

УДК 541.395

ОБРАЗОВАНИЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ АГРЕГАТОВ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА

© 2005 г. Н. А. Иванова, А. М. Бакланов, А. А. Онищук

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

Поступила в редакцию 29.07.2004

Исследовано образование агрегатов железа при пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в атмосфере Ar. Агрегаты железа состояли из первичных частиц со среднеарифметическим диаметром от 10 до 30 нм. Морфология агрегатов железа зависела от размера и свойств их первичных частиц. Цепочечные агрегаты образовывались из первичных частиц размером более 20 нм, обладающих ферромагнитными свойствами, при температуре ниже 1043 К. Компактные агрегаты состояли из суперпарамагнитных частиц размером менее 20 нм во всем температурном диапазоне и из частиц с $d > 20$ нм при $T > 1043$ К. Исследовано образование углеродных нанотрубок и волокон с включениями железа при совместном пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8 в атмосфере Ar. Проведен анализ их электронно-микроскопических изображений. Высказано предположение, что, образование углеродного зародыша происходит в микрополостях, созданных первичными частицами железа, и рост углеродной нанотрубки (или волокна) из сформировавшегося зародыша приводит к разделению агрегата железа на две (или более) части.

ВВЕДЕНИЕ

Металлосодержащие углеродные нанотрубки являются привлекательным объектом с точки зрения фундаментальной науки из-за их уникальных электронных, магнитных и оптических свойств и прикладных аспектов благодаря их возможному использованию в ксерографии и аккумуляционных системах [1], а также в качестве элементов жесткости в композитных материалах [2]. Металлические частицы проявляют квантовые эффекты по мере уменьшения их размеров, в то время как углеродные слои изолируют металлические частицы от влияния внешней среды. Кроме того, смазочные свойства графитовой оболочки полезны при использовании наноструктур в магнитной пленке и увеличении износоустойчивости материалов [3].

В настоящее время существует множество работ, направленных на получение нанотрубок и нанокапсул с металлическими включениями. Металлические частицы (никеля [4–7], кобальта [8–12], железа [3, 13–19], вольфрама [20, 21] и др.) в синтезе таких структур играют роль катализатора. Так, например, Сано с соавт. демонстрируют образование углеродных нанотрубок и нанокапсул, включающих частицы железа при пиролизе ферроцена в потоке водорода [13]. При разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в присутствии Mg наблюдалось образование железосодержащих углеродных нанотрубок и наночастиц [3]. В работе [14] описываются частицы железа и никеля в графитной оболочке, полученные путем отжига и механической обработки смеси сажа–металл. Кроме того, Гроберт с соавт. описывают получение углеродных нанотрубок, со-

держащих нанонити железа [15], при термоллизе C_{60} и ферроцена, а также нанотрубок, содержащих нанонити сплава железа и никеля, путем пиролиза смеси $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{C}_6\text{H}_6$ [16].

Детальный механизм, приводящий к образованию нанотрубок и нановолокон, еще полностью неизвестен. Имеется ряд работ, предлагающих различные механизмы их образования. В работе [22] описан механизм, в котором частица катализатора инициирует зарождение углеродной нанотрубки или волокна, не участвуя при этом в ее дальнейшем росте. Рост нанотрубки осуществляется путем присоединения атомов углерода на внешней поверхности растущей трубки. Юдасака с соавт. [23] рассматривают механизм, в котором образование нанотрубок осуществляется из сформировавшихся частиц расплавленного углерода и катализатора путем выделения углерода из металла при остывании системы. Образование металл-углеродных частиц осуществлялось посредством лазерного нагрева поверхности мишени. Во многих работах описываются механизмы роста нанотрубок при пиролитическом разложении CO, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 либо на поверхности адсорбента с нанесенным катализатором, либо в газовой фазе с летучим предшественником катализатора (типа $\text{Fe}(\text{CO})_5$). В последнем случае оба процесса – синтез катализатора (например, частиц железа) и синтез нанотрубок – осуществляются в газовой фазе. Николаев с соавт. [17] предложил и модель роста углеродных нанотрубок в газовой фазе. На начальной стадии процесса происходит образование кластеров железа в результате распада $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При увеличении размера кластеров CO разлагается на их поверхности по реакции

$\text{CO} + \text{CO} = \text{C}_{(\text{тв})} + \text{CO}_2$ с образованием твердого углерода. Далее формируется полусфера на частице окутанной углеродом частице, которая растет, образуя полуку трубку, однородную по диаметру. Механизм роста нанотрубок при пиролизе газообразных углеводородов на поверхности катализатора, помещенного на плоскую или пористую подложку, хорошо описан в публикациях [24–29]. Авторы работ [24–28] изучали механизм роста углеродных нановолокон, а Гроберт и др. [29] рассматривали механизм роста углеродных нанотрубок и нановолокон в присутствии катализатора на подложке. Ими была предложена модель, в которой углерод диффундирует на тыльную сторону каталитической частицы и, как следствие каталитическая частица поднимается от подложки и располагается на кончике растущего нановолокна или нанотрубки. В другой модели предполагается, что в процессе роста нановолокна металлические частицы погружаются под углеродный слой таким образом, что они остаются на подложке [30]. Углеродная оболочка, в данном случае, является адгезивом между поверхностью кварцевой подложки и катализатором [27].

На сегодняшний день работы, изучающие механизм образования углеродных наноструктур в газовой фазе, немногочисленны. Для того чтобы изучить газофазный рост углеродных наноструктур, необходимо провести комплексное исследование механизма их образования, включающее изучение кинетических закономерностей распада предшественника катализатора, образования каталитических частиц и агрегатов и непосредственное исследование образования и роста углеродных структур на частицах катализатора. Цель настоящей работы – изучение особенностей механизма образования углеродных наноструктур при термическом разложении пентакарбонила железа с пропаном в газовой фазе. Работа включает в себя изучение кинетических закономерностей разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, образования агрегатов железа их размера и морфологии при пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$, а также процессов образования и роста углеродных наноструктур при совместном пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образование аэрозоля происходило в кварцевом проточном реакторе с внутренним диаметром 30 мм. Нагрев осуществлялся с помощью внешнего нагревателя. Получение частиц железа осуществлялось при пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Для этого заранее приготовленная смесь $\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CO})_5$ подавалась на вход в реактор при атмосферном давлении. Мольная доля $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в исходной смеси, $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0$, при комнатной температуре варьировалась от $6.5 \cdot 10^{-6}$ до $9.4 \cdot 10^{-5}$. На выходе из реакто-

ра регистрировалась концентрация газов $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и CO методом ИК-спектроскопии. Проводилось также исследование совместного разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8 . В данном случае на вход в реактор подавалась смесь $\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_3\text{H}_8$ с $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 6.5 \cdot 10^{-6}$ и $n_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 1.2 \cdot 10^{-3}$. Во всех экспериментах объемная скорость потока на входе в реактор при атмосферном давлении и комнатной температуре составляла $8 \text{ см}^3/\text{с}$. Температура реактора варьировалась в диапазоне 453–1173 К, при этом время реакции изменялось от 15.2 до 6.7 с.

Счетную концентрацию и распределение по размерам аэрозольных частиц железа определяли с помощью диффузионного счетчика аэрозоля (ДСА), состоящего из аэрозольного спектрометра, конденсационного укрупнителя и фотоэлектрического счетчика. Аэрозольный спектрометр служил для определения размера аэрозольных частиц по их коэффициенту диффузии с помощью сетчатой диффузионной батареи. Конденсационный укрупнитель и фотоэлектрический счетчик представляли собой систему для определения счетной концентрации аэрозоля [31–33].

Морфологию и размер агрегатов железа анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, кристаллическая структура частиц анализировалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа в режиме дифракции электронов. Отбор образцов для электронной микроскопии осуществлялся терморететически.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Образование агрегатов железа при пиролизе смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Ar}$

Термическое разложение пентакарбонила железа приводит к образованию CO и аэрозольных частиц железа. Исследование кинетики разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ показало, что при температуре выше 443 К концентрация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на выходе из реактора монотонно уменьшается с течением лабораторного времени t_w работы реактора (рис. 1) при постоянной скорости подачи смеси. Это, очевидно, связано с модификацией поверхности стенки реактора благодаря осаждению железа на ней. С течением времени t_w концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и CO достигали стационарных значений. Рисунок 2 показывает зависимость стационарной концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ от температуры реактора T .

В результате пиролиза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образуются аэрозольные агрегаты железа, состоящие из первичных частиц. Пример изображений агрегатов железа представлен на рис. 3. Диаметр первичных наночастиц находился в диапазоне 5–30 нм. Рисунок 4 иллюстрирует пример распределения

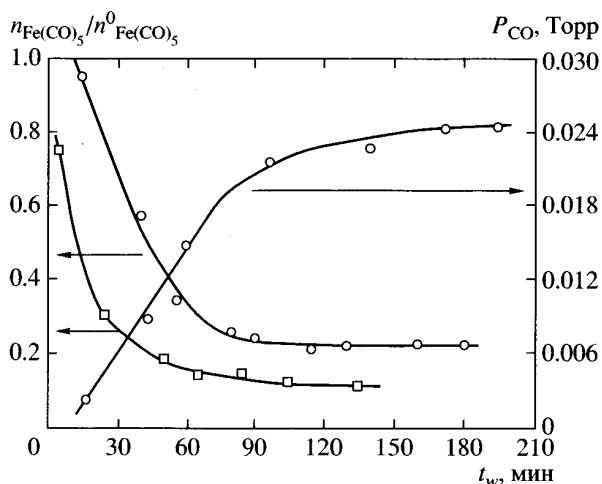


Рис. 1. Зависимость концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и парциального давления CO на выходе из реактора от лабораторного времени t_w работы реактора ($n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0$ и $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}$ – мольные доли $\text{Fe}(\text{CO})_5$ соответственно на входе в реактор и на выходе из него); $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 6.5 \cdot 10^{-6}$, $T = 463$ К (круглые символы), $T = 473$ К (квадратные символы).

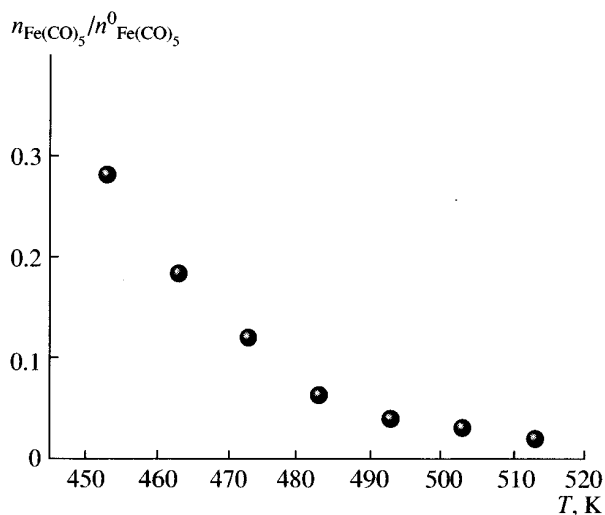


Рис. 2. Зависимость стационарной концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на выходе из реактора от температуры реактора T . Мольная доля $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на входе в реактор – $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 6.5 \cdot 10^{-6}$.

первичных наночастиц по диаметру, полученных при мольной доле на входе в реактор $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 9.4 \cdot 10^{-5}$ и $T = 873$ К. Рисунок 5 показывает среднеарифметический диаметр первичных наночастиц как функцию температуры для различных ис-

ходных концентраций $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Как видно, среднеарифметический диаметр наночастиц возрастает с увеличением температуры реактора от нескольких до десятков нанометров.

Радиус агрегатов железа определялся из их электронно-микроскопических изображений по выражению

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

где L и W – длина и ширина прямоугольника, описывающего агрегат. На рис. 6 представлены примеры распределения агрегатов железа по радиусу: рис. 6а – типичное распределение по диаметру, полученное с помощью ДСА, рис. 6б – из обработки электронно-микроскопических изображений. Видно, что результаты, полученные разными методами для данных условий, имеют хорошее согласие.

Распределение агрегатов железа хорошо описывалось логнормальной функцией:

$$f(R) = \frac{1}{R \sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left\{ -\frac{[\ln(R/R_g)]^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right\}, \quad (2)$$

где R_g – средний геометрический радиус, σ_g – стандартное геометрическое отклонение. Величина σ_g в нашем случае существенно не зависела от температуры реактора и составляла 1.7 ± 0.1 .

Зависимость среднеарифметического радиуса агрегатов от температуры реактора показана на рис. 7б. В диапазоне температур от 453 до 570 К происходит увеличение, а при $T > 570$ К – уменьшение размера агрегатов с ростом температуры. По-видимому, падение размера агрегатов при $T > 570$ К с ростом температуры связано с уменьшением пересыщения паров железа.

Рисунок 7а демонстрирует падение счетной концентрации агрегатов железа при увеличении температуры реактора.

Электронная дифракция показала, что кристаллическая структура агрегатов железа, образующихся при температуре выше 673 К, представлена в виде α - и γ -фаз. При температуре ниже 673 К электронографические линии не наблюдались, что может быть связано с малым размером кристаллитов железа.

Морфология агрегатов железа нами описана в рамках фрактальной размерности D_f , которая определяется из степенного закона связующего массу M агрегата с его радиусом R по выражению [34]

$$M \propto R^{D_f}. \quad (3)$$

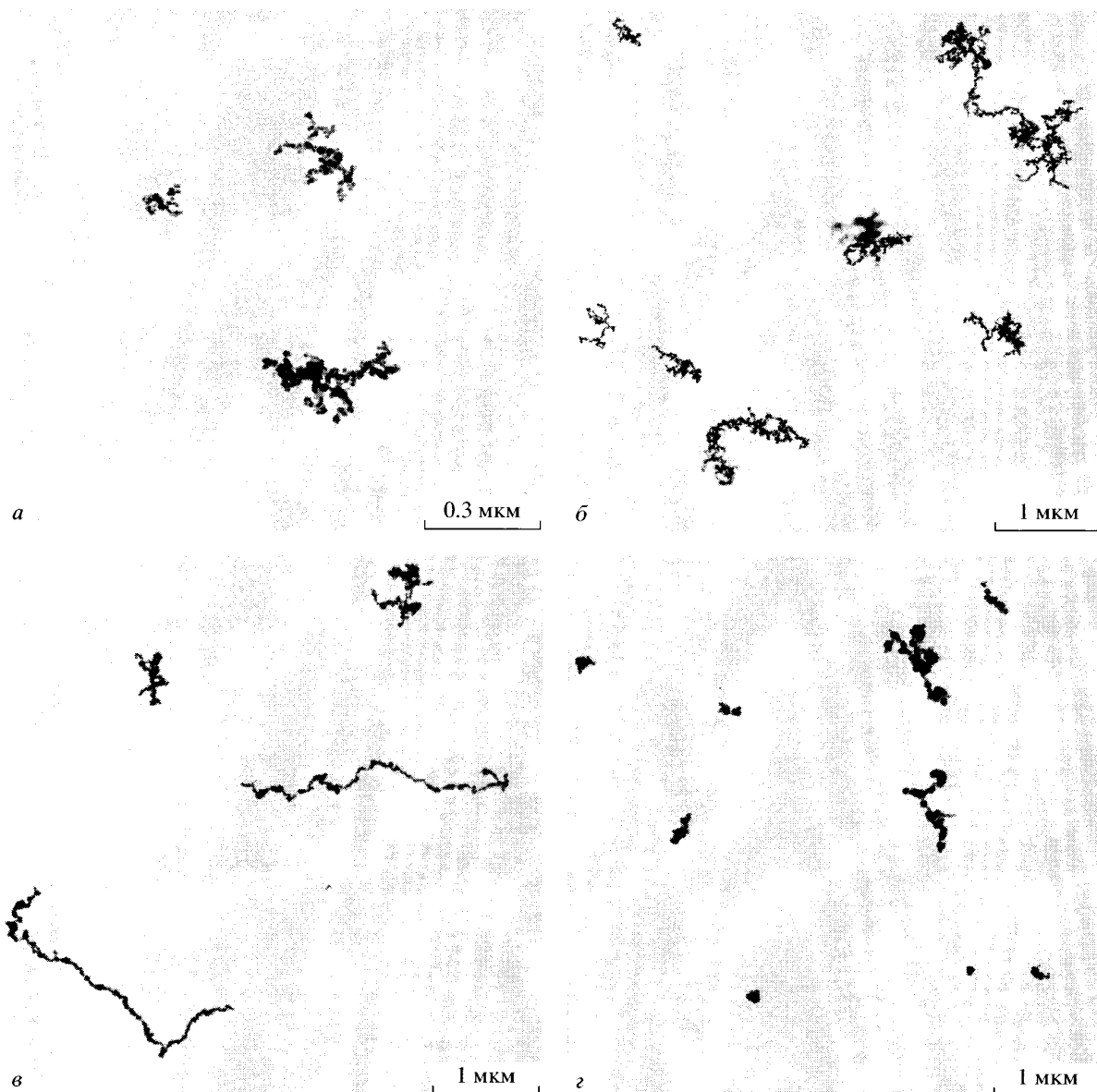


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения агрегатов железа при $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 9.4 \cdot 10^{-5}$ и $T = 453 \text{ K}$ (а), 573 K (б), 873 K (в), 1173 K (г).

Значение радиуса каждого агрегата находили из (1). Для определения массы (в относительных единицах) измерялась интегральная плотность изображения каждого агрегата. Эта процедура включала следующие шаги. Изображение анализировали в виде файла в формате ТИФ. Интегральную плотность определяли как сумму значений относительного почернения всех пикселей, которые составляли изображение агрегата, при этом вычиталось фоновое почернение. Предполагается, что локальная плотность в изображении агрегата про-

порциональна локальной толщине исходного агрегата. Таким образом, масса исходного агрегата пропорциональна соответствующей интегральной плотности его изображения. Это приближение представляется приемлемым, так как известно, что фрактальная размерность двумерной проекции приблизительно соответствует значению D_f исходного 3D-объекта, при $D_f < 2$ [34, 35]. На рис. 8 представлен типичный пример зависимости массы агрегата от его радиуса в логарифмических координатах.

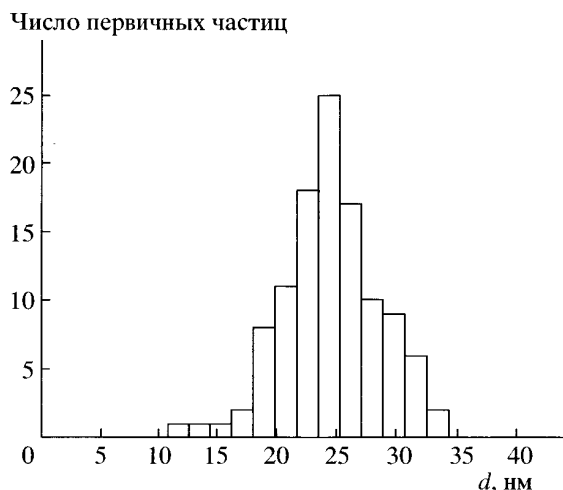


Рис. 4. Пример распределения первичных наночастиц железа по диаметру d при $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 9.4 \cdot 10^{-5}$ и $T = 873$ К.

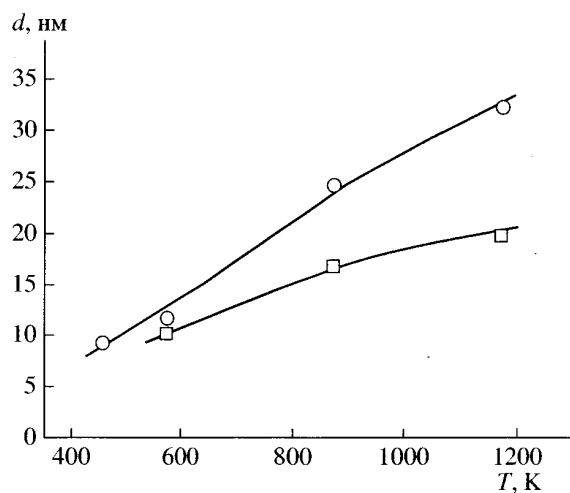


Рис. 5. Зависимость среднего арифметического диаметра d первичных наночастиц железа от температуры реактора T : □ – $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 1.6 \cdot 10^{-5}$, ○ – $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 9.5 \cdot 10^{-5}$.

Изменение морфологии агрегатов железа с увеличением температуры реактора при $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 9.4 \cdot 10^{-5}$ продемонстрировано на рис. 3. Как видно, при $T = 453$ К агрегаты компактные (рис. 3а). Для $T = 873$ К характерны цепочечные агрегаты (рис. 3в). При температуре пиролиза 1173 К снова образуются компактные агрегаты (рис. 3г). Зависимость фрактальной размерности агрегатов железа от температуры реактора представлена на рис. 9. При исходной доле $\text{Fe}(\text{CO})_5$ $n^0 = 9.4 \cdot 10^{-5}$ и температуре пиролиза $T < 500$ К фрактальная

размерность имеет значение 1.7. В диапазоне от 500 до 1000 К наблюдается тенденция падения D_f от 1.6 до 1.2 с ростом температуры. При температуре более 1040 К фрактальная размерность возрастает до 1.7–1.8. В случае агрегатов железа, образующихся при исходной мольной доле $\text{Fe}(\text{CO})_5$ $n^0 = 1.5 \cdot 10^{-5}$, зависимость фрактальной размерности от температуры выражена гораздо более слабо, чем при высоких начальных концентрациях пентакарбонила железа (рис. 9).

2. Образование углеродных наноструктур с включениями железа

В температурном диапазоне от 1073 до 1173 К при совместном пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8 наблюдалось образование углеродных наноструктур с включениями железа (нанотрубок (рис. 10), нановолокон и частиц в углеродной оболочке (рис. 11)). При этих температурах средняя длина углеродных трубок и волокон составила $5.2 \cdot 10^3$ нм, а средний диаметр – 30 нм. Типичный пример распределения нанотрубок и нановолокон по длине представлен на рис. 12. Доля нанотрубок и нановолокон составляла 40%, остальная часть – частицы железа в углеродной оболочке. В большинстве случаев нанотрубки и нановолокна завершались с обоих концов частицами железа в углеродной оболочке (рис. 10а–в, 11г). Некоторые из них содержали включения частиц железа, как показано на рис. 10г. Отметим, что наблюдалось образование нанотрубок, неоднородных по диаметру (рис. 10а), что, возможно, обусловлено присутствием каталитически активных кластеров железа в стенке формирующейся нанотрубки, которые способствуют ее утолщению на определенных участках. При температуре пиролиза $1073 \leq T \leq 1173$ К частицы железа в углеродной оболочке имели средний размер 70–80 нм. Толщина оболочки частиц варьировалась от 4 до 60 нм. Типичная толщина углеродной оболочки составляла около 20 нм.

При температуре ниже 1070 К наблюдалось образование только агрегатов железа, что было установлено по электронно-микроскопическому контрасту изображения.

ОБСУЖДЕНИЕ

1. Пиролиз смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Ar}$

В настоящее время в литературе имеется ряд публикаций [36–40], в которых изучаются кинетические закономерности газофазного распада пентакарбонила железа. Общепринятыми являются механизм последовательного отрыва лигандов от молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и образование промежуточных частиц $\text{Fe}(\text{CO})_x$, $x = 1-4$. В работе [40] была экспериментально измерена константа первого

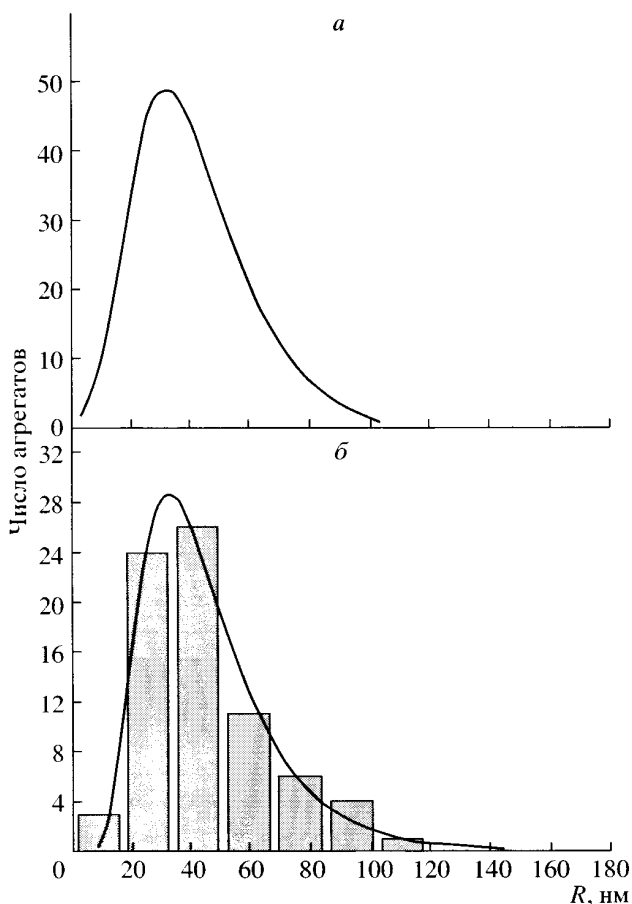


Рис. 6. Распределения агрегатов Fe по радиусу R при $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 9.4 \cdot 10^{-5}$: a – данные ДСА; b – данные электронной микроскопии – гистограмма ($T = 453$ К), линия соответствует логнормальному распределению при стандартном геометрическом отклонении $\sigma_g = 1.8$.

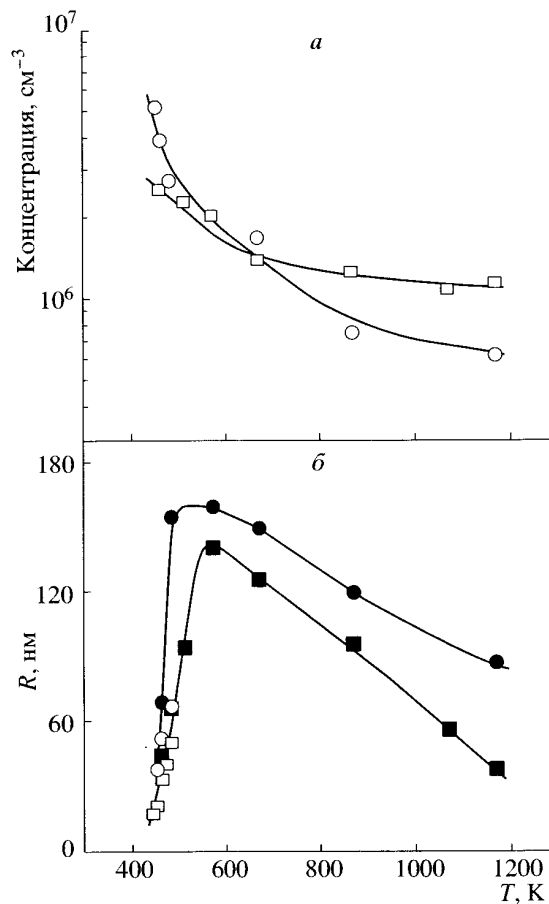


Рис. 7. Зависимость концентрации агрегатов железа (a) и их среднеарифметического радиуса R (b) от температуры реактора: \square, \blacksquare – $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 6.5 \cdot 10^{-6}$, \circ, \bullet – $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 1.6 \cdot 10^{-5}$; полые символы – данные ДСА, затемненные – данные электронной микроскопии.

порядка гомогенного разложения пентакарбонила железа при лазерном пиролизе:

$$k_{\text{Fe}(\text{CO})_5} [\text{с}^{-1}] = 5.01 \cdot 10^{15} \exp[(-165.5 \pm 9977)/RT]. \quad (4)$$

Представляет интерес оценить возможный вклад гомогенного пиролиза в настоящей работе. Согласно результатам, представленным в работе [40], отрыв CO лиганда от молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – лимитирующая стадия, дальнейший распад нестабильных осколков $\text{Fe}(\text{CO})_x$ до CO и Fe – быстрый и необратимый процесс. Поэтому мы будем учитывать при оценках только значение скорости распада $\text{Fe}(\text{CO})_5$ по первой ступени (4), полагая, что разложение осколков $\text{Fe}(\text{CO})_x$ и возможное их взаимодействие с исходными молекулами $\text{Fe}(\text{CO})_5$

несущественно. Гомогенное разложение пентакарбонила железа описывается кинетикой первого порядка:

$$\frac{n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0}{n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}} = \exp(-k_{\text{Fe}(\text{CO})_5} \tau), \quad (5)$$

где $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0$ и $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}$ – мольная доля $\text{Fe}(\text{CO})_5$ соответственно на входе в реактор и на выходе из него, τ – время реакции (с). При температуре 473 К и времени реакции 14.2 с степень гомогенного разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, оцененная с помощью (4), (5), составила 0.02, что существенно меньше экспериментально измеренной в данной работе величины (рис. 2). Это позволяет предположить, что при данной температуре преобладает гетеро-

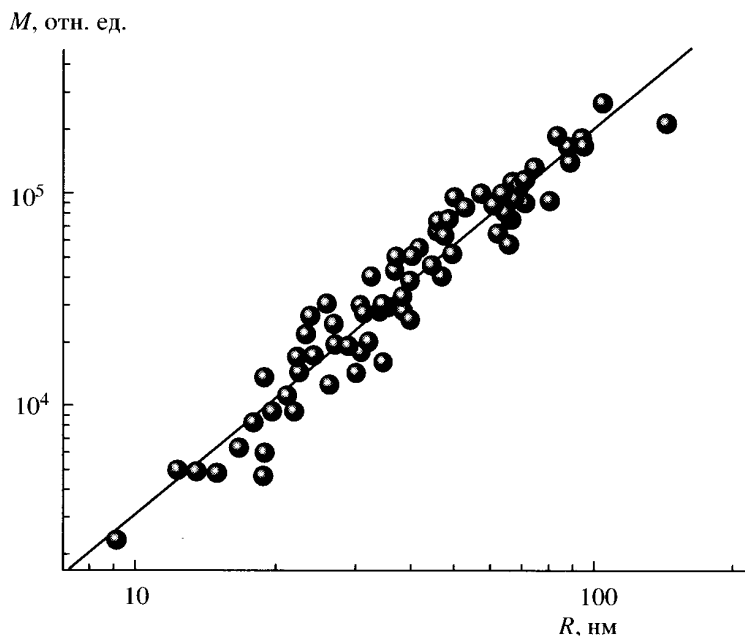


Рис. 8. Зависимость массы агрегатов M от их радиуса R в логарифмических координатах при $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 9.4 \cdot 10^{-5}$ и $T = 453 \text{ K}$; $D_f = 1.81 \pm 0.04$.

генное разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на стенках реактора. При $T = 530 \text{ K}$ степень разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, оцененная с помощью выражения для константы скорости (4), совпадает с измеренной в данной работе и составляет 98%. На основании этих оценок можно предположить, что при $T > 530 \text{ K}$ преобладает гомогенный распад пентакарбонила железа.

Как видно из рис. 9, при $T < 900 \text{ K}$ и $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 9.4 \cdot 10^{-5}$ значение фрактальной размерности уменьшается от 1.8 до 1.2 с ростом температуры. При температуре более 1040 K наблюдается рост фрактальной размерности до 1.7 с увеличением температуры. Такую зависимость D_f агрегатов железа от температуры можно объяснить изменением размера и свойств их первичных частиц. В температурном диапазоне от 450 до 570 K размер первичных частиц был менее 15 нм (рис. 5). Известно, что частицы железа такого размера суперпарамагнитны [41]. Между ними отсутствуют дальнедействующие взаимодействия при коагуляции, и образование агрегатов идет по механизму диффузионно-контролируемой агрегации кластер-кластер (ДКАКК). Для этого механизма характерно образование агрегатов с фрактальной размерностью $D_f = 1.7-1.9$ [42-45]. При температуре от 570 до 1040 K средний размер первичных частиц составлял 15-30 нм (рис. 5). Значительная доля таких частиц обладает ферромагнитными свойствами [46]. Между ферромагнитными час-

тицами имеют место дальнедействующие дипольные взаимодействия при коагуляции, которые приводят к образованию цепочечных агрегатов ($D_f = 1.2-1.5$) [46-49]. При $T = 1043 \text{ K}$ железо теряет свойство ферромагнетика и становится пара-

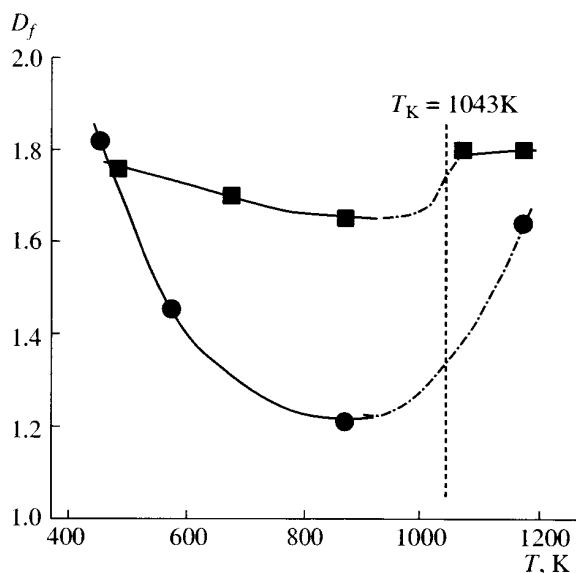


Рис. 9. Фрактальная размерность D_f агрегатов железа как функция температуры реактора T (\bullet — $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 9.4 \cdot 10^{-5}$, \blacksquare — $n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^0 = 6.5 \cdot 10^{-6}$, T_K — точка Кюри).

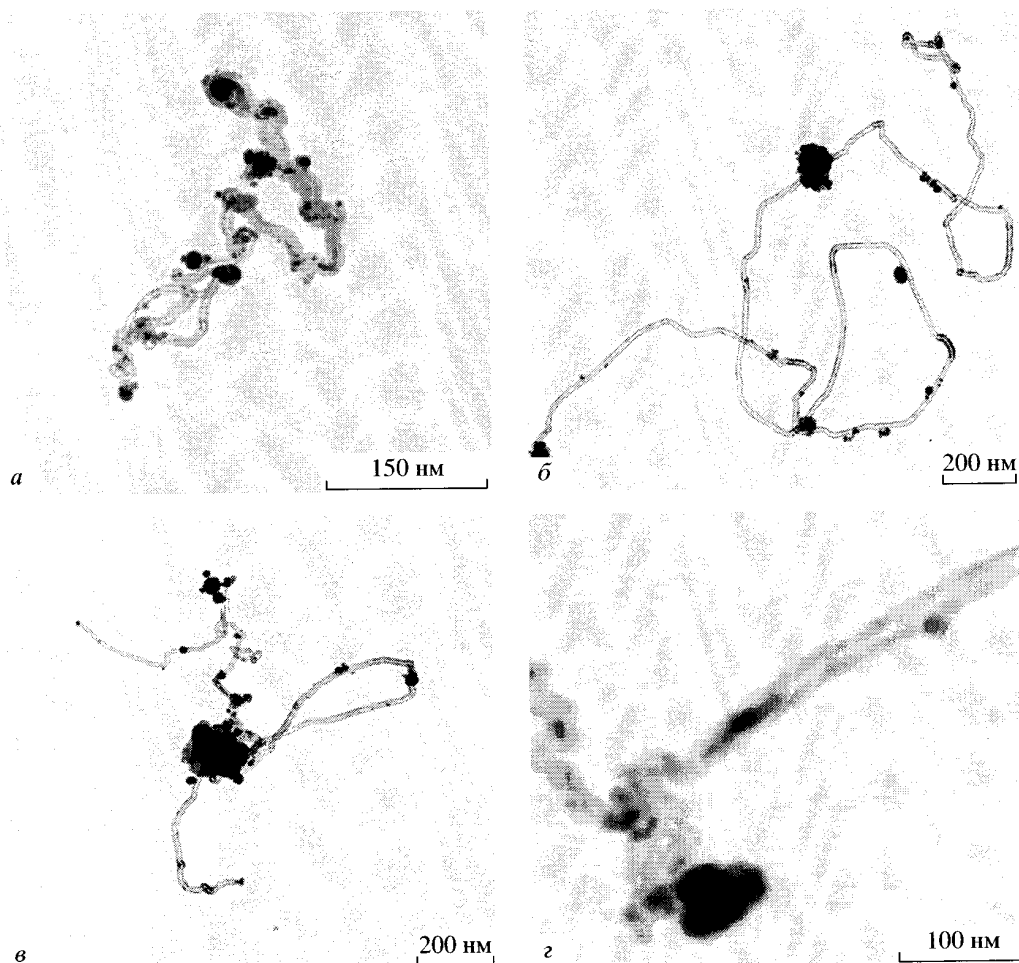


Рис. 10. Примеры электронно-микроскопических изображений углеродных нанотрубок: *a* – $T = 1073$ К, *б*, *в* – $T = 1173$ К; *z* – фрагмент нанотрубки с включением железа ($T = 1173$ К).

магнитным. Поэтому при $T > 1043$ К агрегаты образуются по механизму ДКАКК. Данное объяснение зависимости D_f от температуры подтверждается зависимостью, полученной для более низкой мольной доли $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на входе в реактор (см. рис. 9, квадратные символы). При более низкой концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образование агрегатов происходило из первичных частиц со среднеарифметическим размером около 13 нм, т.е. эти частицы в большинстве своем были суперпарамагнитны во всем температурном диапазоне.

2. Механизм образования углеродных наноструктур с включениями железа

В разделе “Результаты” было показано, что образование углеродных нанотрубок и нановолокон наблюдалось нами в температурном диапазоне 1073–1173 К. В работе [50] была экспериментально измерена константа скорости гомогенного пи-

ролиза C_3H_8 , которая может быть представлена в виде

$$k_{\text{C}_3\text{H}_8} [\text{с}^{-1}] = 1.27 \cdot 10^{12} \exp\{(-234.5)/RT\}. \quad (6)$$

Для температуры 1073 К константы скорости разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8 , рассчитанные с помощью (4), (6), составляют $4.4 \cdot 10^7$ и 4.9 с^{-1} , соответственно. Другими словами, в нашем температурном диапазоне скорость термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ много больше скорости разложения пропана. Из выражений (4), (6) легко оценить, что на входе в реактор уже при достижении температуры ~ 650 К происходит полное разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$, в то время как полное разложение пропана происходит в горячей зоне при температуре 1073 К на расстоянии 4.5 см от начала зоны реакции. Таким образом, механизм образования агрегатов и углеродных наноструктур при совместном пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8 можно представить следующим образом. На входе в реактор при сравнительно

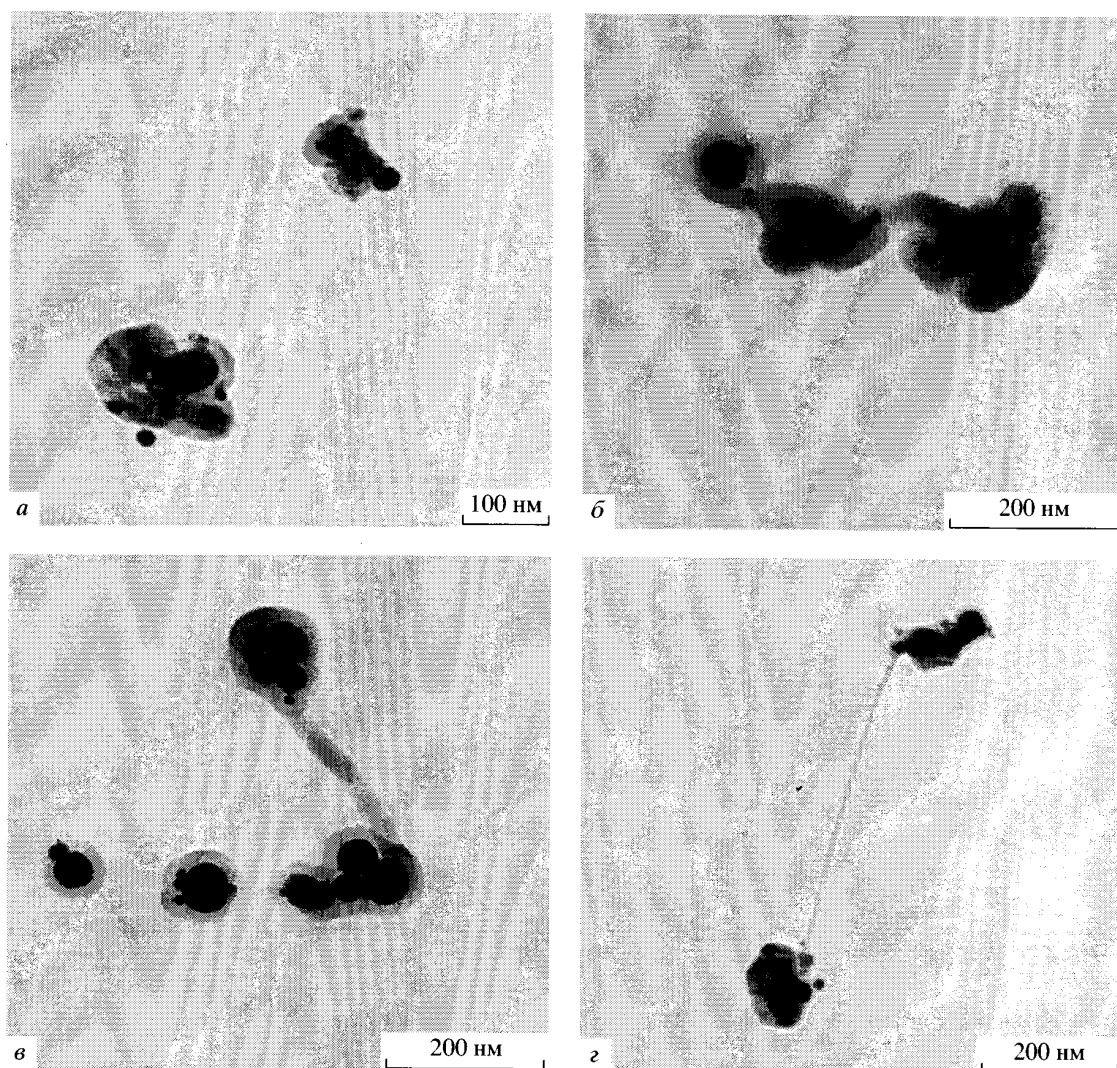
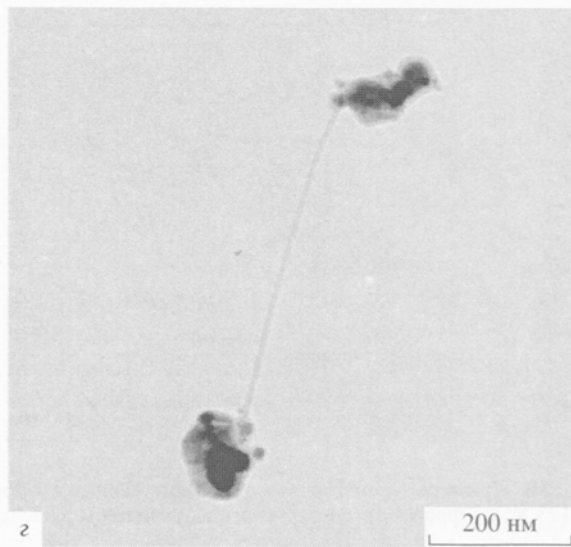
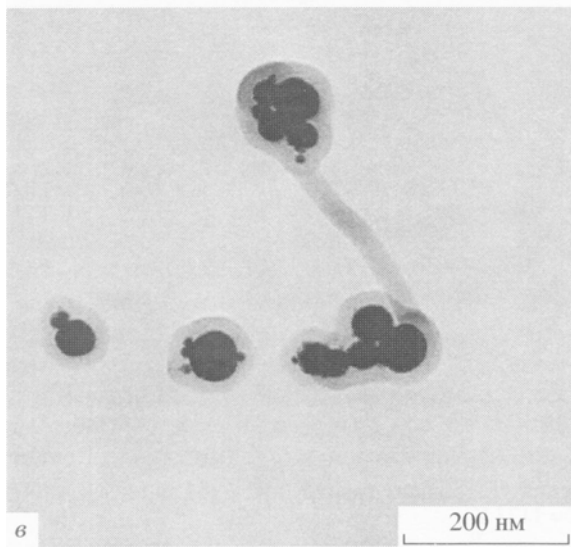
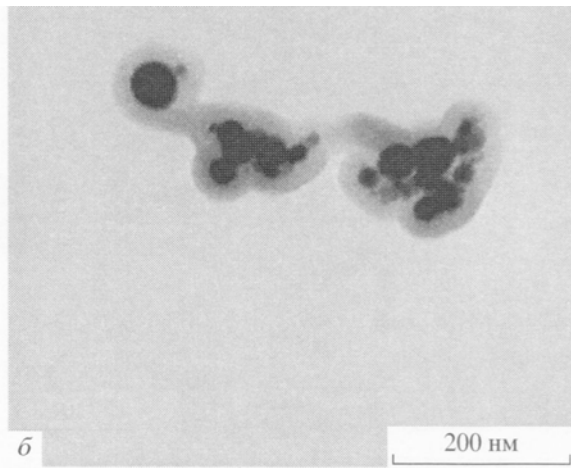
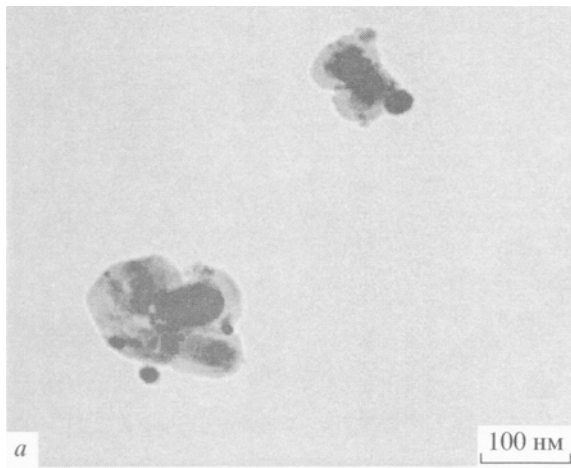


Рис. 11. Электронно-микроскопические изображения частиц железа в углеродной оболочке (а) и углеродных нановолокон (б–г), $T = 1073$ К.

низких температурах происходит разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с образованием первичных частиц железа. Дальнейшая коагуляция этих частиц приводит к образованию агрегатов железа. Далее в высокотемпературной зоне происходит гетерогенное разложение пропана и промежуточных продуктов этого распада на поверхности агрегатов железа. В результате образуются сложные аэрозольные частицы, состоящие из агрегатов железа в центре и углеродной оболочки снаружи. Данные электронографического анализа свидетельствуют, что оболочка состоит из аморфного углерода. В ходе образования углеродной оболочки происходит диффузия углерода в частицы железа. В результате раствор углерода в железе становится пересыщенным [51]. При достижении критического пересыщения начинается нуклеация,

приводящая к формированию графитоподобного углерода. Можно предположить, что углеродные зародыши образуются в микрополостях, созданных первичными частицами железа. В экспериментах по совместному пиролизу $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_3H_8 размер первичных частиц в агрегатах составлял ~ 10 нм. Таким образом, характерный размер микрополостей между первичными частицами составлял несколько нанометров. Этот размер микрополостей согласуется с критическим размером углеродного зародыша, который составляет 3.5 нм при $T = 1100$ К при нуклеации на поверхности железа [52]. После образования зародыша, по-видимому, происходит рост многостенной нанотрубки, приводящий к разделению агрегата на две (или более) части. Такой механизм роста объясняет тот факт, что большая часть наблюдавших-



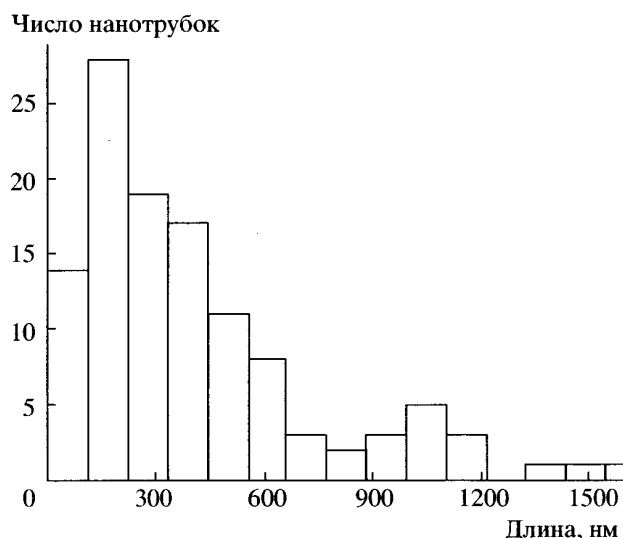


Рис. 12. Распределение углеродных нанотрубок и волокон по длине при $T = 1173$ К.

ся в данной работе нанотрубок и волокон расположена между двумя (или более) агрегатами (или частицами) железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данного исследования мы установили, что морфология агрегатов железа существенно зависит от температуры их образования. Цепочечные ($D_f = 1.2-1.5(\pm 0.1)$) агрегаты образуются из первичных наночастиц размером >20 нм, обладающих ферромагнитными свойствами в температурном диапазоне от 570 до 1040 К. Агрегация суперпарамагнитных наночастиц железа размером менее 20 нм во всем температурном диапазоне, так же как и агрегация крупных первичных частиц ($d > 20$ нм) при температуре выше 1043 К, приводит к образованию компактных структур с фрактальной размерностью $D_f = 1.7-1.8$.

На основе анализа электронно-микроскопических изображений углеродных наноструктур и проведенных оценок было высказано предположение, что образование углеродного зародыша происходит между первичными частицами агрегата железа. Рост углеродной нанотрубки (или волокна) из сформировавшегося зародыша приводит к разделению агрегата железа на две (или более) части.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 04-03-33162 и № 04-03-33163) и Президиумом Российской академии наук (проект 18.32).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schnitzler M.C., Oliveira M.M., Ugarte D., Zarbin A.J.G. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 381. P. 541.
2. Serp Ph., Corrias M., Kalck Ph. // Appl. Catalysis A: General. 2003. V. 253. P. 337.
3. Liu S., Tang X., Mastai Y., Felner I. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 2502.
4. Guo T., Nikolaev P., Thess A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 243. P. 49.
5. Czerwosz E., Dluzewski P. // Diamond and Related Materials. 2000. V. 9. P. 901.
6. Choi J.H., Lee T.Y., Choi S.H. et al. // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. P. 794.
7. Furuta H., Ikuno T., Shikina N. et al. // Physica B. 2002. V. 323. P. 299.
8. Glerup M., Kanzow H., Almairac R. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 377. P. 293.
9. Piedigrosso P., Konya Z., Tendeloo G. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 163.
10. Huh Y., Lee J.Y., Cheon J. et al. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2297.
11. Liu S., Zhu J. // Appl. Phys. A. 2000. V. 70. P. 673.
12. Terrones M., Grobert N., Zhang J.P. et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 299.
13. Sano N., Akazawa H., Kikuchi T., Kanki T. // Carbon. 2003. V. 41. P. 2159.
14. Bokhonov B., Korchagin M. // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 333. P. 308.
15. Grobert N., Hsu W. K., Zhu Y. Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 21. P. 3363.
16. Grobert N., Mayne M., Terrones M. et al. // Chem. Comm. 2001. № 5. P. 471.
17. Nikolaev P., Bronikowski M.J., Bradley R.K. et al. // Phys. Lett. 1999. V. 313. P. 91.
18. Tibbetts G.G. // J. Crystal Growth. 1985. V. 73. P. 431.
19. Le Qu.T., Schouler M.C., Garden J., Gabelle P. // Carbon. 1999. V. 37. P. 505.
20. Zhang Y., Zhang Q., Li Y. et al. // Solid State Comm. 2000. V. 115. P. 51.
21. Lee C. J., Lyu S. C., Kim H. et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 361. P. 469.
22. Gamaly E.G., Ebbesen T. W. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 2083.
23. Yudasaka M., Kasuya Y., Kokai F. et al. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 377.
24. Benissad F., Gabelle P., Coulon M., Bonnetain L. // Carbon. 1988. V. 26. P. 61.
25. Benissad F., Gabelle P., Coulon M., Bonnetain L. // Carbon. 1988. V. 26. P. 425.
26. Kato T., Haruta K., Kusakabe K., Morooka S. // Carbon. 1992. V. 30. P. 989.
27. Yudasaka M., Kikuchi R., Ohki Y., Yoshimura S. // Carbon. 1997. V. 35. P. 195.
28. Tibbetts G.G., Devour M.G., Rodda E.J. // Carbon. 1987. V. 25. P. 367.
29. Grobert N., Terrones M., Trasobares S. et al. // Phys. A. 2000. V. 70. P. 175.
30. Serp Ph., Madronero A., Figueiredo J.L. // Fuel. 1999. V. 78. P. 837.

31. Мавлиев Р.А., Анкилов А.Н. // Коллоид. журн. 1985. Т. 15. № 3. С. 523.
32. Мавлиев Р.А., Анкилов А.Н., Бакланов А.М. и др. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46 № 6. С. 1136.
33. Ankilov A., Baklanov A., Mavliev R., Eremenko S. // J. Aer. Sci. 1991. V. 22. P. 325.
34. Fridlander S.K. Smoke, dust and haze. New York, Oxford: Oxford University Press, 2000.
35. Rogak S.N., Baltensperger U., Flagan R.C. // Aer. Sci. and Technology. 1991. V. 14. P. 447.
36. Айзатулин С.К., Заслонко И.С., Смирнов В.Н., Сутугин А.Г. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 6. С. 851.
37. Крестинин А.В., Смирнов В.Н., Заслонко И.С. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 3. С. 418.
38. Warnatz J., Behrendt F., Sojka J. et al. // Proc. 3rd Workshop on Modelling of Chemical Reaction Systems. Germany, Heidelberg, 1996.
39. Диденкулова И.И., Переpletчиков М.Л., Александров Ю.А. // ЖФХ. 1990. Т. 64. С. 3404.
40. Lewis K.E., Golden D.M., Smith G.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3905.
41. Wasilevski P.J. Shock Waves and High Strain Rate Phenomena in Metals. New York: Plenum, 1981. P. 779.
42. Samson R.J., Mulholland G.W., Gentry J.W. // Langmuir. 1987. V. 3. P. 272.
43. Meakin P. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. P. 997.
44. Raymond F., Mountain D., George W. and et. al. // J. Colloid and Interface Sci. 1986. V. 114. P. 67.
45. Sutherland D.N., Goodarz-Nia I. // Chem. Engineer. Sci. 1971. V. 26. P. 2071.
46. Nubold H., Poppe T., Rost M. et al. // Icarus. 2003. V. 165. P. 195.
47. Niklasson G.A., Torebring A., Larsson C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1735.
48. Helgesen G., Skjeltorp A.T., Mors P.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 1736.
49. Исхаков Р.С., Колмогорцев С.В., Балев А.Д., Окотруб А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. Т. 78. Вып. 4. С. 271.
50. Venson A.M. // AIChE J. 1967. V. 13. P. 903.
51. Kanzow H., Ding A. // Phys. Review B. 1999. V. 60. № 15. P. 11180.
52. Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Бутенко Ю.В. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 5. С. 791.