерода за счет пиролитических отложений. Концы нитей содержат частицы катализатора. Межплоскостные расстояния, измеренные методом электронной микродифракции, позволяют предположить, что каталитические частицы представляют собой или карбид железа Fe_3C , или $\alpha\text{-Fe}$. Однако никаких окончательных выводов сделано не было.

В работе¹⁴⁷ предпринята попытка найти причину трубчатого строения углеродных нитей. Поскольку базальная грань обладает более низкой удельной поверхностной энергией, чем торцевые грани, свободная энергия растущей нити должна быть минимальной, когда нить состоит из искривленных базальных плоскостей, образующих цилиндры. Однако с уменьшением диаметра цилиндров степень искривления плоскостей увеличивается и, естественно, растет энергия, необходимая для такого искривления. Из термодинамических соображений следует, что формирование полой сердцевины энергетически выгоднее, чем осаждение углерода в виде сильно деформированных цилиндрических плоскостей малого диаметра. Предложенная модель позволила точно предсказать минимальный внутренний диаметр углеродной нити и теоретически обосновать трубчатое строение нитевидного углерода.

Деактивация катализаторов при высоких температурах связана с блокировкой поверхности каталитической частицы, однако имеются разные предположения о механизме этого явления. Авторы работ^{93, 147, 148} полагают, что дезактивация обусловлена адсорбцией на лобовой стороне металлической частицы высококонденсированных продуктов пиролиза, образующихся в газовой фазе и являющихся предшественниками частиц сажи. Уравнение, полученное на основе этой гипотезы, удовлетворительно описывает гистограмму распределения нитей по длине, образующихся при разложении метана на $\gamma\text{-Fe}$ при 1320 К. По данным работы¹²⁸, катализатор активен в жидком состоянии, и уже небольшое изменение поверхностного состава вызывает его переход в менее активную неплавкую форму, которая легко блокируется углеродом.

11. Рост углеродных нитей под действием каталитических частиц, находящихся внутри нити

Имеются данные о том, что при диспропорционировании СО над сплавами Fe/Ni и Fe/Co образуются так называемые биниты.¹¹⁰ Установлено,^{111,112} что рост бинитов катализируют биконические микрокристаллы. По своей структуре каждый из биконусов аналогичен «простому конусу», который инициирует рост классических нитей. Установлено, что направления [100] кристалла сплава с ОЦК-решеткой и [110] сплава с ГЦК-решеткой параллельны оси нити. В сплавах с ГЦК-решеткой часто наблюдалось двойникование биконических кристаллов. Никакого простого механизма для объяснения роста этих необычных нитей не предложено.

12. Закономерности и механизм роста спиральных форм углеродных нитей

Спиральные нити или биниты впервые были описаны в работе³⁷. Они образовывались на сплаве Fe/Sn из ацетилена при температурах выше 1073 К. Одна каталитическая частица сплава инициирует рост одновременно двух нитей в противоположных направлениях. Обе эти «штопорообразные» нити растут примерно с одинаковой скоростью, и в ходе процесса в каждой из них симметрично воспроизводятся одинаковые фрагменты.

Образование необычных спиральных форм нитевидного углерода наблюдалось также при зауглероживании катализатора Ni–Cu/MgO, которое осуществляли в среде бута-1,3-диена, разбавленного аргонem и водородом в мольном отношении $C_4H_6 : Ar : H_2 = 2 : 40 : 75$, при температуре 723 К.¹⁴⁹ Согласно рентгенографическим данным после восстановления водородом в катализаторе преобладает сплав Ni–Cu кубической структуры и имеется фаза MgO.

На электронной микрофотографии зеркально симметричных углеродных нитей (рис. 13) видно, что нити закручены в спирали и выходят из одной частицы металла. Такие нити имеют толщину от 300 до 1000 Å, а их длина достигает 1 мкм. Полученные методом ЭМВР микрофотографии металлических частиц, на которых происходит рост углерода, свидетельствуют (рис. 14), что они обладают почти симметричной овальной формой с плоскостью симметрии в средней части и представляют собой многократные двой-

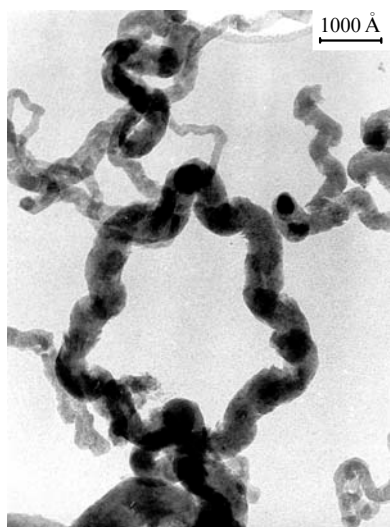


Рис. 13. Микрофотография зеркально-симметричных углеродных нитей, растущих из одной частицы сплава Ni–Cu. За счет повышения содержания углерода на катализаторе Ni–Cu/MgO его масса увеличилась в 28 раз (это также относится к рис. 14, 15).

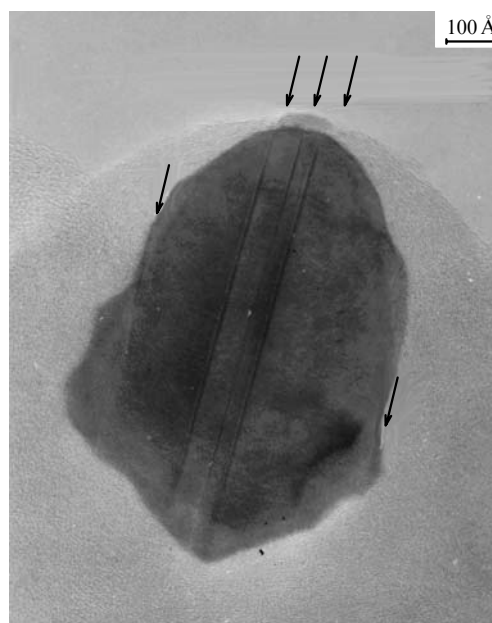


Рис. 14. Микрофотография, полученная методом ЭМВР, овальной частицы сплава Ni–Cu. Стрелками отмечены положения границ двойникования.

ники. На лобовом участке поверхности посередине овальной частицы металла находятся микрочастицы толщиной 10–15 и шириной 30–50 Å. Эти микрочастицы имеют структуру гексагонального никеля, и именно на них реализуется «химический» этап механизма карбидного цикла.

В кристаллических частицах сплава Ni–Cu имеется серия плоскостей двойникования (111), параллельных плоскости зеркальной симметрии. Плоскости двойникования разделяют блоки двойников с ГЦК-структурой. В каждом из блоков двойников межплоскостные расстояния составляют: $d_{111} = 2.03$ и $d_{002} = 1.7$ Å. На микрофотографии, полученной методом ЭМВР, легко заметить, что плоскости двойникования группируются под частицей микрофазы на лобовой стороне кристалла (рис. 15), в остальных местах они встречаются реже. В катализаторах, отложение углерода на которых достигает 2000–5000%, ширина блоков двойников в металле обычно превышает 20 Å.

В начале реакции частота появления двойников в металле гораздо выше, чем в конце. На микрофотографии катализа-

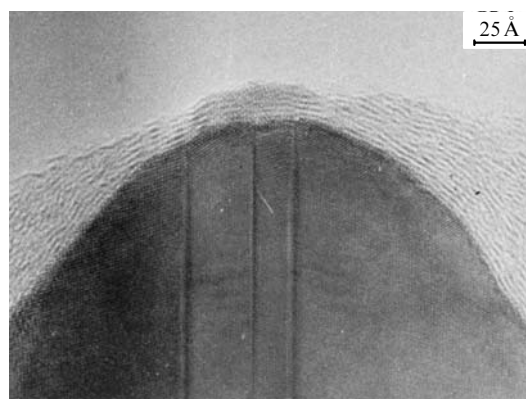


Рис. 15. Микрофотография, полученная методом ЭМВР, катализатора Ni–Cu/MgO.

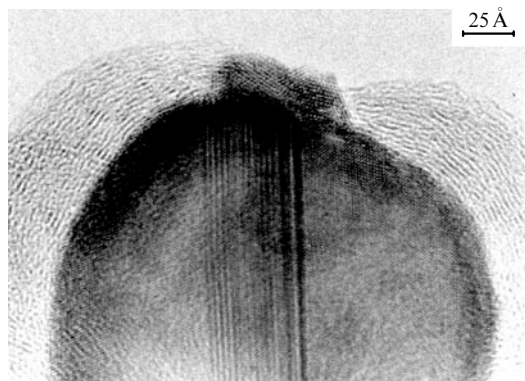


Рис. 16. Микрофотография катализатора Ni–Cu/MgO, содержащего 75 мас.% углерода. В средней части частицы сплава Ni–Cu видны границы двойникования, следующие через каждые 4 Å. Последовательность плотноупакованных слоев соответствует чередованию гексагональных и кубических структур сплава.

тора Ni–Cu/MgO, подвергавшегося зауглероживанию в течение 10 мин (рис. 16), видны границы двойникования с периодом ~ 4 Å. На этом расстоянии укладываются лишь три плотно упакованных слоя атомов ГЦК-решетки металла с межплоскостным расстоянием $d_{111} = 2.03$ Å.

Гексагональный карбид никеля Ni_3C (см.¹⁵⁰) и металлический никель¹⁵¹ имеют практически одинаковые кристаллические решетки (гексагональная плотнейшая упаковка). В карбиде атомы углерода занимают 1/3 часть октаэдрических пустот в упаковке атомов металла.

Согласно предложенному в работе¹⁴⁹ механизму образования симметричных углеродных нитей, в индукционном периоде роста нитевидного углерода при разложении бута-1,3-диена образуется частица метастабильной при температуре реакции (723 К) микрофазы карбида Ni_3C , а сам сплав Ni–Cu пересыщается углеродом. Когда достигается критическое пересыщение и на каком-то участке поверхности сплава образуется кристаллический зародыш графита, происходит быстрый «сброс» на него атомов углерода. Зародыши фазы графита предпочтительно образуются на грани (111) сплава Ni–Cu, поскольку симметрия и межатомные расстояния в плоских сетках (002) графита и (111) сплава, обращенных в сторону графитовых нитей, совпадают.

Благодаря большому пересыщению углеродом лобовой зоны металлической частицы возникает интенсивный диффузионный поток углерода к местам его кристаллизации в виде фазы графита. Быстрая диффузия атомов углерода приводит к усиленному генерированию дефектов в металле. Металл, оставаясь твердым, переходит в вязкотекучее состояние. В результате частица сплава Ni–Cu приобретает наиболее выгодную с энергетической точки зрения сферическую форму. Однако диффузионные потоки атомов углерода вызывают перемещение также и атомов металла, и сферическая частица несколько вытягивается (рис. 17). Возникает режим самоорганизации симметричной формы металлических частиц. В итоге частицы металла принимают симметричную овальную форму с плоскостью симметрии в средней части. При этом каждая из симметричных половин ориентирована так, что направления [111] сплава совпадают с направлениями роста углеродных нитей.

Частица микрофазы гексагонального карбида Ni_3C , находящаяся на лобовой стороне, является зародышем роста гексагональной структуры, пронизывающей каталитическую частицу сплава Ni–Cu. В условиях реакции каталитическая частица состоит из чередующихся слоев кубического и гексагонального сплавов Ni–Cu. Прохождение атомов углерода через прослойку гексагонального

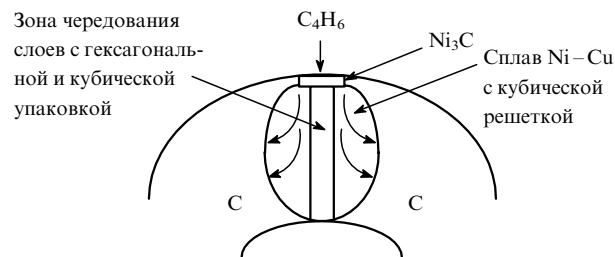


Рис. 17. Механизм роста спиральной углеродной нити, полученной из бута-1,3-диена на кристаллах Ni–Cu.

металла можно представить как следующие непрерывно одна за другой стадии образования и распада карбида. Однако насыщение гексагональных прослоек углеродом по мере их удаления от микрофазы гексагонального карбида Ni_3C должно уменьшаться. Следовательно, слои гексагонального металла во время реакции скорее всего включают нестехиометрический карбид переменного состава.

Во время реакции плоскости двойникования перемещаются из центральной зоны сплава Ni–Cu к периферии кристалла. Движущей силой перемещения межблочных границ и, соответственно, перестройки структуры является диффузия атомов углерода, а также то, что сплав с гексагональной структурой менее устойчив, чем сплав с кубической структурой.

Благодаря интенсивному направленному потоку атомов углерода из центральной части кристалла к периферии (см. рис. 17), в слоях, прилегающих к плоскостям двойникования, возникают дефекты, которые вызывают перестройку слоев. Иными словами, плоскость двойникования начинает перемещаться в направлении движения атомов углерода к месту кристаллизации углерода в фазу графита. Таким образом, гексагональные плоские включения, представляющие собой нестехиометрический карбид переменного состава, «разбегаются» из середины овальных металл-углеродных частиц. Вывод этих прослоек из центральной зоны, вероятно, восполняется повторным генерированием их микрочастицей на поверхности большой овальной частицы, так что процесс является непрерывным.

Графитовые нити растут симметрично и практически на всей поверхности частицы сплава Ni–Cu. Путь диффузии атомов углерода от места их вхождения в частицу сплава через микрофазу карбида никеля до различных участков роста фазы графита неодинаков (см. рис. 17). Вследствие этого скорость роста фазы графита также становится неодинаковой и происходит закручивание нитей в сторону, противоположную месту нахождения карбидной микрочастицы.

IV. Заключение

Изложенные выше наблюдения и выводы помогают понять, какие факторы влияют на процесс формирования углеродных нитей и обуславливают их свойства. К таким свойствам прежде всего относятся пространственный порядок построения базальных плоскостей графита в нитях, диаметр и длина нитей, наличие или отсутствие внутренней пустой полости вдоль оси нитей, их морфология, наличие и степень рассеяния металлических и других минеральных компонентов в графитовой структуре нитей и т.п. От этих характеристик зависят адсорбционные, каталитические, химические, магнитные, механические и многие другие свойства нитей.

Отметим, что методы управления процессом синтеза рассматриваемых углеродных материалов пока только начинают развиваться. Поэтому мы лишь кратко и в общих чертах коснемся этого вопроса.

Наиболее существенное влияние на свойства нитевидного углеродного материала оказывает пространственное распо-

ложение базальных плоскостей графита. От расположения слоев графита в нити зависят такие свойства углеродного материала, как механическая прочность, адсорбционная емкость, хемосорбционные и каталитические характеристики, интеркаляционная способность и др.

Как уже упоминалось, в зависимости от свойств катализирующей металлической частицы (головки) и условий проведения процесса могут быть синтезированы графитовые нити трех основных «базовых» структурных типов: с коаксиально-цилиндрической, коаксиально-конической и слоистой структурой (см. рис. 2). Интересующие нас свойства металлических частиц можно регулировать, варьируя способ их приготовления и добавляя другие металлы.

Диаметр нити определяется размером металлической частицы и мало отличается от него. Длина нити зависит от времени ее роста, которое, в свою очередь, определяется тем, насколько долго металлическая частица способна эффективно выполнять роль центра роста нити, не подвергаясь дезактивации и не распадаясь на субкристаллы.

Режим процесса существенно влияет на свойства углеродного материала не только напрямую, но и опосредованно, через дезактивацию частиц металла-катализатора. Снижение температуры процесса, разбавление углеводорода водородом, применение менее коксогенного углеводорода позволят увеличить выход углеродных образований на единицу массы металла и добиться более совершенного строения графитовой структуры. Однако скорость образования углерода при этом, естественно, снижается.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 99-03-32420, 00-03-32431 и Грант для ведущих научных школ Российской Федерации № 00-15-97440).

Литература

1. Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **28**, 157 (1987)
2. Г.Сторч, Н.Голаубик, Р.Андерсон. *Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1954
3. Ю.Б.Каган, А.Н.Башкиров, С.В.Камзолкина, А.Я.Розовский. *Журн. физ. химии*, **23**, (12) 2706 (1959)
4. Р.А.Буянов, В.В.Чесноков, А.Д.Афанасьев, В.С.Бабенко. *Кинетика и катализ*, **18**, 1021 (1977)
5. Р.А.Буянов. *Закоксование катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1983
6. В.В.Чесноков. Дис. канд. хим. наук. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1982
7. А.Я.Розовский. *Катализатор и реакционная среда*. Наука, Москва, 1988
8. В.В.Чесноков, Р.А.Буянов, А.Д.Афанасьев. *Кинетика и катализ*, **20**, 477 (1979)
9. Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **21**, 237 (1980)
10. Р.А.Буянов, М.А.Танатаров. В кн. *Научные основы технологии катализаторов. Вып. 13*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1981. С. 67
11. Р.А.Буянов, М.А.Танатаров. В кн. *Сборник Всесоюзной школы по катализаторам. Лекции. Ч. 3*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1980. С. 4
12. В.В.Чесноков, Р.А.Буянов, А.Д.Афанасьев, Л.М.Плясова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (5), 82 (1980)
13. Р.А.Буянов, В.В.Чесноков, А.Д.Афанасьев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (4), 28 (1981)
14. Р.А.Буянов, В.В.Чесноков, А.Д.Афанасьев. *Кинетика и катализ*, **20**, 207 (1979)
15. В.В.Чесноков, Р.А.Буянов, А.Д.Афанасьев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (2), 60 (1982)
16. В.В.Чесноков, Р.А.Буянов, А.Д.Афанасьев, В.С.Бабенко. В кн. *Каталитическая конверсия углеводородов. Вып. 3*. Наукова думка, Киев, 1978, С. 38
17. V.V. Chesnokov, R.A. Buyanov. In *Proceedings of the Second Indo-Soviet Seminar on Catalysis*. Hyderabad, 1986. P. 22
18. В.В.Чесноков, Р.А.Буянов, А.Д.Афанасьев. *Кинетика и катализ*, **24**, 1251 (1983)
19. В.В.Чесноков, Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **28**, 403 (1987)
20. I.Stensgaard, L.Ruan, E.Laegsgaard, F.Besenbacher. *Surf. Sci.*, **337**, 190 (1995)
21. W.Huber, M.Weinelt, P.Zebisch, H.-P.Steinruck. *Surf. Sci.*, **253**, 72 (1991)
22. D.R.Huntley, S.L.Jordan, F.A.Grimm. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1409 (1992)
23. Ю.Д.Третьяков. *Твердофазные реакции*. Химия, Москва, 1978
24. Е.В.Хамский. *Кристаллизация из растворов*. Наука, Ленинград, 1967
25. В.В.Чесноков. Дис. д-ра хим. наук. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1999
26. А.К.Дамаск, К.Д.Хоман. *Диффузия в металлах с объемно-центрированной решеткой*. Металлургия, Москва, 1969
27. R.T.K.Baker, P.S.Harris. In *Chemistry and Physics of Carbon. Vol. 14*. (Eds P.L.Walker Jr., P.A.Thrower). Marsel Dekker, New York, 1978. P. 83
28. Y. Miura, T.Uchijima, S.Makishima. *J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Soc.*, **71**, 86 (1968)
29. В.В.Веселов, П.С.Пилипенко. *Кинетика и катализ*, **11**, 1590 (1970)
30. П.С.Пилипенко, В.В.Веселов. *Порошковая металлургия*, **9**, 150 (1975)
31. В.В.Веселов. Дис. д-ра хим. наук. Ин-т физической химии им. Л.В.Писаржевского, АН УССР, Киев, 1975
32. В.В.Веселов, П.С.Пилипенко. В кн. *Каталитическая конверсия углеводородов. Вып. 2*. Наукова думка, Киев, 1975. С. 35
33. R.T.K.Baker, M.A.Barber, P.S.Harris, F.S.Feates, R.J.Waite. *J. Catal.*, **26**, 51 (1972)
34. C.A.Bernardo, L.S.Lobo. *J. Catal.*, **37**, 267 (1975)
35. R.T.K.Baker, P.S.Harris, R.B.Thomas, R.J.Waite. *J. Catal.*, **30**, 86 (1973)
36. R.T.K.Baker, R.J.Waite. *J. Catal.*, **37**, 101 (1975)
37. R.T.K.Baker, P.S.Harris, S.Terry. *Nature (London)*, **253**, 37 (1975)
38. R.T.K.Baker, G.R.Gadsby, R.B.Thomas, R.J.Waite. *Carbon*, **13**, 211 (1975)
39. R.T.K.Baker, P.S.Harris, H.J.Henderson, R.B.Thomas. *Carbon*, **13**, 17 (1975)
40. С.Д.Герцикен, И.Я.Дехтяр. *Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе*. Физматгиз, Москва, 1960
41. П.Л.Грузин, Ю.А.Поликанов, Т.Б.Федоров. *Физика металлов и металловедение*, **4**, 94 (1975)
42. В.Зайт. *Диффузия в металлах*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1958
43. Д.Д.Фаст. *Взаимодействие металлов с газами*. Металлургия, Москва, 1975
44. И.И.Ковенский. *Физика металлов и металловедение*, **16**, 613 (1963)
45. В.К.Х.Кроль, П.Делижюр, К.Миродатос. *Кинетика и катализ*, **37**, 698 (1996)
46. M.B.Lee, Q.Y.Yang, S.L.Tang, S.T.Ceyer. *J. Chem. Phys.*, **85**, 1693 (1986)
47. M.B.Lee, Q.Y.Yang, S.T.Ceyer. *J. Chem. Phys.*, **87**, 2724 (1987)
48. J.D.Beckerle, Q.Y.Yang, A.D.Johnson, S.T.Ceyer. *J. Chem. Phys.*, **86**, 7236 (1987)
49. S.T.Ceyer, J.D.Beckerle, M.B.Lee, S.L.Tang, Q.Y.Tang, M.A.Hines. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **5**, 501 (1987)
50. A.V.Hamza, R.J.Madix. *Surf. Sci.*, **179**, 25 (1987)
51. T.P.Beebe, D.W.Goodman, B.D.Kay, J.T.Yates Jr. *J. Chem. Phys.*, **87**, 2305 (1987)
52. A.G.Sault, D.W.Goodman. *J. Chem. Phys.*, **88**, 7232 (1988)
53. X. Jiang, D.W.Goodman. *Catal. Lett.*, **4**, 173 (1990)
54. I.Chorkendorff, I.Alstrup, S.Ullmann. *Surf. Sci.*, **227**, 291 (1990)
55. L.Hanley, Z.Xu, J.T.Yates. *Surf. Sci. Lett.*, **248**, L265 (1991)
56. F.C.Schouten, E.W.Kaleveld, G.A.Bootsma. *Surf. Sci.*, **63**, 460 (1977)
57. I.Alstrup, M.T.Tavares. *J. Catal.*, **135**, 155 (1992)
58. M.C.Demicheli, E.N.Pouzi, A.O.Ferretti, A.A.Yerman. *J. Chem. Eng.*, **46**, 129 (1991)
59. I.Alstrup, M.T.Tavares. *J. Catal.*, **139**, 524 (1993)

60. H.J.Grabke. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**, 409 (1965)
61. H.J.Grabke. *Metall. Trans.*, **1**, 2972 (1970)
62. J.-W.Snoeck, G.F.Froment, M.Fowles. *J. Catal.*, **169**, 250 (1997)
63. В.В.Чесноков, В.И.Зайковский, Р.А.Буянов, В.В.Молчанов, Л.М.Плясова. *Кинетика и катализ*, **35**, 146 (1994)
64. E.R.Guilliland, P.Harriott. *Ind. Chem. Eng.*, **46**, 10 (1954)
65. G.G.Kuvshinov, Yu.I.Mogilnykh, D.G.Kuvshinov. *Catal. Today*, **42**, 357 (1998)
66. П.С.Пилипенко, В.В.Веселов. В кн. *Каталитическая конверсия углеводородов. Вып. 3*. Наукова думка, Киев, 1978. С. 33
67. E.G.M.Kuijper, J.W.Jansen, A.J. van Dillen, J.W.Gent. *J. Catal.*, **72**, 75 (1981)
68. R.A.Campbell, J.S.Lenz, D.W.Goodman. *Catal. Lett.*, **17**, 39 (1993)
69. В.Б.Фенелонов. *Пористый углерод*. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1995
70. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
71. M.Jose-Vacaman, M.Miki-Yoshida, I.Rendon, J.G.Santiesteban. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 657 (1993)
72. P.E.Nolan, A.H.Cutler, D.C.Lynch. In *Engineering, Construction, and Operations in Space IV. Vol. 2*. (Eds R.G.Galloway, S.Lokaj). American Society of Civil Engineers, New York, 1994. P. 1199
73. P.Chen, H.-B. Zhang, G.-D.Lin, Q.Hong, K.R.Tsai. *Carbon*, **35**, 1495 (1997)
74. T.W.Ebbesen, P.M.Ajayan. *Nature (London)*, **358**, 220 (1992)
75. C.McKee. *Appl. Catal. A*, **98**, N2 (1993)
76. L.S.K.Pang, J.D.Saxby, S.P.Chattfield. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6941 (1993)
77. V.I.Zaikovskii, V.V.Chesnokov, R.A.Buyanov. *Appl. Catal.*, **38**, 41 (1988)
78. Р.А.Буянов, В.В.Чесноков. *Журн. прикл. химии*, **70**, 978 (1997)
79. Р.А.Буянов, В.В.Чесноков. *Химия в интересах устойчивого развития*, **3**, 177 (1995)
80. Н.А.Прокудина, В.В.Чесноков, Н.А.Зайцева, Л.М.Плясова, В.И.Зайковский, А.В.Головин, В.Ю.Гаврилов. *Сиб. хим. журн.*, (3), 122 (1991)
81. T.Baird, J.R.Fryer, B.Grant. *Carbon*, **12**, 591 (1974)
82. J.R.Rostrup-Nielsen. *Catalysis, Science and Technology. Vol. 5*. (Eds J.R.Anderson, M.Boudart). Springer-Verlag, Berlin, 1984. P. 1
83. F.J.Derbyshire, D.L.Trimm. *Carbon*, **13**, 189 (1975)
84. S.D.Robertson. *Carbon*, **8**, 365 (1970)
85. E.L.Evans, J.M.Thomas, P.A.Thrower, P.L.Walker. *Carbon*, **11**, 441 (1973)
86. C.W.Keep, R.T.K.Baker, J.A.France. *J. Catal.*, **47**, 232 (1977)
87. J.R.Rostrup-Nielsen. *J. Catal.*, **27**, 343 (1972)
88. T.Wada, H.Wada, J.F.Elliott, J.Chipman. *Metall. Trans.*, **2**, 2199 (1971)
89. R.T.K.Baker, J.J.Chludzinski Jr. *J. Catal.*, **64**, 464 (1980)
90. L.S.Lobo, D.L.Trimm. *J. Catal.*, **29**, 15 (1973)
91. J.L.Figueiredo, D.L.Trimm. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 611 (1978)
92. S.D.Robertson. *Nature (London)*, **221**, 1044 (1969)
93. G.G.Tibbetts, M.G.Devour, E.J.Rodda. *Carbon*, **25**, 367 (1987)
94. R.T.Yang, J.P.Chen. *J. Catal.*, **115**, 52 (1989)
95. R.T.Yang, K.L.Yang. *J. Catal.*, **90**, 194 (1984)
96. R.T.Yang, K.L.Yang. *J. Catal.*, **93**, 182 (1985)
97. J.R.Rostrup-Nielsen, D.L.Trimm. *J. Catal.*, **48**, 155 (1977)
98. M.Audier, M.Coulon, L.Bonnetain. *Carbon*, **21**, 93 (1983)
99. M.Audier, M.Coulon, L.Bonnetain. *Carbon*, **21**, 105 (1983)
100. M.Audier, M.Coulon, L.Bonnetain. *Carbon*, **21**, 99 (1983)
101. A.Sacco Jr., P.Thacker, T.N.Chang, A.T.S.Chiang. *J. Catal.*, **85**, 224 (1984)
102. A.Sacco Jr., P.Thacker. In *Proceedings of the 16th Biennial Conference on Carbon*. San Diego, CA, 1983. P. 525
103. P.K.DeBokx, A.J.H.M.Kock, E.Boellaard, W.Klop, J.W.Geus. *J. Catal.*, **96**, 454 (1985)
104. A.J.H.M.Kock, P.K.DeBokx, E.Boellaard, W.Klop, J.W.Geus. *J. Catal.*, **96**, 468 (1985)
105. E.Boellaard, P.K.DeBokx, A.J.H.M.Kock, J.W.Geus. *J. Catal.*, **96**, 481 (1985)
106. I.Alstrup. *J. Catal.*, **109**, 241 (1988)
107. E.C.Bianchini, C.R.F.Lund. *J. Catal.*, **117**, 455 (1989)
108. Г.Г.Кувшинов, С.Г.Заварухин, Ю.И.Могильных, Д.Г.Кувшинов. *Хим. пром-сть*, **5**, 48 (1998)
109. M.Audier, M.Coulon. *Carbon*, **23**, 317 (1985)
110. M.Audier, A.Oberlin, M.Oberlin, M.Coulon, L.Bonnetain. *Carbon*, **19**, 217 (1981)
111. M.Audier, A.Oberlin, M.Coulon. *J. Cryst. Growth*, **55**, 549 (1981)
112. M.Audier, A.Oberlin, M.Coulon. *J. Cryst. Growth*, **57**, 524 (1982)
113. M.Audier, M.Coulon, A.Oberlin. *Carbon*, **18**, 73 (1980)
114. M.Audier, J.P.Simon, P.Guyot. *Acta Metall.*, **34**, 1982 (1986)
115. M.Audier, P.Bowen, W.Jones. *J. Cryst. Growth*, **63**, 125 (1983)
116. L.Bonnetain, P.Gadelle, M.Auder. In *Carbon Fibers, Filaments and Composites. (NATO ASI, Ser. C, Math. Phys. Sci., Vol. 177)*. (Eds J.L.Figueiredo, C.A.Bernardo, R.T.K.Baker, K.J.Huttinger). Kluwer Academic, Dordrecht, 1990. P. 507
117. N.M.Rodriguez, A.Chambers, R.T.K.Baker. *Langmuir*, **11**, 3862 (1995)
118. F.C.Schouten, O.L.J.Gijzeman, G.A.Bootsma. *Surf. Sci.*, **87**, 1 (1979)
119. F.C.Schouten, O.L.J.Gijzeman, G.A.Bootsma. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**, 541 (1979)
120. G.A.Somorjai. *Surf. Sci.*, **242**, 481 (1991)
121. M.Eizenberg, J.M.Blakely. *Surf. Sci.*, **82**, 228 (1979)
122. Р.А.Буянов, В.В.Чесноков. *Химия в интересах устойчивого развития*, **5**, 619 (1997)
123. В.В.Чесноков, Р.А.Буянов, А.Д.Афанасьев. *Кинетика и катализ*, **25**, 1152 (1984)
124. L.B.Avdeeva, O.V.Goncharova, D.I.Kochubey, V.I.Zaikovskii, L.M.Plyasova, B.N.Novgorodov, Sh.K.Shaikhutdinov. *Appl. Catal. A*, **141**, 117 (1996)
125. V.N.Parmon. *Catal. Lett.*, **42**, 195 (1996)
126. R.S.Wagner, W.C.Ellis. *Trans. AIME*, **233**, 1053 (1965)
127. F.Benissad, P.Gadelle, M.Coulon, L.Bonnetain. *Carbon*, **26**, 425 (1988)
128. P.Gadelle. In *Carbon Fibers, Filaments and Composites. (NATO ASI, Ser. C, Math. Phys. Sci., Vol. 177)*. (Eds J.L.Figueiredo, C.A.Bernardo, R.T.K.Baker, K.J.Huttinger). Kluwer Academic, Dordrecht, 1990. P. 95
129. G.G.Tibbetts, E.J.Rodda. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **111**, 49 (1988)
130. G.G.Tibbetts, M.P.Balogh. In *The 23rd Biennial Conference on Carbon (Expanded Abstracts and Program. Vol. 2)*. Pennstate, Campus, 1997. P. 288
131. H.P.Boehm. *Carbon*, **11**, 583 (1973)
132. M.P.Manning, R.C.Reid. *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **16**, 358 (1977)
133. V.V.Chesnokov, V.I.Zaikovskii, R.A.Buyanov, V.V.Molchanov, L.M.Plyasova. *Catal. Today*, **24**, 265 (1995)
134. C.A.Bernardo, I.Alstrup, J.R.Rostrup-Nielsen. *J. Catal.*, **96**, 517 (1985)
135. P.C.M.van Stiphout, D.E.Stoble, F.Th.V.D.Scheur, J.W.Geus. *Appl. Catal.*, **40**, 219 (1988)
136. Р.А.Буянов, А.Д.Афанасьев, В.В.Чесноков. *Кинетика и катализ*, **19**, 1072 (1978)
137. D.A.Wesner, F.P.Coenen, H.P.Bonzel. In *The Structure of Surfaces II. Vol. 11*. (Eds J.F. van der Veen, M.A. van Hove), Springer-Verlag, Berlin, 1988. P. 612
138. Р.А.Буянов, А.Д.Афанасьев, В.В.Чесноков, В.С.Бабенко. В кн. *Гетерогенный катализ. Ч. 1. (Тр. IV Международ. симп.)*. Болг. АН, Центр по химии, Варна, 1979. С. 355
139. P.E.Nolan, M.J.Schabel, D.C.Lynch, A.H.Cutler. *Carbon*, **33**, 79 (1995)
140. Sh.K.Shaikhutdinov, V.I.Zaikovskii, L.B.Avdeeva. *Appl. Catal. A*, **148**, 123 (1996)
141. G.G.Tibbetts. *J. Cryst. Growth*, **73**, 431 (1985)
142. M.Ishioka, T.Okada, K.Matsubara, M.Endo. *Carbon*, **30**, 859 (1992)
143. M.Ishioka, T.Okada, K.Matsubara, M.Endo. *Carbon*, **30**, 865 (1992)
144. M.Ishioka, T.Okada, K.Matsubara. *Carbon*, **30**, 975 (1992)
145. T.Kato, K.Haruta, K.Kusakabe, S.Morooka. *Carbon*, **30**, 989 (1992)
146. A.Oberlin, M.Endo, T.Kayama. *J. Cryst. Growth*, **32**, 335 (1976)
147. G.G.Tibbetts. *J. Cryst. Growth*, **66**, 632 (1984)

148. G.G.Tibbetts. In *Carbon Fibers, Filaments and Composites*. (NATO ASI, Ser. C, Math. Phys. Sci., Vol. 177). (Eds J.L.Figueiredo, C.A.Bernardo, R.T.K.Baker, K.J.Huttinger). Kluwer Academic, Dordrecht, 1990. P. 73
149. В.И.Зайковский, В.В.Чесноков, Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **40**, 612 (1999)
150. S.Nagakura. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**, 482 (1957)
151. G.Carturan, G.Cocco, S.Enzo, R.Gauzerla, M.Jenarda. *Mater. Lett.*, **7**, 47 (1988)

THE FORMATION OF CARBON FILAMENTS UPON DECOMPOSITION OF HYDROCARBONS CATALYSED BY IRON GROUP METALS AND THEIR ALLOYS

V.V.Chesnokov, R.A.Buyanov

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Acad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234-3766*

The structure of filamentous carbon formed upon catalytic decomposition of hydrocarbons on iron group metals and their alloys is considered. The regularities of the deposition of carbon on these metals are generalised. The carbide cycle mechanism of carbon formation is considered in detail. The growth models of some morphological modifications of filamentous carbon are discussed.

Bibliography — 151 references.

Received 28th February 2000