

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 548.0:53

### ФОРМЫ УГЛЕРОДА, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ОКСАЛАТОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

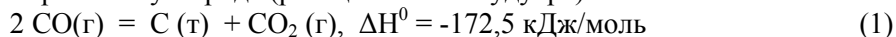
© 2010 В. Н. Колесников, В. Н. Баумер

Термолиз оксалатов железа, кобальта, никеля сопровождается реакцией диспропорционирования углерода из образующегося монооксида углерода на металлах-катализаторах Fe, Co, Ni *in statu nascendi*. При этом кроме графита, образуются фазы аморфного углерода в формах 1- и 2-мерных частиц, представляющих собой окрашенные в разные цвета усы (вискеры) – нитевидные волокна длиной до 10-20 мм, сплошные или трубчатые, а также лентообразные усы.

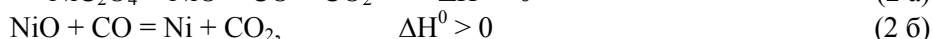
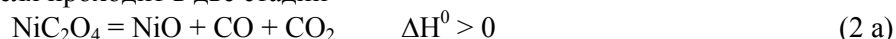
**Ключевые слова:** термолиз оксалатов железа, кобальта, никеля, химическая реакция диспропорционирования углерода, графит, 1- и 2-мерные частицы «аморфного углерода», нитевидные вискеры.

#### Введение

Реакция диспропорционирования углерода (реакция Белла–Будуара)



удовлетворяет требованиям химического транспорта углерода, и в [1-3] приводятся примеры использования ее для получения углерода в форме графита, сажи и нитевидных кристаллов графита – вискерев (усов). Нами установлено, что образующийся по реакции (1) углерод может принимать весьма разнообразные окрашенные формы в зависимости от концентрации монооксида углерода, температуры и катализатора реакции (1), проходящей в таких специфических условиях. Это трубчатые и ленточные нитевидные усы-вискеры, пластинчатые и трехмерные кристаллы графита, а также одно- и двухмерные частицы аморфного углерода – «аморфного алмаза» [4,11]. Известно, что образование нитевидных усов, лент, пластинок или трехмерных частиц твердой фазы существенно зависит от степени пересыщения при росте из паров [1-3]. Размерность частиц образующейся твердой фазы повышается с ростом пересыщения, а также зависит от природы катализатора. В наших экспериментах источником монооксида углерода служил термолиз оксалатов железа, кобальта и никеля. По данным работы [5], термическое разложение оксалата никеля проходит в две стадии



Этим реакциям предшествует дегидратация  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которая не сказывается на процессах (2 а,б) так как вода предварительно удаляется из реакционной зоны. Реакции (2 а,б) проходят в области 340–390°C. В этой же области разлагаются и оксалаты железа и кобальта. По мере разложения соли, образующийся монооксид углерода частично диспропорционирует по реакции (1), образуя разнообразные формы углерода.

Основным продуктом термолиза солей являются высокодисперсные порошки металлов Ni, Co, Fe, по дисперсности и пористости приближающиеся к нанокристаллическим и нанопористым материалам [4,5,7]. В момент образования частицы металла величиной  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  мкм взаимно припекаются, образуя пористые сростки с удельной поверхностью 10–50 м<sup>2</sup>/г и микропорами сквозными открытыми, тупиковыми и закрытыми. Высокая сорбционная и активная каталитическая способность Fe, Co, Ni отмечаются во многих работах [1,2,4,6]. В нашем случае это, в момент образования металлов, особенно существенно для реакции (1) и последующих процессов образования из атомов углерода его твердых фаз.

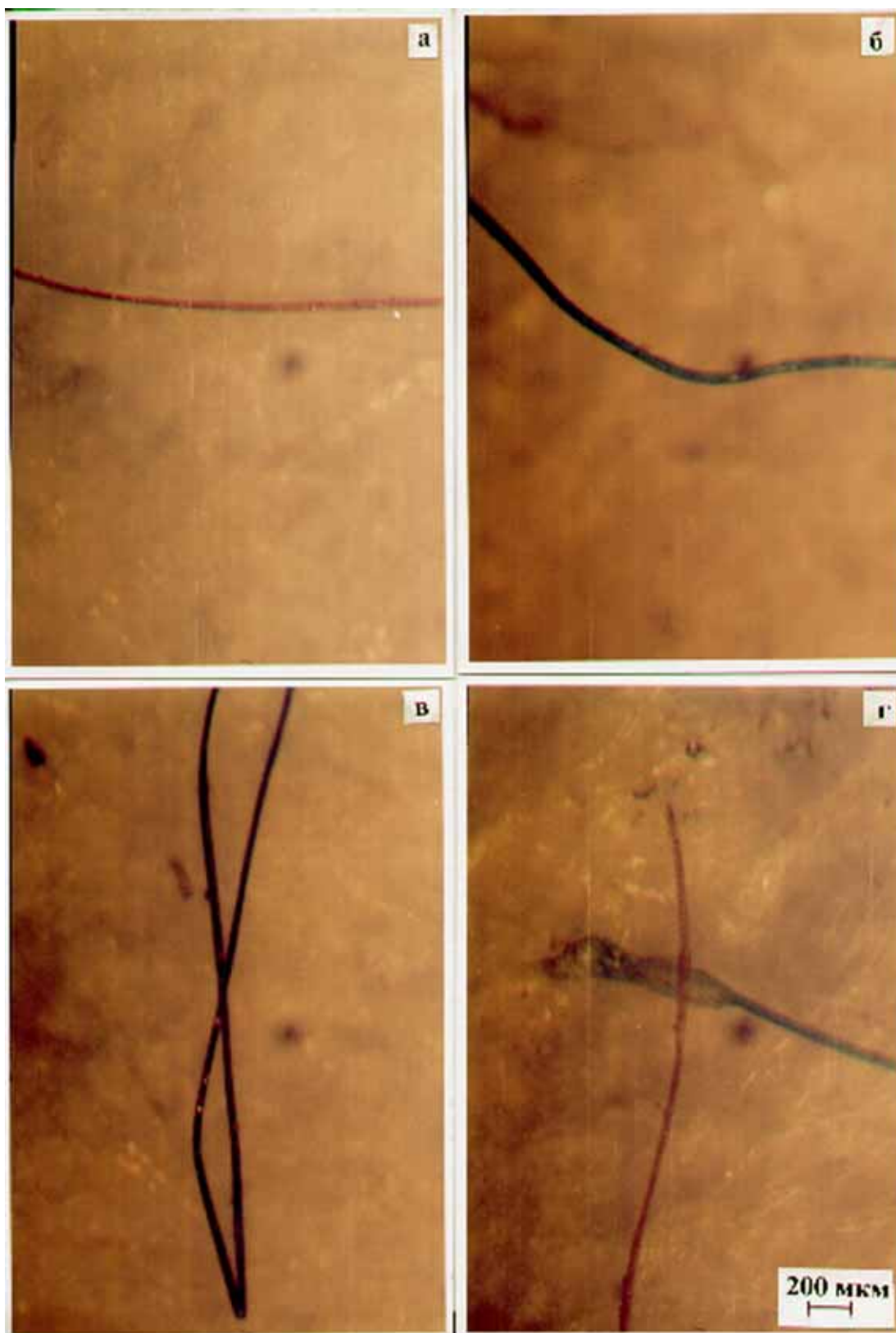
#### Результаты и обсуждение

Термолиз порошков оксалатов проводился в открытой стеклянной реторте медленным нагреванием до 400°C. Свободно насыпанный порошок соли с размером частиц 1-5 мкм в результате термолиза по уравнениям (2 а,б) превращается в пористые сростки мельчайших кристал-

лов металла с большой удельной поверхностью и пористостью. В момент образования металл является особенно активным катализатором, и параллельно с разложением соли на поверхности металла проходит реакция (1) по мере образования СО. Суммарное давление газов в сосуде равно атмосферному; константа равновесия для реакции (1) равна  $K_p \sim 10^{-4}$ . Поэтому можно считать, что образовавшиеся на поверхности металла атомы углерода создают сильно пересыщенный двумерный пар, так как равновесное давление паров углерода в этой области температур составляет  $\approx 10^{-20}$  Па [9]. Таким образом, формирование твердой фазы углерода проходит в крайне неравновесных условиях, и поэтому возможно образование метастабильных фаз, например аморфного углерода или «аморфного алмаза» [4]. В пользу такого предположения говорит и то обстоятельство, что энтальпия перехода  $C_{кр} = C_{аморф}$  составляет всего около 4 кДж/моль [10]. Поэтому, наряду с кристаллическим углеродом в форме графита, может формироваться и аморфный углерод – «аморфный алмаз», по структуре схожий с аморфным кремнием [2,4]. Вопрос о природе химической связи между атомами в аморфном углероде остается открытым. На рис.1,2 представлены фото нитевидных и ленточных форм углерода – вискероов (усов). Цвет определяется природой металла, на котором происходил рост. Так, красный цвет создается при использовании оксалата кобальта, черный – оксалата железа, бесцветный или зеленый – оксалата никеля. Рентгеноспектральный микроанализ, выполненный на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV, показывает, что усы-вискеры состоят из углерода с незначительным содержанием примесей, обычно сопутствующих синтезу оксалатов металлов. Характерными особенностями нитевидных волокон являются постоянный диаметр и цвет по всей длине, которая может достигать 1-3 см при диаметре 10-50 мкм. Форма вискероов бывает нескольких видов: трубчатая с цилиндрической полостью вдоль всей длины или сплошное цилиндрическое тело. Возможен переход нитевидного вискероа в ленточный (рис.1,г). Рентгенографический анализ, выполненный на дифрактометре Xcalibur-3 в монохроматизированном молибденовом излучении, показывает, что функция распределения интенсивности от угла рассеяния  $\theta$  имеет один четко выраженный размытый максимум в области малых углов  $\theta=5,7^\circ$ , а также два слабо выраженных сильно размытых максимума при больших  $\theta$ . Это характерно для аморфной структуры углерода [8].

Объяснение роста трубчатых нитевидных усов «аморфного алмаза» может быть следующим. Так как реакция образования углерода (1) идет на поверхности металла-катализатора, то образование частиц графита, сплошных и трубчатых нитей осуществляется за счет поверхностной диффузии атомов углерода Их диффузионная подвижность имеет величину 1-10 мм/с [10], а коэффициент диффузии на несколько порядков больше коэффициента объемной диффузии. Поэтому рост частиц графита и «аморфного алмаза» идет за счет потоков атомов углерода по поверхности металла со всех сторон равномерно к месту роста. В нашем случае, скорость роста составляет  $\sim 10$ -20 мкм/с, что согласуется с данными [2]. Это своего рода двумерный фазовый переход; двумерный пар – твердая аморфная фаза. Для частиц микронной (и меньше) величины большой вклад в общую энергию системы вносит поверхностная энергия и стремление к уменьшению поверхности образующихся частиц, что для жидкой и аморфных фаз определяет их форму. Известно, что наименьшую удельную поверхность в некристаллическом состоянии имеют сфера, тор, цилиндр и их сочетания.

В начальной стадии образования фазы аморфного углерода она имеет форму приплюснутой к поверхности сфероподобной частицы. Степень отклонения от идеальной формы определяется величиной поверхностного натяжения на границе с подложкой. Последующий рост в форме тора можно представить как результат конденсации поверхностных потоков атомов углерода равномерно со всех сторон к частице углерода, расположенной на металле. Снизу потока атомов углерода нет, поэтому формируется тор вместо сферы. Последующий рост тора отодвигает его перпендикулярно поверхности, и образуется трубчатая нить в форме полого цилиндра, закрытого с одной стороны полусферой. То есть, трубка вискероа – это сочетание сферы, тора и цилиндра. Этим может объясняться постоянство внешнего диаметра сплошных и трубчатых нитевидных частиц аморфной фазы углерода. Такие условия создаются только в отдельных местах на пористой поверхности металла-катализатора, и поэтому трубчатых нитей образуется мало по сравнению с массой трехмерных частиц графита. Подобный рост волокон кремния с разрыхленной алмазоподобной структурой описан в [2].



**Рис. 1.** Нитевидные и ленточные волокна аморфного углерода, образовавшиеся при термоллизе: а,г – оксалата кобальта (красный цвет), б,г – оксалата никеля (зеленый цвет), в – оксалата железа (черный цвет).

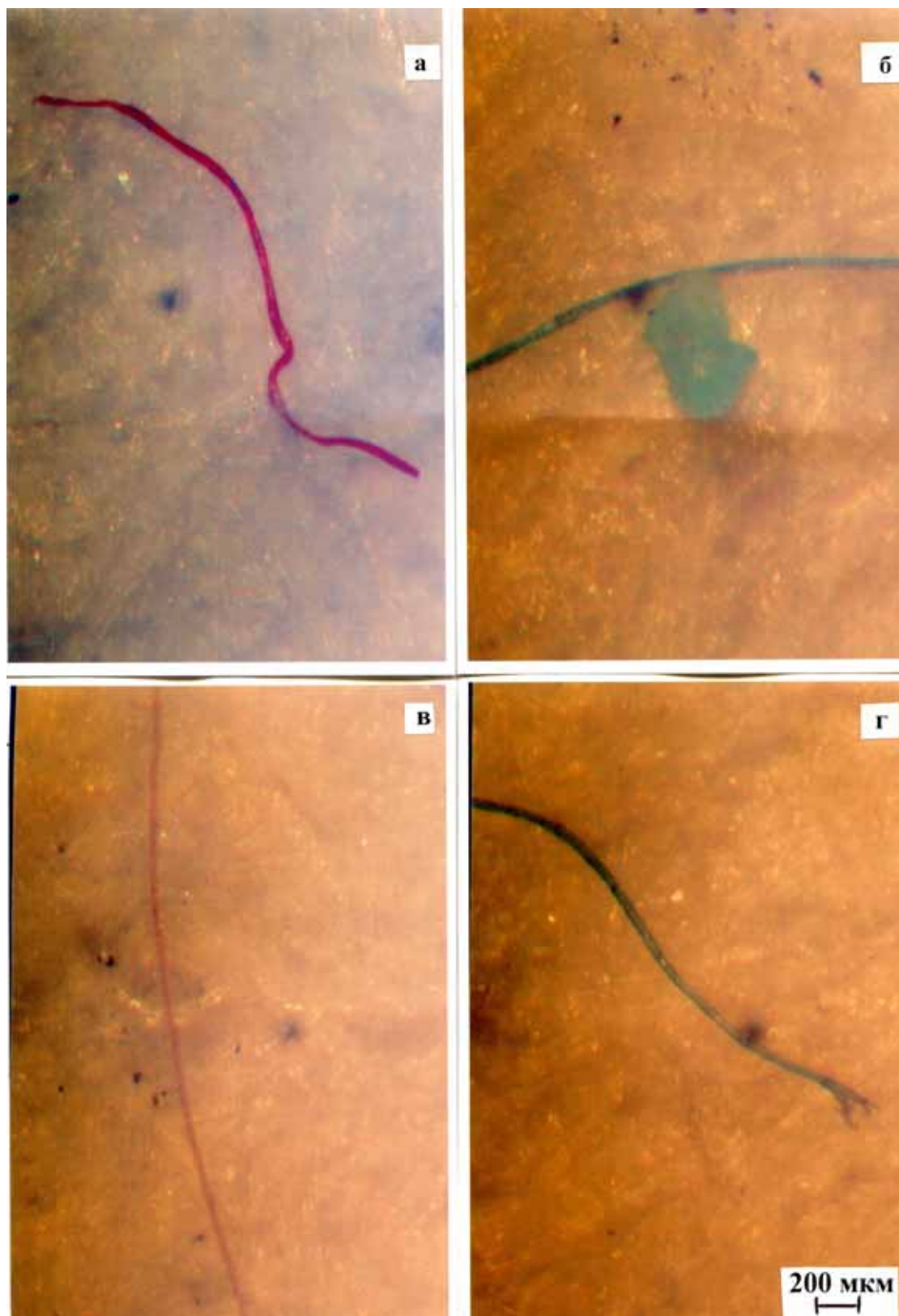


Рис. 2. Нитевидные волокна аморфного углерода, образовавшегося при термоллизе: а,в – оксалата кобальта (красный цвет), б,г – оксалата никеля (зеленый цвет).

В нашей работе, в отличие от других работ, посвященных получению и исследованию аморфного углерода, использован подход не разрушения графита или фуллерита под действием большого давления [11], а синтез из атомов углерода в специфических условиях.

### Литература

1. Шефер Г. Химические транспортные реакции. – М.: Мир. – 1964. 128с.
2. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука. – 1977. 303с.
3. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. – М.: Металлургия. – 1972. С. 256.
4. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д и др. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии. – Х.: ХНУ им. В.Н.Каразина. 2009. – 200 с.
5. Корниенко В. П., Петренко В. В. Исследование термического разложения оксалатов ряда марганец – цинк. // Труды химфака и НИИ Химии ХГУ. Т.14. – Х.: Изд. ХГУ. – 1956. С.77.
6. Сыркин В.Г. CVD метод – химическое парофазное осаждение. – М.: Наука. – 2000. С.47.
7. Колесников В. Н., Попов Р. И. Получение высокодисперсного порошка никеля с многосвязной поверхностью и его спекаемость в свободном состоянии. // Вестник ХНУ. – Х.: Изд. ХНУ, №477. – 2000 г., С.40.
8. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей. – М.: Высшая школа. – 1971. 256 с.
9. Несмеянов А. А. Давление пара химических элементов. – М.: Изд. АН СССР. – 1961. 501 с.
10. Городецкий А. Е., Евко Э. И., Захаров А. П. Кристаллизация аморфного углерода движущимися частицами никеля. // ФТТ. – М.: 1976. Т.18, №5. С.119.
11. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Антонов Ю. В. и др. Аморфизация фуллерита (C<sub>60</sub>) при высоких давлениях. // Письма в ЖЭТФ. – М.: 1995. Т.62, вып. 4. С.328.

*Поступила в редакцию 19 августа 2010 г.*

В. М. Колесников, В. М. Баумер. Форми вуглецю, утвореного при термолізі оксалатів металів підгрупи заліза.

Термолізі оксалатів заліза, кобальту, нікелю супроводжується реакцією диспропорціонування вуглецю з отриманого монооксиду вуглецю на утворених металах-каталізаторах *in statu nascendi*. При цьому окрім графіту утворюються фази аморфного вуглецю у формах 1- та 2-вимірних частинок, що являють собою забарвлені в різні кольори вуса (віскери) –нитковидні волокна довжиною до 10-20 мм суцільні або трубчасті, а також стрічкоподібні вуса.

**Ключові слова:** термолізі оксалатів заліза, кобальту, нікелю, хімічна реакція диспропорціонування вуглецю, графіт, 1- та 2-вимірні частинки аморфного вуглецю, трубчасті нитковидні віскери.

V. N. Kolesnikov, V. N. Baumer. Carbon forms resulted from thermolysis of iron subgroup metal oxalates.

Iron, cobalt and nickel thermolysis is accompanied by the disproportionation of carbon monoxide on the metal-catalysts Fe, Co, Ni *in statu nascendi*. In addition to conventional graphite, one- and two-dimensional amorphous particles are also formed as differently colored whiskers up to 10-20 mm long which may be compact, tubular or ribbon-like.

**Key words:** iron, cobalt and nickel oxalate thermolysis, chemical carbon disproportionation reaction, graphite, one- and two-dimensional particles of amorphous carbon, ribbon-like whiskers.