

УДК 541.395

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПИРОЛИЗЕ C_3H_8 И $Fe(CO)_5$

© 2006 г. Н. А. Иванова, А. А. Онищук, А. М. Бакланов

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

Поступила в редакцию 12.08.2005

Проведено экспериментальное исследование образования аэрозольных агрегатов при пиролизе смеси $Ar + C_3H_8 + Fe(CO)_5$ в проточном реакторе в диапазоне концентраций на входе в реактор $[C_3H_8]_i = (0-7.6) \cdot 10^{-3}$ и $[Fe(CO)_5]_i = (0-1.4) \cdot 10^{-4}$ при температуре от 440 до 1280 К. При пиролизе смеси $Ar + C_3H_8$ зарегистрировано образование одиночных сферических сажистых наночастиц, радиус и концентрация которых изменялись от 7 до 40 нм и от $4.3 \cdot 10^6$ до $3.2 \cdot 10^7$, соответственно, с увеличением температуры пиролиза от 1100 до 1300 К. В случае пиролиза смеси $Ar + Fe(CO)_5$ наблюдалось образование агрегатов Fe, морфология которых зависела от размера их первичных частиц. Компактные агрегаты Fe с фрактальной размерностью $D_f = 1.6-1.8$ ($T < 573$ К) состояли из первичных частиц размером менее 20 нм. Цепочечные агрегаты Fe с $D_f = 1.2$ ($700 < T < 1043$ К) были образованы первичными частицами размером 20 и более нанометров. Совместный пиролиз $Fe(CO)_5$ и C_3H_8 приводил к образованию зародышей углеродных нанотрубок внутри агрегатов Fe-C, рост которых являлся причиной разрыва агрегата на несколько частей, соединенных углеродными нанотрубками. Получена величина критической концентрации углерода в агрегате Fe-C, необходимая для образования зародыша нанотрубки при $T = 1173$ К она составила $\beta \approx 60$ ат. %. Проведена оценка скоростей нуклеации и роста углеродных нанотрубок. Величины скорости нуклеации нанотрубок были в диапазоне от $1.4 \cdot 10^{-3}$ до $3.5 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ при отношении $28 \leq [C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i \leq 700$, и скорости роста нанотрубок принимали значения от 70 до 152 нм/с при отношении $70 \leq [C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i \leq 700$. Обнаружена корреляция этих параметров с морфологией агрегатов, состоящих из углеродных нанотрубок и частиц Fe_3C . При отношении $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i < 80$ скорости нуклеации и роста нанотрубок увеличивались, при этом наблюдался переход от компактных агрегатов Fe_3C с $D_f = 1.7-1.4$ до очень вытянутых агрегатов с углеродными нанотрубками ($D_f = 1.0-0.8$). В диапазоне отношений $80 < [C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i < 700$ скорость нуклеации нанотрубок продолжала монотонно увеличиваться, в то время как скорость роста нанотрубок не изменялась, поэтому наблюдалось увеличение фрактальной размерности агрегатов от 1.0 до 1.2.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы пиролиза и горения углеводородов сопровождаются образованием сажистых аэрозольных частиц, которые зачастую являются потенциально опасными источниками загрязнения атмосферы [1]. Во многом токсичность таких аэрозолей определяется их морфологией [2]. Известно, что агрегаты сажи с разветвленной поверхностью сорбируют низколетучие органические соединения более эффективно, чем компактные [3]. Сажистые частицы (или агрегаты первичных частиц) размером ~0.1 мкм могут проникать и оставаться в альвеолярной области легких человека, вызывая локальные изменения, приводящие к мутагенному и канцерогенному эффекту [4]. Вероятность осаждения в легких зависит от морфологии частиц. Кроме того, эффективность выведения частиц из легких также зависит от морфологии агрегатов: компактные агрегаты имеют тенденцию дольше оставаться в них, в то время как цепочечные агрегаты распадаются под действием легочных поверхностно-активных веществ и, таким образом, выводятся из легких в

виде отдельных первичных частиц более эффективно, чем сравнительно большие компактные агрегаты [5].

Запрет на производство фреоновых пламягасителей (CF_3Br), принятый Монреальской конвенцией, вызвал необходимость поиска адекватной замены. Установлено, что металлсодержащие соединения являются гораздо более эффективными пламягасителями, чем фреоны. В частности, пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$ оказался одним из наиболее эффективных, превосходя CF_3Br на два порядка [6, 7]. Однако при наличии металлсодержащих соединений в исходной смеси в процессе горения, а также пиролиза углеводородов синтезируются углеродные волокна и нанотрубки, приводя к образованию аэрозольных агрегатов сложной формы. Эти агрегаты представляют собой металлические агрегаты в углеродной оболочке, соединенные длинными углеродными нановолокнами и нанотрубками [8–11]. В типичных условиях горения длина этих нановолокон может составлять десятки микрон. Таким образом, добавление металлсодержащих соединений в исход-

ную смесь приводит к кардинальному изменению морфологии аэрозольных частиц, образующихся при пиролизе и горении углеводородов, и, как следствие, к существенному изменению коэффициента диффузии, константы коагуляции и других аэрозольных параметров. Поэтому актуальной является задача исследования аэрозолеобразования при пиролизе и горении смеси углеводородов и металлсодержащих соединений (в частности, $\text{Fe}(\text{CO})_5$).

При исследовании пиролиза смеси углеводородов и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ важно детально понять механизм образования наночастиц железа (или оксида железа) при разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5$. К настоящему времени имеются работы, посвященные исследованию морфологии и размера аэрозольных агрегатов, образующихся при горении или пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$. В частности, взаимосвязь температуры и морфологии агрегатов железа исследовалась Байшером и Винкелем (1937) [12]. Они экспериментально наблюдали образование цепочечных агрегатов железа при температуре ниже точки Кюри и компактных – при температуре выше этой точки. Эти авторы предложили модель образования цепочечных агрегатов, которая учитывает магнитные взаимодействия первичных частиц. Позднее в ряде работ наблюдалось образование линейных и компактных агрегатов оксида железа (Fe_2O_3) при горении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [13], определялись их аэродинамический диаметр и диаметр подвижности [14–16]. Образование частиц оксида железа также изучалось при лазерном пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [17] и при распаде $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в проточном реакторе [18]. К сожалению, основная масса вышеприведенных работ посвящена образованию частиц оксида железа, и, таким образом, необходимы дальнейшие исследования механизма образования наночастиц железа при распаде $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Данная работа посвящена изучению морфологии аэрозольных частиц, образующихся при совместном пиролизе пропана и пентакарбонила железа. В частности, исследована зависимость размера и структуры аэрозольных агрегатов от состава исходной смеси и температуры пиролиза. Кроме того, исследовано образование агрегатов железа при пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ как составная часть общего процесса разложения смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Fe}(\text{CO})_5$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пиролиз проводился в горизонтальном проточном реакторе при атмосферном давлении. Реактор состоял из кварцевой трубки внутренним диаметром 30 мм и внешнего резистивного нагревателя. На вход реактора подавалась смесь $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Ar}$. Мольные доли пропана и пентакарбонила железа в исходной смеси изменялись в диапазоне от 0 до $7.6 \cdot 10^{-3}$ и от 0 до $1.4 \cdot 10^{-4}$, соответственно. Во всех экспериментах скорость

потока на входе в реактор была постоянной и составляла $8 \text{ см}^3/\text{с}$ при атмосферном давлении и комнатной температуре. Температура реактора изменялась от 440 до 1280 К, что соответствовало времени реакции $t = 22.7\text{--}6.1 \text{ с}$. На выходе из реактора регистрировались монооксид углерода и $\text{Fe}(\text{CO})_5$, а также аэрозольные частицы.

Концентрации CO и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на выходе из реактора анализировались с помощью ИК-спектрометра Bruker Vector 22. Морфология и размер агрегатов и углеродных нанотрубок анализировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-100SX и микроскопа высокого разрешения (ПЭМ ВР) JEM-2010. Отбор образцов для просвечивающей электронной микроскопии осуществлялся термофоретически. Аэрозольная концентрация и распределение по размерам на выходе из реактора при комнатной температуре определялись с помощью диффузионного аэрозольного спектрометра, созданного в ИХКГ СО РАН и позволяющего анализировать аэрозольную концентрацию в диапазоне $1\text{--}10^9 \text{ см}^{-3}$, а спектр размеров – в диапазоне 3–200 нм [19–21]. Определение фазового состава аэрозольных частиц проводилось методом рентгеноструктурного анализа с помощью спектрометра спектрометра URD-6 с $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучением. Для этого аэрозольные частицы предварительно отбирались на аэрозольный фильтр АФА-ХА.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Пиролиз смесей $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Ar}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Ar}$

Рисунок 1 показывает пример электронномикроскопических изображений наночастиц сажи, полученных при пиролизе смеси $\text{Ar} + \text{C}_3\text{H}_8$ и температуре реактора $T = 1280 \text{ К}$. Как видно, сажистые наночастицы представляют собой одиночные сферические частицы. На рис. 2 (круглые символы) представлена зависимость среднеарифметического радиуса наночастиц сажи (данные диффузионного аэрозольного спектрометра) от температуры реактора. Наблюдается монотонный рост радиуса наночастиц сажи от 7 до 40 нм с увеличением температуры реактора от 1100 до 1300 К. Для сравнения на рис. 2 квадратным символом приведена зависимость среднеарифметического радиуса сажистых наночастиц от температуры как результат обработки их ПЭМ-изображений. Как видно, при $T = 1280 \text{ К}$ среднеарифметические радиусы сажистых наночастиц, полученные разными методами, имеют близкие значения. Рисунок 3 показывает зависимость счетной концентрации сажистых наночастиц от температуры реактора. На рис. 4 приведен типичный спектр размеров сажистых наночастиц.

Морфология частиц железа, образованных при пиролизе смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Ar}$, принципиально от-

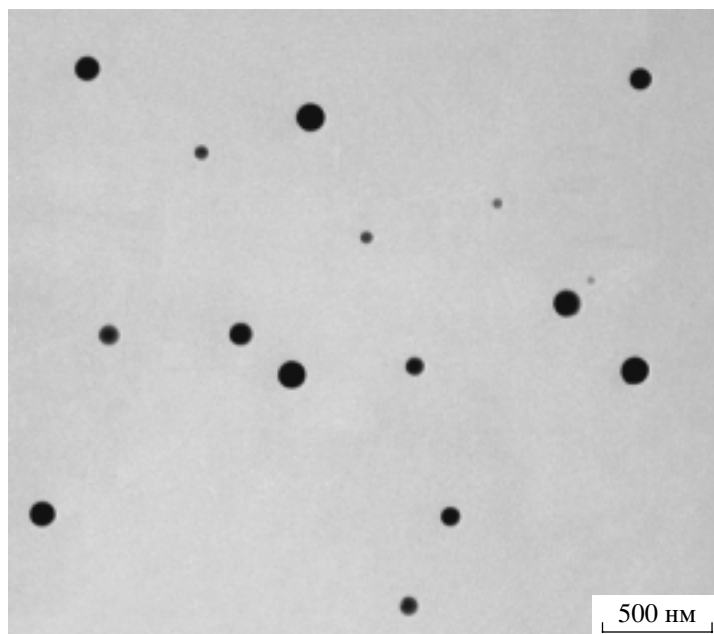


Рис. 1. Изображение наночастиц сажи, образующихся при пиролизе смеси $C_3H_8 + Ag$, Полученное с помощью ПЭМ. Мольная доля пропана на входе в реактор составляла $[C_3H_8]_i = 1.34 \cdot 10^{-3}$, $T = 1280$ К.

личается от морфологии сажистых частиц, полученных при пиролизе пропана. При разложении $Fe(CO)_5$ образуются агрегаты железа, состоящие из первичных частиц. Пример изображений агрегатов железа представлен на рис. 5. Среднеарифметический диаметр первичных частиц с ростом температуры пиролиза увеличивался от 9 нм при $T = 445$ К до 32 нм при $T = 1173$ К (рис. 6).

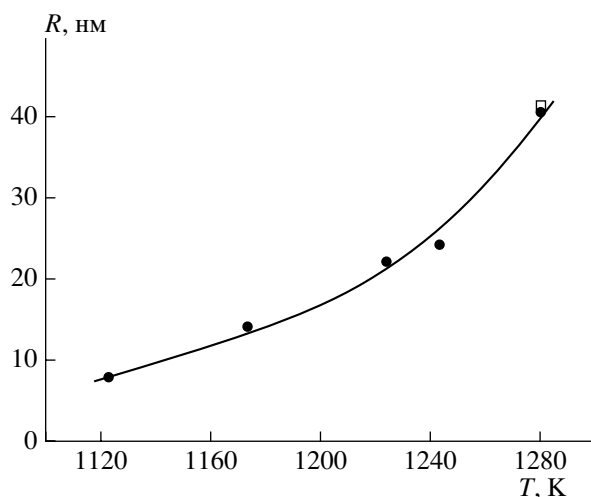


Рис. 2. Зависимость среднеарифметического радиуса наночастиц сажи, образующихся при пиролизе смеси $C_3H_8 + Ag$, от температуры реактора. Мольная доля пропана на входе в реактор составляла $[C_3H_8]_i = 1.34 \cdot 10^{-3}$. Круглые символы – данные диффузионного аэрозольного спектрометра, квадратный символ – результат обработки ПЭМ-изображений.

Используя ПЭМ-микрофотографии агрегатов железа, мы определили их радиус согласно выражению

$$R = \frac{1}{2}(LW)^{1/2}, \quad (1)$$

где L и W – длина и ширина прямоугольника, описывающего изображение агрегата. Зависимость

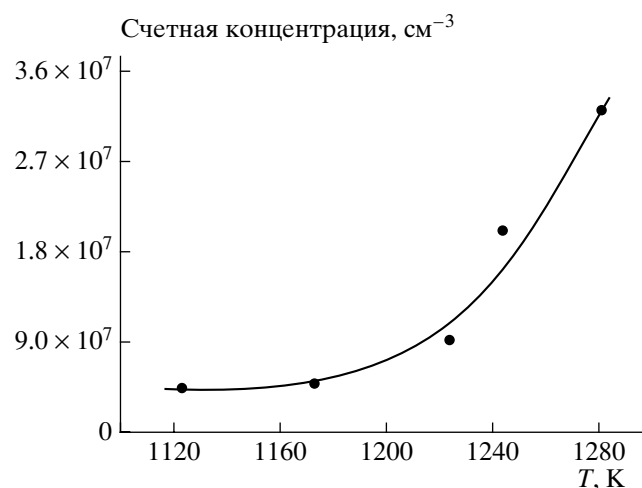


Рис. 3. Зависимость счетной концентрации наночастиц сажи, образующихся при пиролизе смеси $C_3H_8 + Ag$, от температуры реактора. Мольная доля пропана на входе в реактор составляет $[C_3H_8]_i = 1.34 \cdot 10^{-3}$. Счетная концентрация измерялась с помощью аэрозольного спектрометра на выходе из реактора при комнатной температуре.

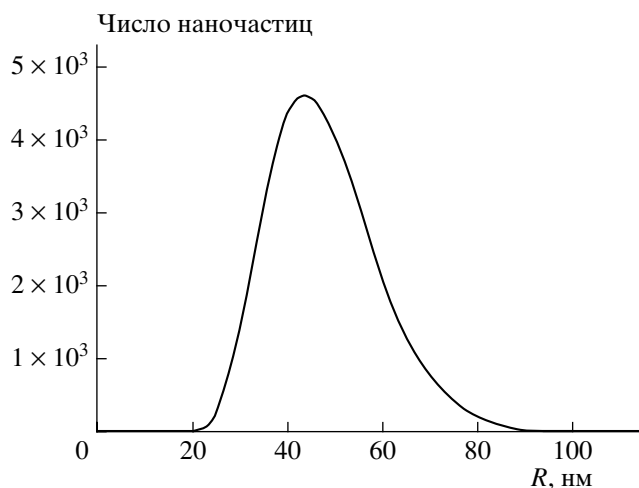


Рис. 4. Спектр размеров, полученный с помощью аэрозольного спектрометра, сажистых наночастиц, образующихся при пиролизе смеси $C_3H_8 + Ag$. Температура реактора $T = 1280$ К, мольная доля пропана на входе в реактор составляет $[C_3H_8]_i = 1.34 \cdot 10^{-3}$. Измерение проводилось на выходе из реактора при комнатной температуре.

среднеарифметического радиуса агрегатов от температуры реактора показана на рис. 7а. В диапазоне температур от 453 К до 573 К происходит уве-

личение и при $T > 630$ К – уменьшение размера агрегатов с ростом температуры. Рисунок 7б демонстрирует зависимость счетной концентрации агрегатов железа от температуры реактора.

Морфология агрегатов железа описана нами в рамках фрактальной размерности D_f , которая определяется из степенного закона, связывающего массу M агрегата с его радиусом R [22]

$$M \sim R^{D_f}. \quad (2)$$

Использовались два подхода для определения массы каждого агрегата из их электронномикроскопических изображений (ПЭМ). В одном из подходов для нахождения массы агрегата (в относительных единицах) измерялась интегральная плотность изображения агрегата. Эта процедура включала следующие шаги. Изображение анализировали в виде файла в формате TIF. Интегральную плотность определяли как сумму значений относительного почернения всех пикселей, которые составляли изображение агрегата, при этом вычиталась фоновая плотность. Предполагается, что локальная плотность изображения пропорциональна локальной толщине исходного агрегата. Таким образом, масса исходного агрегата пропорциональна соответствующей интегральной плотности его изображения. Это приближение представляется приемлемым, так как известно, что

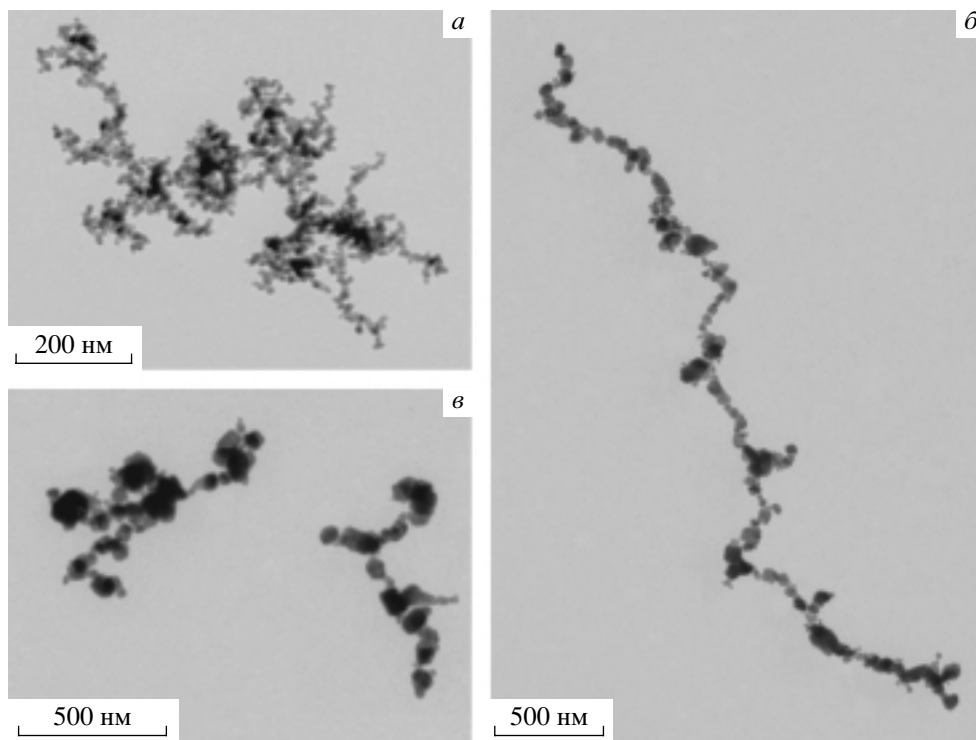


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения агрегатов железа, полученных при пиролизе смеси $Fe(CO)_5 + Ag$. Мольная доля $Fe(CO)_5$ на входе в реактор составляет $[Fe(CO)_5]_i = 9.5 \cdot 10^{-5}$. Температура реактора $T = 573$ (а), 873 (б), 1173 К (в).

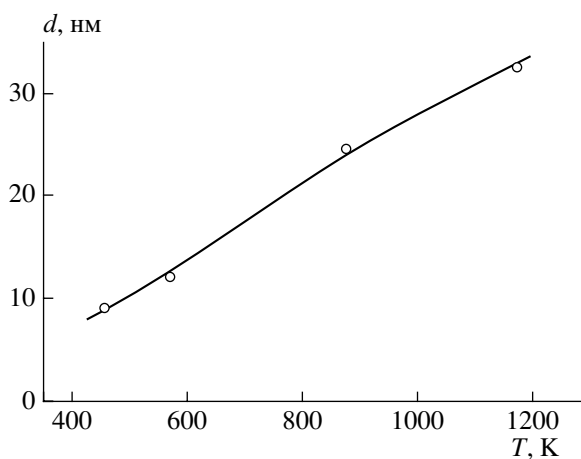


Рис. 6. Зависимость среднеарифметического диаметра первичных частиц агрегатов железа от температуры реактора. Мольная доля $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в смеси $\text{Ar} + \text{Fe}(\text{CO})_5$ на входе в реактор составляет $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 9.5 \cdot 10^{-5}$.

фрактальная размерность двумерной проекции приблизительно соответствует значению D_f исходного 3D-объекта при $D_f < 2$ [22, 23]. На рис. 8 (квадратные символы) показан типичный пример зависимости $\lg M$ от $\lg R$ (M – масса агрегата в относительных единицах). Каждая точка соответствует одному агрегату.

В другом подходе был измерен объем каждого из агрегатов. Агрегаты были разделены на блоки. Каждый блок аппроксимировался сферой или цилиндром. Иногда размер блока был равен размеру соответствующей первичной частицы. В некоторых случаях несколько плотно прилегающих друг к другу первичных частиц образовывали блок. Зная объем агрегата, и используя значения плотности первичных частиц: $\rho = 7.874 \text{ г/см}^3$, нетрудно получить величину массы агрегата. На рис. 8 (круглые символы) приведена зависимость $\lg M$ от $\lg R$ (M – масса агрегата в граммах). В аналитическом виде зависимость массы агрегата от радиуса выражается:

$$M[\text{г}] = P(R[\text{нм}])^{D_f}, \quad (3)$$

где P – коэффициент. Как видно из рис. 8, вне зависимости от выбранного подхода определения массы агрегата фрактальная размерность принимает одно и то же значение. Значения параметра P и фрактальной размерности D_f при различных концентрациях $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на входе в реактор и температурах реактора T представлены в таблице 1. Обнаружена корреляция между параметром P и фрактальной размерностью D_f . Для всего диапазона начальных концентраций $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$ зависи-

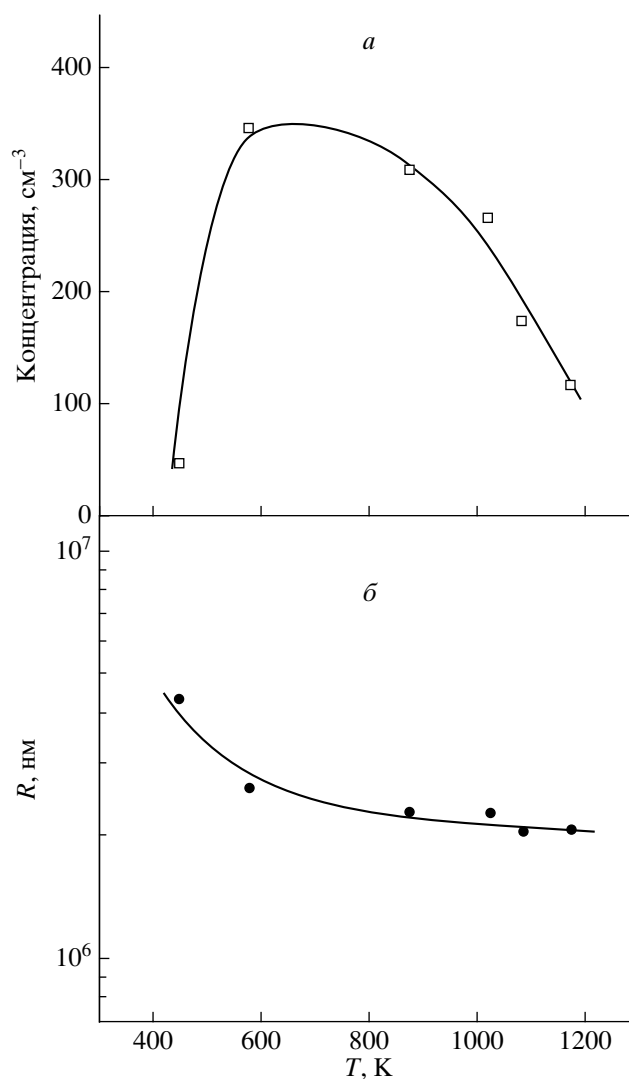


Рис. 7. Зависимости среднеарифметического радиуса R (а) и счетной концентрации (б) агрегатов железа от температуры реактора. Мольная доля $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в смеси $\text{Ar} + \text{Fe}(\text{CO})_5$ на входе в реактор составляет $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 9.5 \cdot 10^{-5}$ (круглые символы – данные диффузионного спектрометра, квадраты – результаты обработки ПЭМ изображений).

мость параметра P от D_f можно записать в виде:

$$P = 5.0 \cdot 10^{-14} (10^{-3})^{D_f}.$$

Установлено, что в диапазоне температур реактора 440–510 К образуются компактные агрегаты (рис. 5а); при $510 > T > 1040$ К образуются цепочечные агрегаты железа (рис. 5б); при высоких температурах пиролиза ($T > 1040$ К) агрегаты снова имеют компактную структуру (рис. 5в). Эта зависимость морфологии от температуры отражена на рис. 9, где приведена фрактальная размерность агрегатов железа как функция температуры. Как видно из рисунка, при температуре ниже 500 К фрактальная размерность имеет

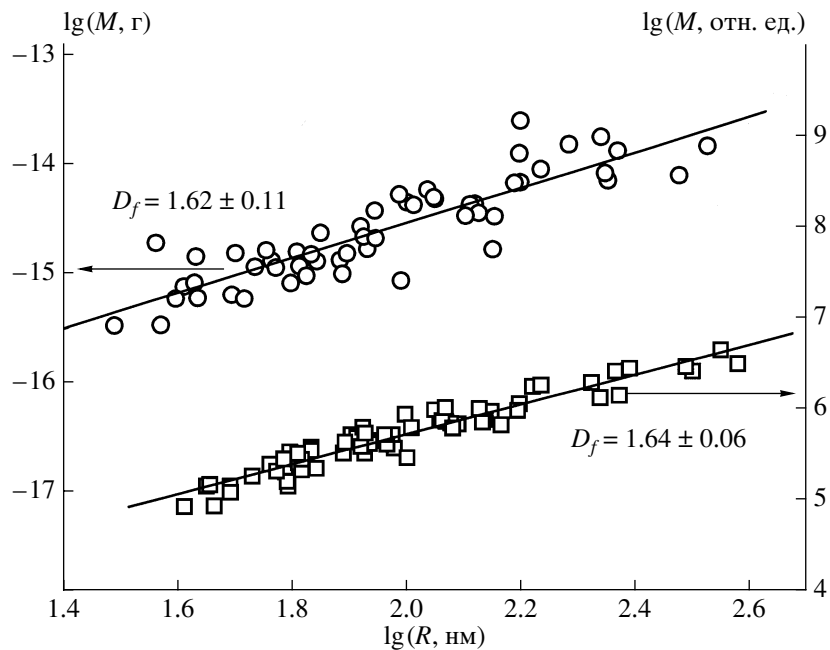


Рис. 8. Зависимость массы M агрегатов железа от их радиуса R в логарифмических координатах, мольная доля $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в смеси $\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CO})_5$ составляет $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 9.5 \cdot 10^{-5}$, $T = 1173$ К. Квадратные символы – масса агрегатов (в отн. ед.) определялась из относительного почернения их электронно-микроскопических изображений; круглые символы – масса агрегатов (в граммах) находилась из их объема, полученного в результате анализа изображений агрегатов. Сплошные линии соответствуют степенному закону $M \sim R^{D_f}$.

значение 1.7–1.8. В диапазоне от 500 до 1040 К D_f понижается от 1.6 до 1.2 с ростом температуры. При температуре более 1040 К фрактальная размерность составляет 1.6–1.8.

Фазовый состав агрегатов исследовался с помощью метода рентгеноструктурного анализа. На рис. 10 приведена рентгенограмма агрегатов, образованных при пиролизе смеси $\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CO})_5$, при исходной мольной доле пентакарбонила же-

леза, равной $9.5 \cdot 10^{-5}$. Дифракционная кривая содержит пики, относящиеся к ОЦК-фазе железа и оксиду железа – FeO . Обработка рефлексов ОЦК-железа, дает значение параметра, характеризующего атомную решетку Fe, равное $2.871(1) \text{ \AA}$, что на 1% превышает таковое для чистого железа ($a_{(\text{ОЦК-Fe})} = 2.866 \text{ \AA}$) [24]. Возможная причина такого отклонения параметра решетки Fe в нашем образце заключается во влиянии атомов (например,

Значения коэффициента P и фрактальной размерности D_f при различных концентрациях $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$ на входе в реактор и температурах реактора T

$T, \text{ K}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 6.5 \cdot 10^{-6}$		$[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 1.6 \cdot 10^{-5}$		$[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 9.6 \cdot 10^{-5}$	
	P	D_f	P	D_f	P	D_f
453	–	–	–	–	$1.23 \cdot 10^{-19}$	1.87
463	$3.375 \cdot 10^{-19}$	1.69	$5.544 \cdot 10^{-19}$	1.72	–	–
483	$2.354 \cdot 10^{-19}$	1.77	$9.396 \cdot 10^{-19}$	1.50	–	–
513	$5.911 \cdot 10^{-19}$	1.58	–	–	–	–
573	$2.703 \cdot 10^{-19}$	1.63	$2.172 \cdot 10^{-19}$	1.66	$1.589 \cdot 10^{-18}$	1.39
673	$2.659 \cdot 10^{-19}$	1.70	$3.429 \cdot 10^{-19}$	1.67	–	–
873	–	–	$6.475 \cdot 10^{-19}$	1.73	$1.735 \cdot 10^{-17}$	1.15
1023	–	–	–	–	$1.121 \cdot 10^{-17}$	1.28
1083	–	–	–	–	$6.874 \cdot 10^{-18}$	1.36
1173	–	–	–	–	$2.703 \cdot 10^{-18}$	1.64

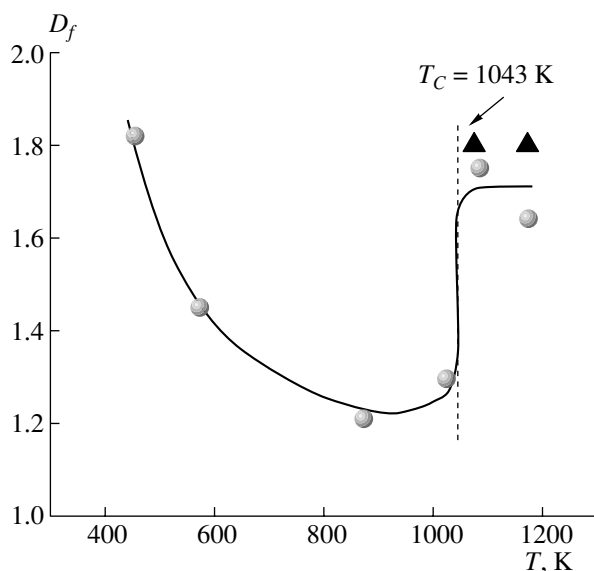


Рис. 9. Зависимость фрактальной размерности D_f агрегатов железа от температуры реактора; T_C – точка Кюри; мольная доля $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в смеси $\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CO})_5$ составляет $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 9.5 \cdot 10^{-5}$ (круглые символы) и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 6.5 \cdot 10^{-6}$ (треугольные символы).

углерода), внедренных в кристаллическую решетку железа.

2. Морфология аэрозольных агрегатов, образующихся при совместном пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8

Морфология агрегатов слабо зависела от абсолютных концентраций $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8 в диапазоне $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 8.2 \cdot 10^{-6} - 1.4 \cdot 10^{-4}$, $[\text{C}_3\text{H}_8]_i = 5.2 \cdot 10^{-4} - 7.6 \cdot 10^{-3}$ и в основном определялась отношением $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$. На рис. 11 приведены ПЭМ-изображения агрегатов, полученных при пиролизе смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{Ag}$ при различных соотношениях начальных концентраций $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$. Агрегаты состоят из первичных частиц, размер и форма которых зависит от соотношения $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$. Так, в диапазоне $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 5 - 15$ наблюдались компактные агрегаты, состоящие из сферических частиц диаметром $d = 6 - 10$ нм и крупных частиц ($d = 50 - 70$ нм) каплевидной формы (рис. 11а). Крупные частицы, как правило, имели углеродную оболочку. При концентрации $15 < [\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i < 40$ агрегаты были представлены в виде цепочек первичных частиц в углеродной оболочке (рис. 11б). Иногда первичные частицы в агрегате были соединены между собой короткими углеродными нанотрубками или волокнами. Пиролиз смеси в соотношении концентраций $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i \geq 40$ приводил к образованию структур, состоящих из

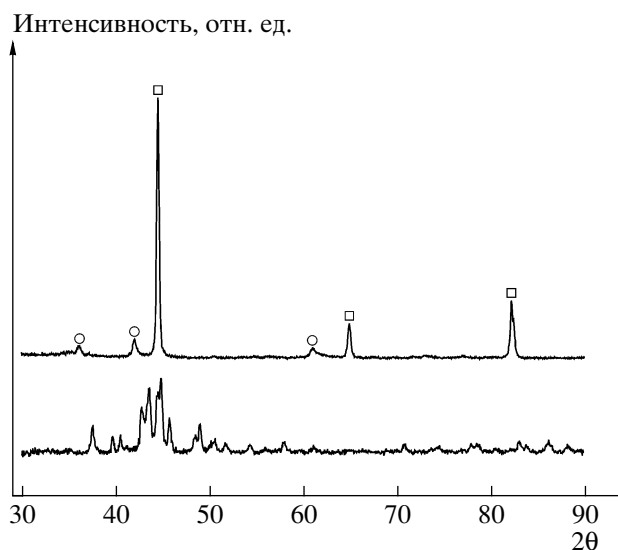


Рис. 10. Рентгеновские дифрактограммы агрегатов, полученных при пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (1) (мольная доля $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в смеси $\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CO})_5$ составляет $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 9.5 \cdot 10^{-5}$), квадраты – ОЦК-железо, круги – FeO ; и агрегатов Fe_3C , полученных при совместном разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_3\text{H}_8$ (2) (мольные доли $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8 в смеси составляют $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 1.4 \cdot 10^{-4}$ и $[\text{C}_3\text{H}_8]_i = 1.6 \cdot 10^{-3}$ соответственно). Температура реактора $T = 1173$ К.

частиц или агрегатов частиц, соединенных углеродными нанотрубками. Эти сложные структуры мы также будем называть аэрозольными агрегатами. Типичные примеры изображения таких агрегатов представлены на рис. 11в,г. Длина и диаметр углеродных нанотрубок зависит от исходного состава смеси и условий пиролиза. Типичными условиями образования углеродных нанотрубок были температура $1073 < T < 1280$ К и отношения концентраций реагентов $40 < [\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i < 630$. На рис. 12 показана зависимость среднеарифметического диаметра и длины нанотрубок от состава смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Fe}(\text{CO})_5$ на входе в реактор. Видно, что увеличение отношения $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$ в исходной смеси приводило к монотонному росту среднеарифметического диаметра и длины нанотрубок. В ходе определения диаметра нанотрубок из их ПЭМ-изображений мы не исключали возможность потери части информации о диаметре одностеночных углеродных нанотрубок из-за сопоставимых значений диаметра нанотрубок и размера зерна поливинилформвара ($d < 3$ нм) и, соответственно, неразличимости по контрасту изображения нанотрубок и пленки поливинилформвара. Для проверки этого предположения мы провели обработку ПЭМ ВР изображений углеродных нанотрубок, позволяющую учитывать все попавшие в поле зрения нанотрубки вне зависимости от их диаметра. Результат обработки изображений ПЭМ ВР нанотрубок представлен на рис. 12б (квадратный символ). Видно, что име-

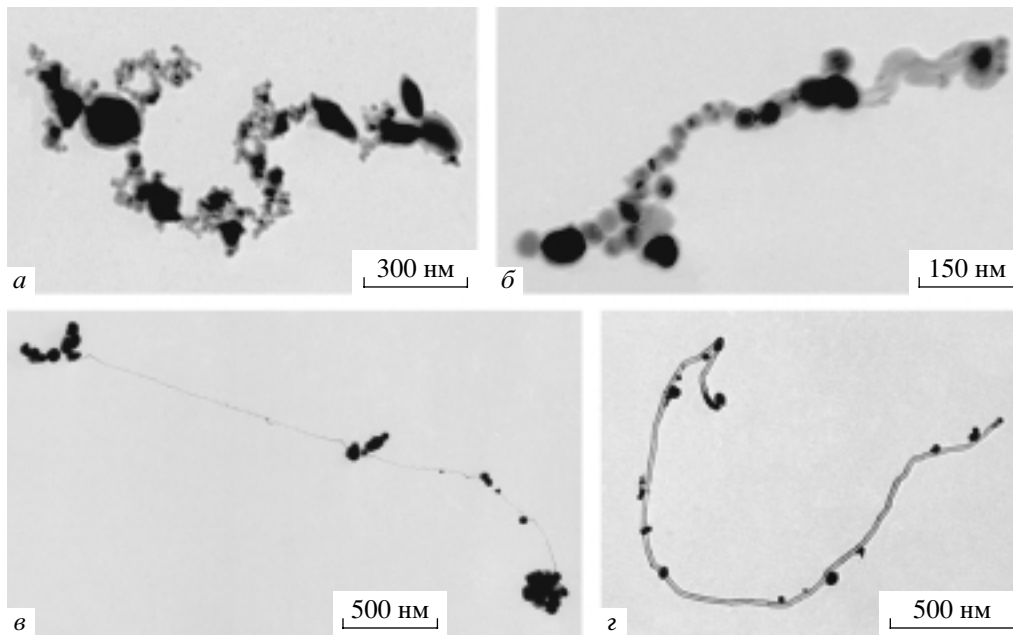


Рис. 11. Примеры ПЭМ-изображений агрегатов Fe–C и углеродных нанотрубок, полученных при совместном пиролизе пропана и $\text{Fe}(\text{CO})_5$. $T = 1173$ К, концентрации; $[\text{C}_3\text{H}_8]_i$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$ на входе в реактор: *a* – $1.25 \cdot 10^{-3}$ и $1.052 \cdot 10^{-4}$; *б* – $5.17 \cdot 10^{-4}$ и $1.36 \cdot 10^{-5}$; *в* – $7.07 \cdot 10^{-4}$ и $9.21 \cdot 10^{-6}$; *г* – $1.13 \cdot 10^{-3}$ и $8.16 \cdot 10^{-6}$ соответственно.

ет место согласие значения среднеарифметического диаметра нанотрубок, полученного из обработки изображений ПЭМ ВР нанотрубок, с данными, полученными из обработки ПЭМ-изображений нанотрубок на поливинилформваре.

Морфологию аэрозольных агрегатов, образующихся при пиролизе смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Fe}(\text{CO})_5$, мы характеризовали с точки зрения фрактальной размерности D_f , определяемой из выражения (2). Радиус аэрозольных агрегатов находили по выражению (1). На рис. 13 представлена зависимость D_f от соотношения $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$ на входе в реактор. Как показано, при соотношении $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i \leq 40$ фрактальная размерность принимает значение 1.8–1.4. В диапазоне концентраций $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$ от 40 до 80 величина D_f уменьшается от 1.2 до 0.8 с ростом $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$. Дальнейшее увеличение отношения концентраций пропана и пентакарбонила железа приводит к незначительному росту фрактальной размерности от 0.8 до 1.2.

Исследовался фазовый состав агрегатов, полученных при совместном пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и пропана в диапазоне начальных концентраций $2 < [\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i \leq 40$. Установлено, что агрегаты, образованные при этих условиях, состоят из одной фазы, а именно из Fe_3C (спектр 2, рис. 10).

Анализ ПЭМ-изображений агрегатов, полученных при совместном пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и пропана в диапазоне температур $1073 < T < 1280$ К, показал, что агрегаты состоят из углеродных нанотрубок, соединяющих частицы Fe_3C . Углерод-

ные нанотрубки были представлены в виде трех, хорошо известных в литературе, типов: одностеночных (рис. 14), многостеночных с перегородками или бамбукообразных (рис. 15) и многостеночных полых (рис. 16).

Одностеночные углеродные нанотрубки (ОУН) были обнаружены в виде индивидуальных ОУН (рис. 14б, 15в) и в виде их пучков (рис. 14г). Длина ОУН была в диапазоне 150–300 нм. Диаметр ОУН составлял от 1 до 3 нм и соответствовал размеру частиц, расположенных в основании нанотрубок (рис. 14в). Зачастую, частицы, прилегающие к ОУН, имели аморфную углеродную оболочку (указана цифрой 2 на рис. 14г).

Многостеночные углеродные нанотрубки (МУН) с перегородками или бамбукообразные показаны на рис. 15. Как видно, нанотрубки имеют ряд внутренних перегородок (рис. 15а, 15б), разделяющих трубку на несколько отдельных полостей. Полости между перегородками нанотрубки, как правило, имели такие же форму и диаметр, как и частицы железа на ее конце. Длина полостей варьировалась в широком диапазоне, иногда полостной отрезок трубки можно было принять за отдельную полую трубку. Внешний диаметр бамбукообразных трубок был от 20 до 40 нм, их характерная длина – около одного микрона.

Полые МУН (без перегородок) показаны на рис. 15. Все трубки этого типа имели в основаниях частицы железа. Как правило, частица каплевидной формы была расположена на одном из осно-

ваний трубки (1 на рис. 16а, рис. 16в), а частица размером, значительно превышающим диаметр трубки, – на другом (2 на рис. 16а). Кроме того, железо также наблюдалось внутри канала трубки. Типичный пример такой структуры представлен на рис. 16г. Стенки трубок были хорошо графитизированы. Рисунок 16б показывает упорядоченные графитовые слои стенки трубки с параметром решетки $d_{002} = 0.34$ нм. Трубки этого типа имели внешний диаметр 15–20 нм, внутренний диаметр ~10 нм и длину в несколько микрон.

Нами обнаружена некоторая корреляция типа нанотрубок с соотношением исходных концентраций реагентов $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$. При малом отношении $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i < 80$ наблюдались преимущественно ОУН. В диапазоне $80 < [C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i < 140$ нанотрубки были двух типов: ОУН и значительная доля МУН с перегородками (бамбукообразных). При $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i > 150$ образцы состояли из бамбукообразных и полых МУН.

На рис. 17 показана зависимость числа углеродных нанотрубок (N), приходящихся в среднем на один агрегат, от соотношения $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$. Как видно, наблюдается монотонный рост числа нанотрубок с увеличением $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$.

ОБСУЖДЕНИЕ

1. Оценка степени превращения $Fe(CO)_5$ в аэрозольные частицы железа

Долю Fe, перешедшего в аэрозольные частицы железа из исходного $Fe(CO)_5$, можно выразить как

$$\alpha = \frac{n_{Fe}}{n_{Fe}^0}, \quad (4)$$

где n_{Fe}^0 – массовая концентрация Fe в $Fe(CO)_5$, содержащегося в потоке на входе в реактор, n_{Fe} – массовая концентрация аэрозольных частиц Fe на выходе из реактора. Концентрация аэрозольных частиц Fe на выходе из реактора n_{Fe} есть

$$n_{Fe} = MC, \quad (5)$$

где M – средняя масса агрегатов Fe, определенная по выражению (3), C – счетная концентрация агрегатов Fe, измеренная с помощью диффузионного аэрозольного спектрометра. Рисунок 18 показывает долю α железа, перешедшего в аэрозольные частицы железа из исходного $Fe(CO)_5$, как функцию температуры реактора. Как видно, величина α не превышает 0.30. Представляет интерес сравнить эту величину со степенью гомогенного разложения $Fe(CO)_5$ (θ). Степень гомогенного разложения $Fe(CO)_5$ описывается с помощью кинетики реакции первого порядка по выражению

$$\theta = 1 - \exp(-k\tau), \quad (6)$$

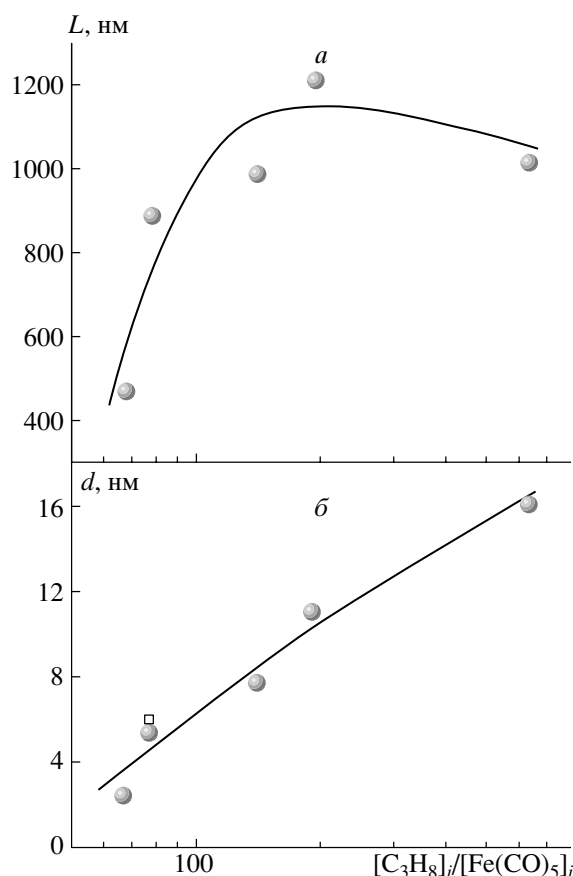


Рис. 12. Зависимости среднеарифметических длин L (а) и диаметра d (б) углеродных нанотрубок от соотношения начальных концентраций $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$ при $T = 1173$ К (круглые символы – результаты обработки ПЭМ-изображений; квадратный символ – данные, полученные из анализа ПЭМ-микрофотографий высокого разрешения).

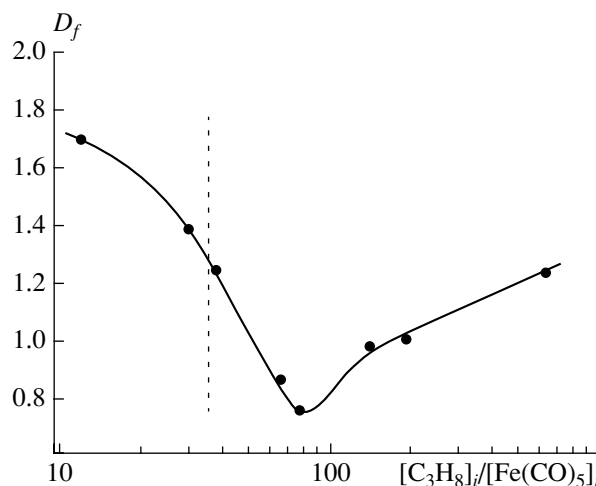


Рис. 13. Зависимость фрактальной размерности агрегатов Fe_3C и углеродных нанотрубок от соотношения $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$ при $T = 1173$ К. Штриховая линия разделяет область образования агрегатов Fe_3C (слева), и область образования сложных агрегатов, состоящих из углеродных нанотрубок и частиц Fe_3C (справа).

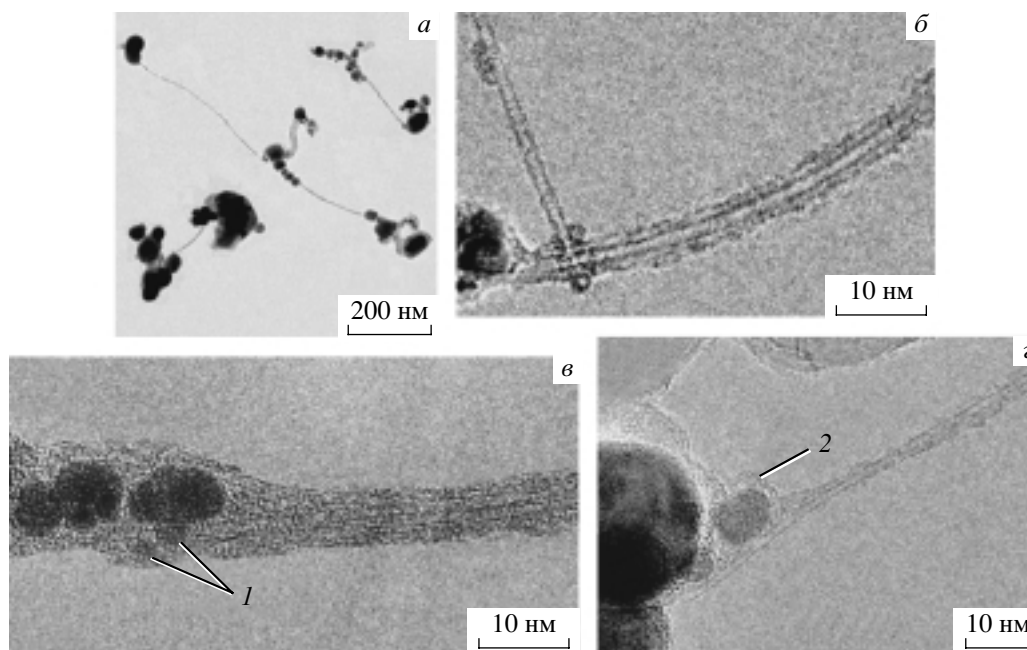


Рис. 14. ПЭМ- (а) и ВР-ПЭМ-изображения (б–г) одностеночных углеродных нанотрубок 1 – частицы Fe_3C в основании ОУН, 2 – частица Fe_3C в аморфной углеродной оболочке). Температура реактора 1173 К, начальные концентрации $[\text{C}_3\text{H}_8]_i$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$ равны $7.5 \cdot 10^{-4}$ и $9.2 \cdot 10^{-6}$ соответственно.

где τ – время реакции, k – константа первого порядка гомогенного разложения пентакарбонила железа [25]

$$k = 5.01 \cdot 10^{15} \exp(-165458(\pm 9977)/RT). \quad (7)$$

Из рис. 18 можно видеть, что в диапазоне температур $T = 450\text{--}490$ К весь гомогенно разложившийся $\text{Fe}(\text{CO})_5$ идет на образование аэрозольных частиц Fe. При $T > 490$ К значение степени разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ существенно выше доли атомов железа в $\text{Fe}(\text{CO})_5$, перешедшей в аэрозольные частицы Fe. Вероятная причина столь существенного различия степени разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ θ и значения α заключается в преобладании разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на стенках реактора в зоне разогрева. Под зоной разогрева реактора мы понимаем температурную область перехода от комнатной до температуры, установившейся на большей протяженности реактора. Для данной области характерны сравнительно низкие температуры ($T < 500$ К), при которых превалирует гетерогенное разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$, и поэтому лишь небольшая часть оставшегося $\text{Fe}(\text{CO})_5$ попадает в область более высоких температур, при которых осуществляется его гомогенный распад с образованием атомов Fe, расходующихся на образование аэрозольных частиц.

2. Морфология аэрозольных агрегатов железа

В настоящее время в литературе имеется большое количество публикаций, в которых изучает-

ся образование аэрозоля в термически активированных реакциях. Значительная часть этих работ направлена на исследование образования частиц сажи, кремния [26–30]. Начальным этапом процесса синтеза аэрозоля является формирование молекулярных кластеров, которые дают начало образованию маленьких частиц. Далее имеют место процессы коагуляции и коалесценции наряду с конденсацией – осаждением вещества в виде молекул или кластеров из газовой фазы на поверхность частиц. На ранних стадиях процесса скорость коалесценции существенно превышает частоту соударений, поэтому образуются одиночные сферические частицы. По мере роста частиц скорость коалесценции падает. В результате образуются агрегаты, состоящие из первичных частиц. Заключительной стадией аэрозолеобразования может быть спекание или реструктурирование агрегатов. Зачастую морфология агрегатов определяется механизмом агрегации. Например, коагуляция частиц по механизму диффузионно-контролируемой агрегации кластер-кластер (ДКАКК) приводит к образованию компактных агрегатов, а результатом коагуляции с участием дальнедействующих сил (электростатической или магнитной природы) являются цепочечные агрегаты.

Как видно из рис. 8, при $T < 1040$ К значение фрактальной размерности уменьшается от 1.8 до 1.2 с ростом температуры. При температуре более 1040 К наблюдается рост фрактальной размерности до 1.7. Такая зависимость D_f агрегатов железа от

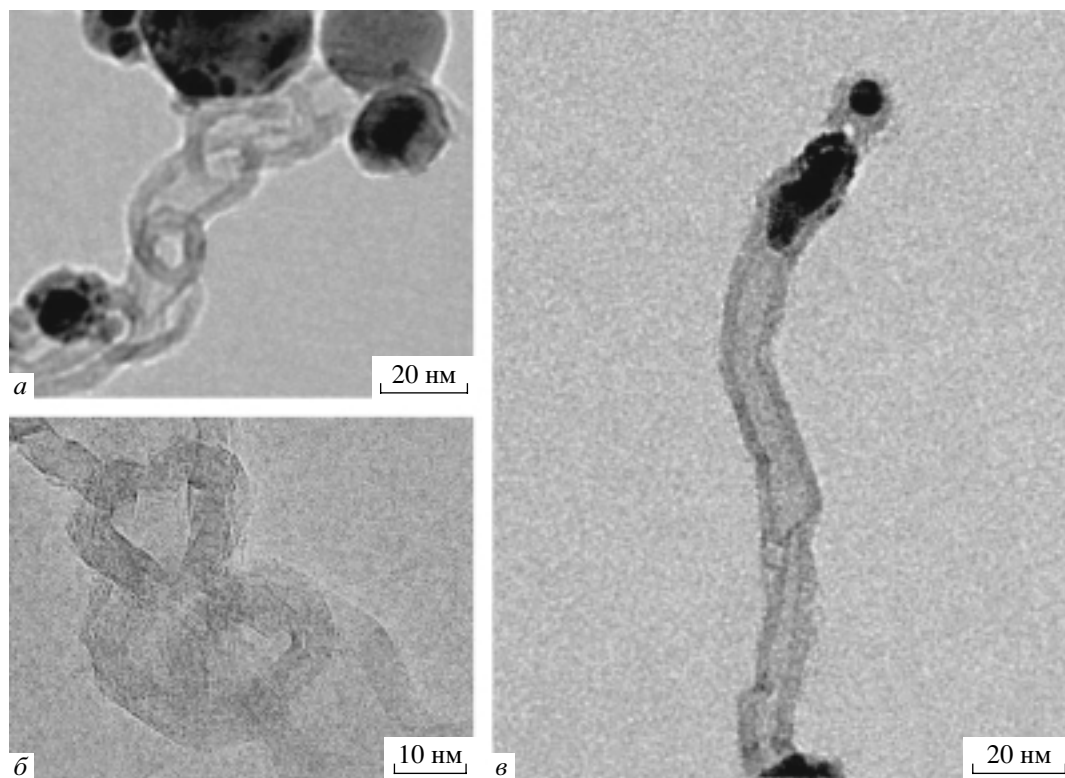


Рис. 15. ВР-ПЭМ-изображения многостеночных углеродных нанотрубок с перегородками. Температура реактора – 1173 К, начальные концентрации $[C_3H_8]_i$ и $[Fe(CO)_5]_i$ равны $7.5 \cdot 10^{-4}$ и $9.2 \cdot 10^{-6}$ соответственно.

температуры связана с изменением размера и свойств их первичных частиц. В температурном диапазоне от 450 до 570 К размер первичных частиц был менее 15 нм (рис. 6). Известно, что частицы железа такого размера суперпарамагнитны [31]. Между ними отсутствуют дальнедействующие взаимодействия, и образование агрегатов идет по механизму ДКАКК. При температуре от 570 до 1040 К средний размер первичных частиц составлял 15–30 нм (рис. 6). Значительная доля таких частиц обладает ферромагнитными свойствами [32]. Между ферромагнитными частицами имеют место дальнедействующие дипольные взаимодействия, которые приводят к образованию цепочечных агрегатов. Их фрактальная размерность находится в диапазоне $D_f = 1.2–1.5$ [32–35]. При $T = 1043$ К (точка Кюри) железо теряет свойство ферромагнетика и становится парамагнитным. Поэтому при $T > 1043$ К механизм формирования агрегатов сводится к ДКАКК и $D_f = 1.7–1.8$.

3. Эволюция морфологии аэрозольных агрегатов, образующихся при совместном пиролизе C_3H_8 и $Fe(CO)_5$

Эволюция морфологии аэрозольных агрегатов, образующихся при совместном пиролизе $Fe(CO)_5 + C_3H_8$, имеет более сложный характер, чем в случае пиролиза $Fe(CO)_5$. Начальные этапы

процесса аэрозолеобразования существенно зависят от кинетики реакции распада $Fe(CO)_5$ и пропана. Оценим скорости разложения этих реагентов в наших экспериментальных условиях при температуре $T = 1073$ К. Константа скорости распада пропана экспериментально была получена в ряде работ [36–42]. В публикациях [36–39] представлены выражения констант скоростей распада пропана для диапазона температур, близкого к нашим экспериментальным условиям. В данных работах значения констант имеют хорошее согласие. Публикация [36] описывает температурную зависимость константы разложения пропана, охватывающую наиболее обширную область, включающую значение константы для температуры $T = 1073$ К. Поэтому для оценки скорости распада пропана мы выбрали выражение для константы первого порядка, представленное в [36]:

$$k_{C_3H_8} [c^{-1}] = 1.27 \cdot 10^{12} \exp[(-234.5)/RT]. \quad (8)$$

При $T = 1073$ К константы скорости распада $Fe(CO)_5$ и C_3H_8 , рассчитанные с помощью (7), (8), составляют $4.4 \cdot 10^7$ и $4.9 c^{-1}$ соответственно. Другими словами, в нашем температурном диапазоне скорость разложения $Fe(CO)_5$ была много выше скорости разложения пропана. Таким образом, полное разложение $Fe(CO)_5$ происходит на входе в реактор уже при достижении температуры ~ 650 К.

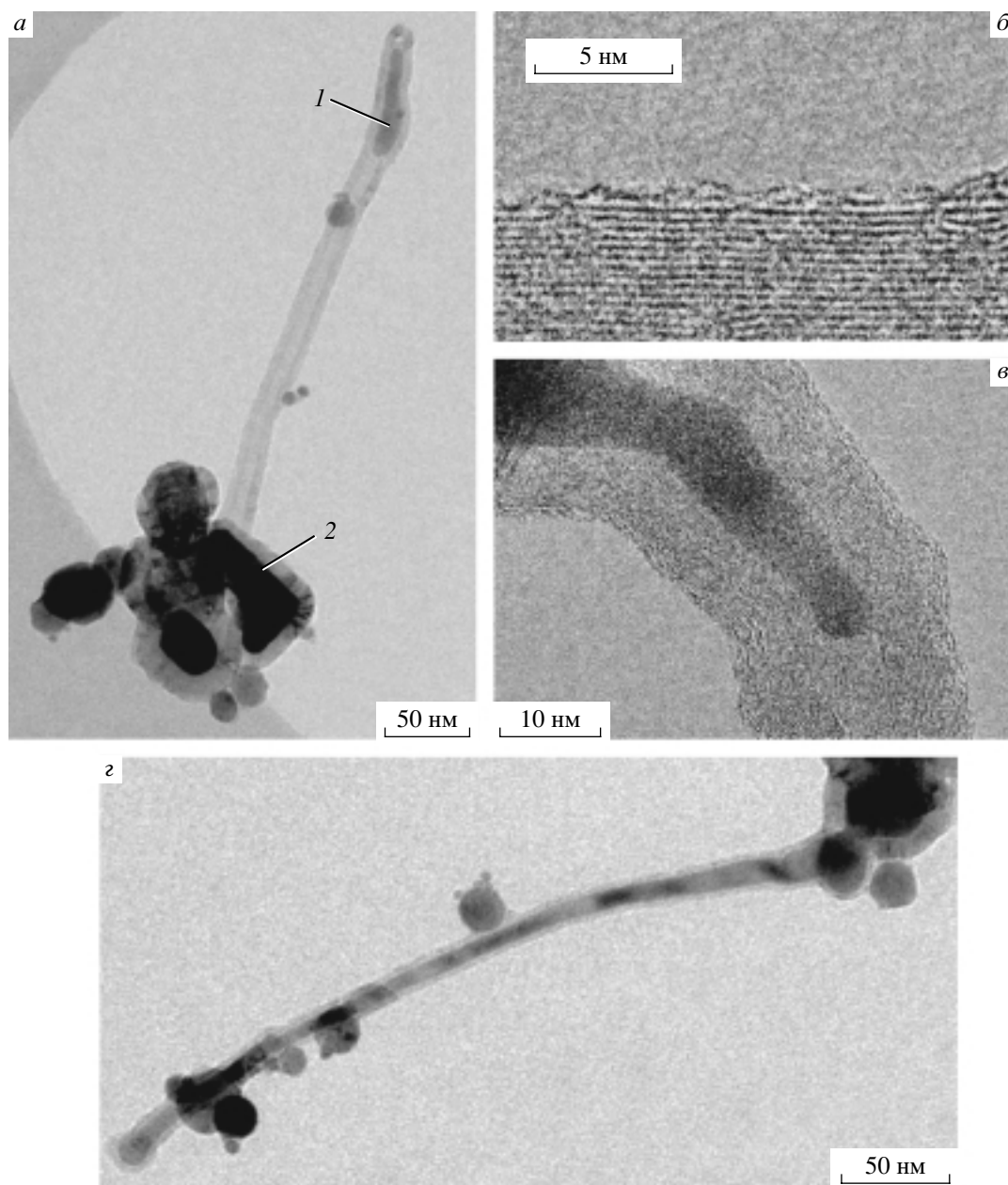


Рис. 16. ВР-ПЭМ-изображения многостеночных полых углеродных нанотрубок: *a* – пример изображения полых нанотрубки (*1* – частица каплевидной формы, *2* – частица в основании трубки); *б* – графитовые слои стенки трубки с параметром решетки (d_{002}) 0.34 нм; *в* – фрагмент нанотрубки с частицей Fe_3C каплевидной формы; *г* – нанотрубка, заполненная Fe_3C . Температура реактора – 1173 К, начальные концентрации $[\text{C}_3\text{H}_8]_i$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$ равны $7.5 \cdot 10^{-4}$ и $9.2 \cdot 10^{-6}$ соответственно.

В то время как пропан разлагается полностью в горячей зоне при температуре 1073 К на расстоянии 4.5 см от начала зоны реакции.

Итак, эволюцию морфологии агрегатов, образующихся при пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_3\text{H}_8$, можно представить следующим образом. На входе в реактор происходит полное разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с образованием первичных частиц железа. Коагуляция этих частиц приводит к образованию ком-

пактных агрегатов железа (рис. 5*a*). Фрактальная размерность D_f таких агрегатов составила 1.7–1.8 (рис. 9). Далее в высокотемпературной зоне происходит гетерогенное разложение пропана и промежуточных продуктов его гомогенного распада на поверхности частиц железа до аморфного углерода. Углерод растворяется в объеме частиц железа, что приводит к их насыщению углеродом [43] и, вероятно, коалесценции мелких частиц

размером $d < 6-10$ нм в агрегате в более крупные первичные частицы ($d = 50-70$ нм) каплевидной формы (рис. 11а). Этапу коалесценции частиц Fe–C предшествует их переход в жидкое состояние. Известно, что температура плавления для частиц Fe–C, Co–C и Ni–C, образующихся в результате взаимодействия частиц соответствующего металла (Fe, Co, Ni) с аморфным углеродом, существенно ниже таковых для чистых металлов или их эвтектик с углеродом [44]. Так, температура плавления для частиц Fe–C, по данным работы [45], составляет 913 К. Кроме того, растворение углерода в частицах железа приводит к понижению фрактальной размерности D_f до 1.4 (рис. 13). С ростом содержания пропана в реакционной смеси происходит образование цепочечных агрегатов, в состав которых входят углеродные нанотрубки, соединяющие крупные первичные частицы, как, например, показано на рис. 11б. Фрактальная размерность таких агрегатов составила $D_f = 1.2$ (рис. 13).

Найдем из электронно-микроскопических изображений агрегатов с $D_f = 1.2$ минимальную концентрацию углерода (β), необходимую для образования зародыша углеродной нанотрубки и углеродной оболочки при $T = 1173$ К. Согласно результатам работы [43], в зоне реакции частица Fe–C представляет собой жидкий раствор углерода в железе. По мере ее пересыщения по углероду последний выделяется из раствора Fe–C в виде графитоподобных отложений. В нашем случае на выходе из реактора были зарегистрированы при комнатной температуре сложные агрегаты, состоящие из углеродных нанотрубок и частиц Fe_3C в углеродной оболочке. Естественно предположить, что весь углерод, находящийся в твердом растворе Fe_3C и в виде оболочки и нанотрубок в агрегате при комнатной температуре, входил в состав жидкого агрегата Fe–C в зоне реакции при $T = 1173$ К. Поэтому доля углерода, содержащегося в углеродных нанотрубках, углеродной оболочке и в твердом растворе Fe_3C при комнатной температуре, есть искомая минимальная концентрация углерода (β). Для отношения концентраций $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i = 40$ и температуры реактора $T = 1173$ К объемы в агрегате углеродных нанотрубок и оболочки и Fe_3C составили $V_C = 4.3 \cdot 10^{-17}$ см³ и $V_{Fe_3C} = 1.1 \cdot 10^{-16}$ см³ соответственно. При величинах плотности углеродных нанотрубок и оболочки $\rho_C = 2.0$ г/см³ и плотности частиц Fe_3C $\rho_{Fe_3C} = 7.7$ г/см³ минимальная концентрация углерода составила $\beta \approx 60$ ат. %. Эта величина находит удовлетворительное согласие со значением $\beta \approx 59$ ат. % при 973 К, полученным в работе [38].

Как видно из рис. 13 (область справа от штриховой линии), фрактальная размерность D_f агрегатов уменьшается от 1.2 до 0.8, а затем наблюдается монотонный рост D_f до 1.2. Причина образования

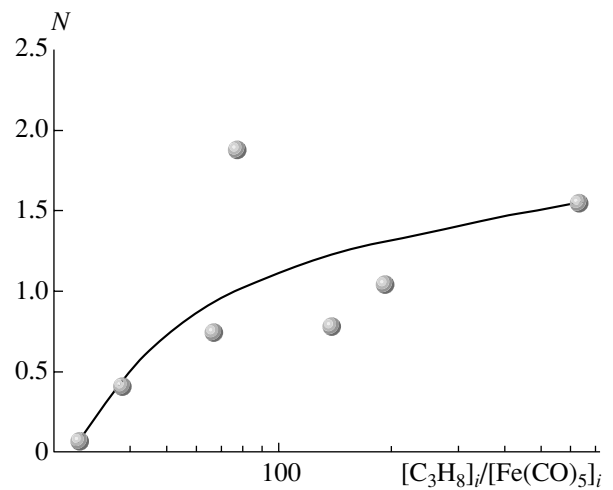


Рис. 17. Зависимость числа N углеродных нанотрубок, приходящихся в среднем на один агрегат, от отношения $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$ при $T = 1173$ К.

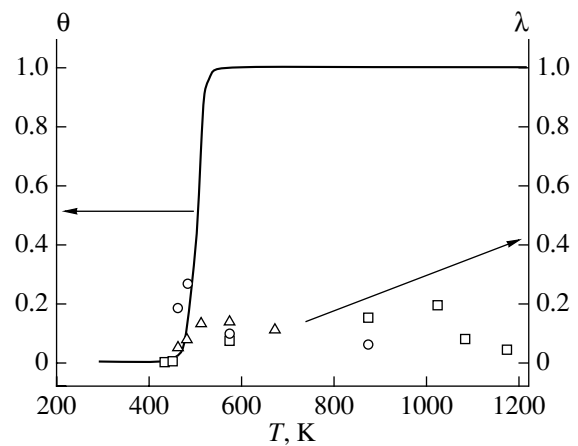


Рис. 18. Зависимость степени гомогенного разложения $Fe(CO)_5$, θ , и доли α атомов Fe, перешедшей из исходного $Fe(CO)_5$ в аэрозольные частицы, зарегистрированные на выходе из реактора (треугольники, круги, квадраты – результат обработки данных, полученных при концентрациях $[Fe(CO)_5]_i = 6.0 \cdot 10^{-6}$, $1.6 \cdot 10^{-5}$, $9.5 \cdot 10^{-5}$ соответственно) от температуры реактора.

агрегатов с низким значением D_f заключается, очевидно, в образовании зародышей углеродных нанотрубок внутри агрегатов Fe–C, рост которых приводит к разрыву агрегата на несколько частей, соединенных углеродными нанотрубками. Изменение морфологии таких агрегатов можно объяснить, исходя из зависимости диаметра и длины углеродных нанотрубок от отношения $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$ (рис. 12). При концентрации $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i = 70-80$ происходило образование агрегатов с углеродными нанотрубками (рис. 11в, 14а) диаметром 3–6 нм (рис. 12). Фрактальная раз-

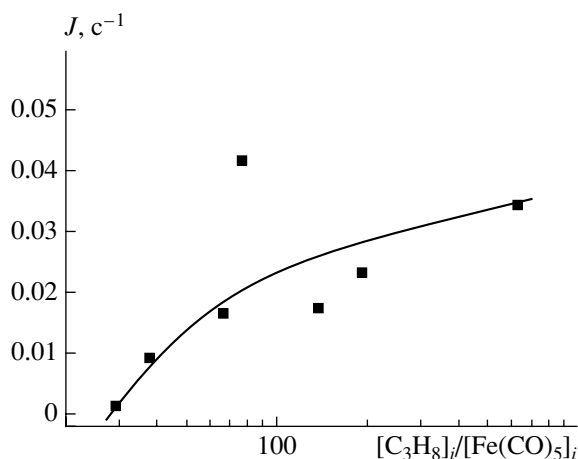


Рис. 19. Зависимость скорости нуклеации углеродных нанотрубок, J , от отношения начальных концентраций $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$ при $T = 1173$ К.

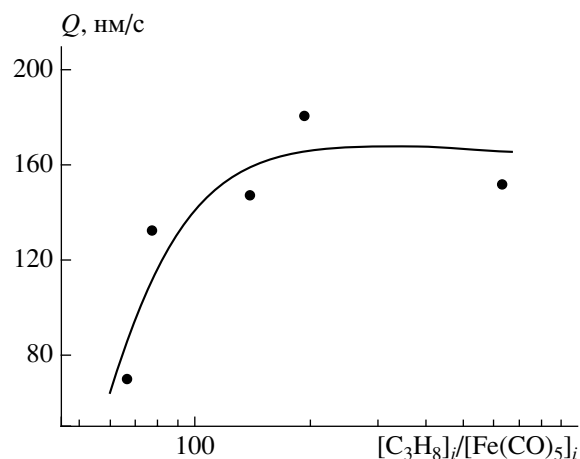


Рис. 20. Зависимость скорости роста углеродных нанотрубок, Q , от отношения начальных концентраций $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$ при $T = 1173$ К.

мерность этих агрегатов составила 0.8, что связано с присутствием значительной доли ОУН (которые имеют пренебрежимо малую массу и довольно большие размеры) в агрегатах. При более высоком содержании пропана в исходной смеси $Fe(CO)_5 + C_3H_8$ диаметр нанотрубок существенно увеличивался, в то время как длина нанотрубок оставалась неизменной. Другими словами, увеличивалась масса агрегатов, а их размер не изменялся. Поэтому мы наблюдаем монотонное увеличение фрактальной размерности от 0.8 до 1.2 (рис. 13).

В данном диапазоне условий важнейшими параметрами, отражающими изменение морфологии этих сложных агрегатов при изменении отношения $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$, являются скорость нуклеации и скорость роста углеродных нанотрубок.

В нашем случае под скоростью нуклеации (J) понимается число углеродных нанотрубок, образующихся в одном агрегате в единицу времени. Зная среднее число нанотрубок (N), приходящихся на один агрегат (рис. 19), легко оценить скорость нуклеации по выражению

$$J = \frac{N}{\tau}, \quad (9)$$

где τ – время реакции, равное 6.7 с при $T = 1173$ К. Как видно из рис. 19, скорость нуклеации углеродных нанотрубок монотонно увеличивается с ростом отношения $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$.

Скорость роста углеродных нанотрубок найдем по выражению

$$Q = \frac{L}{\tau}, \quad (10)$$

где L – среднеарифметическая длина нанотрубок (нм). Скорость роста Q (рис. 20) в диапазоне $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i < 80$ увеличивается с ростом от-

ношения $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$ и при отношении $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i > 80$ практически не зависит от него. Таким образом, при концентрации $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i \approx 40$ скорости нуклеации ($J < 10^{-2} \text{ c}^{-1}$) и роста ($Q < 70 \text{ нм/с}$) нанотрубок малы, поэтому морфология агрегатов не сильно отличается от морфологии цепочечных агрегатов и их фрактальная размерность составляет $D_f = 1.2$. Увеличение отношения $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$ от 40 до 80 характеризуется одновременным увеличением значений и скорости нуклеации J и скорости роста Q нанотрубок, при этом фрактальная размерность D_f падает до 0.8 (рис. 13). При концентрации $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i > 80$ скорость J продолжает увеличиваться, в то время как, скорость Q практически не изменяется, поэтому здесь фрактальная размерность D_f агрегатов возрастает до 1.2 с увеличением концентрации $[C_3H_8]_i/[Fe(CO)_5]_i$.

ВЫВОДЫ

Изучено изменение морфологии аэрозольных частиц, образующихся при пиролизе смеси $Ag + C_3H_8 + Fe(CO)_5$ в широком диапазоне концентраций реагирующих компонентов и температуры пиролиза. В результате пиролиза смеси $Ag + C_3H_8$ образовывались одиночные сажистые частицы. При разложении смеси $Ag + Fe(CO)_5$ наблюдалось образование агрегатов железа, морфология которых зависела от размера их первичных частиц и температуры реактора. В последнем случае пиролиз при температуре $T < 1043$ К привел к образованию компактных агрегатов ($D_f = 1.7 \pm 0.1$), если размер первичных наночастиц (суперпарамагнитные наночастицы) составлял $d < 20$ нм, и цепочечных агрегатов ($D_f = 1.2 \pm 0.1$), если их первичные наночастицы имели диаметр $d > 20$ нм (ферромагнитные наночастицы). При $T > 1043$ К,

т.е. выше температуры Кюри, образовывались вновь компактные агрегаты ($D_f = 1.7 \pm 0.1$).

Совместный пиролиз $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8 приводил к образованию зародышей углеродных нанотрубок внутри агрегатов Fe–C, рост которых был причиной разрыва агрегата на несколько частей, соединенных углеродными нанотрубками. Оценена минимальная критическая концентрация углерода в агрегате Fe–C, необходимая для образования углеродной нанотрубки при температуре реактора $T = 1173$ К и отношении $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i = 40$ она составила $\beta \approx 60$ ат. %. Выявлена тенденция изменения морфологии сложных агрегатов, состоящих из углеродных нанотрубок и частиц Fe_3C , с увеличением отношения начальных концентраций $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$ от 12 до 700. Морфология таких сложных агрегатов зависела от скорости нуклеации и скорости роста углеродных нанотрубок. При отношении $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i < 80$ скорости нуклеации и роста нанотрубок увеличивались с ростом $[\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i$, при этом наблюдался переход от компактных агрегатов Fe_3C с $D_f = 1.7-1.4$ до очень вытянутых агрегатов с углеродными нанотрубками ($D_f = 1.0-0.8$). В диапазоне отношений $80 < [\text{C}_3\text{H}_8]_i/[\text{Fe}(\text{CO})_5]_i < 700$ скорость нуклеации нанотрубок продолжала монотонно увеличиваться, в то время как скорость роста нанотрубок не изменялась, поэтому наблюдалось увеличение фрактальной размерности агрегатов от 1.0 до 1.2.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Цыбуле С.В. за проведение рентгеноструктурного анализа образцов, а также к.х.н. Зайковскому В.И. за проведение анализа образцов методом электронной микроскопии высокого разрешения. Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 04-03-33162, № 04-03-33163 и № 05-02-08290) и Президиумом Российской академии наук (проект 18.32).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Longwell J.P. // Proc. 19th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburg: The Combust. Inst. 1982. P. 1339.
2. Zimmer A.T. // J. Environ. Monit. 2002. V. 4. P. 628.
3. Goss K-U., Eisenreich S.J. // Atmospheric Environment. 1997. V. 31. № 17. P. 2827.
4. Koshland C.P. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburg: The Combustion Institute, 1996. P. 2049.
5. Nemmar A., Hoet P.H.M., Vanquickenborne B. // Circulation. 2002. V. 105. P. 411.
6. Rummung M.D., Reinelt D., Babushok V., Linteris G.T. // Combust. and Flames. 1999. V. 116 (1/2). P. 207.
7. Reinelt D., Linteris G.T. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburg: The Combustion Institute, 1996. P. 1421.
8. Vander Wal R.L., Ticich T.M. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 336. P. 24.
9. Vander Wal R.L., Ticich T.M., Curtis V.E. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 323. P. 217.
10. Satishkumar B.C., Govindaraj A., Sen R., Rao C.N.R. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 293. P. 47.
11. Bladh K., Falk L.K.L., Rohmund F. // Appl. Phys. A. 2000. V. 70 P. 317.
12. Beischer D., Winkel A. // Naturwissenschaften. 1937. V. 26/27. P. 420.
13. Kasper G., Show S-N., Shaw D.T. // J. Amer. Industrial Hygiene Assoc. 1980. V. 41. P. 288.
14. Kasper G. // Aer. Sci. and Technology. 1982. V. 1. P. 201.
15. Kasper G., Shaw D.T. // Aer. Sci. and Technology. 1983. V. 2. P. 369.
16. Kasper G., Wen H.Y. // Aer. Sci. and Technology. 1984. P. 405.
17. Veintemillas-Verdaguer S., Bomati O., Morales M.P. // Materials Lett. 2003. V. 57. P. 1184.
18. Orthner H.R., Roth P. // Materials Chemistry and Physics. 2002. V. 78. P. 453.
19. Мавлюев П.А., Анкилов А.Н. // Коллоид. журн. 1985. Т. 15. № 3. С. 523.
20. Мавлюев П.А., Анкилов А.Н., Бакланов А.М. и др. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46 № 6. С. 1136.
21. Ankilov A., Baklanov A., Mavliev R., Eremenko S. // J. Aer. Sci. 1991. V. 22. P. S325.
22. Fridlander S.K. Smoke, dust and haze. New York, Oxford: Oxford University Press, 2000.
23. Rogak S.N., Baltensperger U., Flagan R.C. // Aer. Sci. and Technology. 1991. V. 14. P. 447.
24. PDF [06-0696].
25. Lewis K.E., Golden D.M., Smith G.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3905.
26. Sorensen C.M., Feye G.D. // Aer. Sci. and Technology. 1996. V. 25. P. 328.
27. Onischuk A.A., di Stasio S., Karasev V.V. // J. Aer. Sci. 2003. V. 34. P. 383.
28. Karasev V.V., Ivanova N.A., Sadykova A.R. // J. Aer. Sci. 2004. V. 35. P. 363.
29. Onischuk A.A., Levykin A.I., Strunin V.P. // J. Aer. Sci. 2001. V. 31. P. 1363.
30. Onischuk A.A., Levykin A.I., Strunin V.P. // J. Aer. Sci. 2000. V. 31. P. 879.
31. Wasilevski P.J. Shock Waves and High Strain Rate Phenomena in Metals. New York: Plenum, 1981. P. 779.
32. Meakin P. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. P. 997.
33. Nubold H., Poppe T., Rost M. et al. // Icarus. 2003. V. 165. P. 195.
34. Niklasson G.A., Torebring A., Larsson C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1735.
35. Helgesen G., Skjeltop A.T., Mors P.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 1736.
36. Benson A.M. // AIChE J. 1967. V. 13. P. 903.
37. Bakh G., Novak Z., Korochuk S.I., Kalinenko R.A. // Kinet. Catal. 1974. V. 15. P. 1103.
38. Zychlinski W., Bach G., Heinrich K., Zimmermann G. // Chem. Tech. (Leipzig). 1979. V. 31. P.
39. Kalinenko R.A., Buravtseva E.N., Nametkin N.S. et al. // Kinet. Catal. 1983. V. 24. P.