

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 548.0:53

ФОРМЫ УГЛЕРОДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ФОРМИАТОВ  
МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

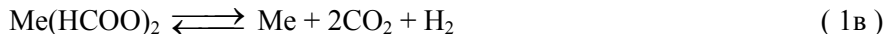
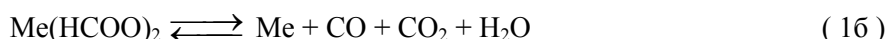
© 2011 В. Н. Колесников

Термолиз формиатов 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 одно- и двумерных частиц, представляющих собой окрашенные в разные цвета нитевидные волокна – усы (вискеры) диаметром около 10 мкм и длиной до 10-20 мм, сплошные или трубчатые, а также лентоподобные усы. Окраска обусловлена интеркалированием аморфного углерода частицами H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HCl и др. Наблюдается синергетический эффект сращивания волокон в веревки и пакеты вискероов.

**Ключевые слова:** термолиз формиатов железа, кобальта, никеля; диспропорционирование углерода; графит; 1 и 2 -мерные нитевидные усы - вискеры аморфного углерода; интеркалирование и цвет волокон; пакеты вискероов.

## Введение

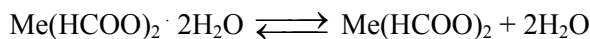
Термическое разложение формиатов Fe, Co, Ni представляет собой сложный процесс, состоящий из нескольких параллельно идущих реакций (1а,б,в), количественное соотношение между которыми определяется условиями термолиза [1-5].



Эти реакции проходят в области 230 – 280 °С. Необходимо отметить, что среди продуктов термолиза всегда имеется высокодисперсный (часто нанодисперсный, нанопористый) порошок металла, а также газообразные монооксид углерода и вода, роль которых существенна для рассматриваемых в данной работе вопросов. Соотношение между количествами образующихся веществ можно проиллюстрировать примером из работы [1], где указаны молярные доли продуктов реакции термолиза формиата никеля

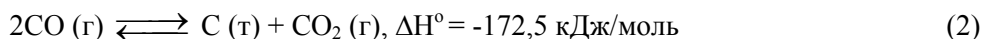


Термолизу предшествует дегидратация кристаллогидратов формиатов, проходящая в области температур ~130 – 170 °С



При проведении термолиза в реторте остаточные пары воды всегда присутствуют при последующем нагревании и т. о. вода может адсорбироваться на пористых твердофазных продуктах реакций (1).

Образующийся по реакциям (1) монооксид углерода может подвергаться реакции диспропорционирования (реакция Белла-Будуара)



Эта реакция соответствует требованиям химического транспорта углерода, и в [6,7] приводятся примеры применения её для получения углерода в форме графита, сажи и нитевидных кристаллов графита – вискероов (усоов). В работе [8] нами было рассмотрено образование вискероов углерода при термолизе оксалатов Fe, Co, Ni. Термолиз формиатов также сопровождается реакцией (2) и приводит к образованию вискероов in statu nascendi металлов-катализатороов.

Основным продуктом термолиза формиатов являются высокодисперсные порошки металлов, которые можно отнести к нанокристаллическим и нанопористым веществам [2,5,9]. В момент образования частицы металла величиной ~10-100 нм взаимно припекаются, образуя по-

ристые сростки с удельной поверхностью 20-100 м<sup>2</sup>/г и микропорами: сквозными открытыми, тупиковыми и закрытыми. Так как температура разложения формиатов ниже на ~100° по сравнению с оксалатами, то дисперсность, пористость и удельная поверхность сростков частиц металла в этом случае заметно выше.

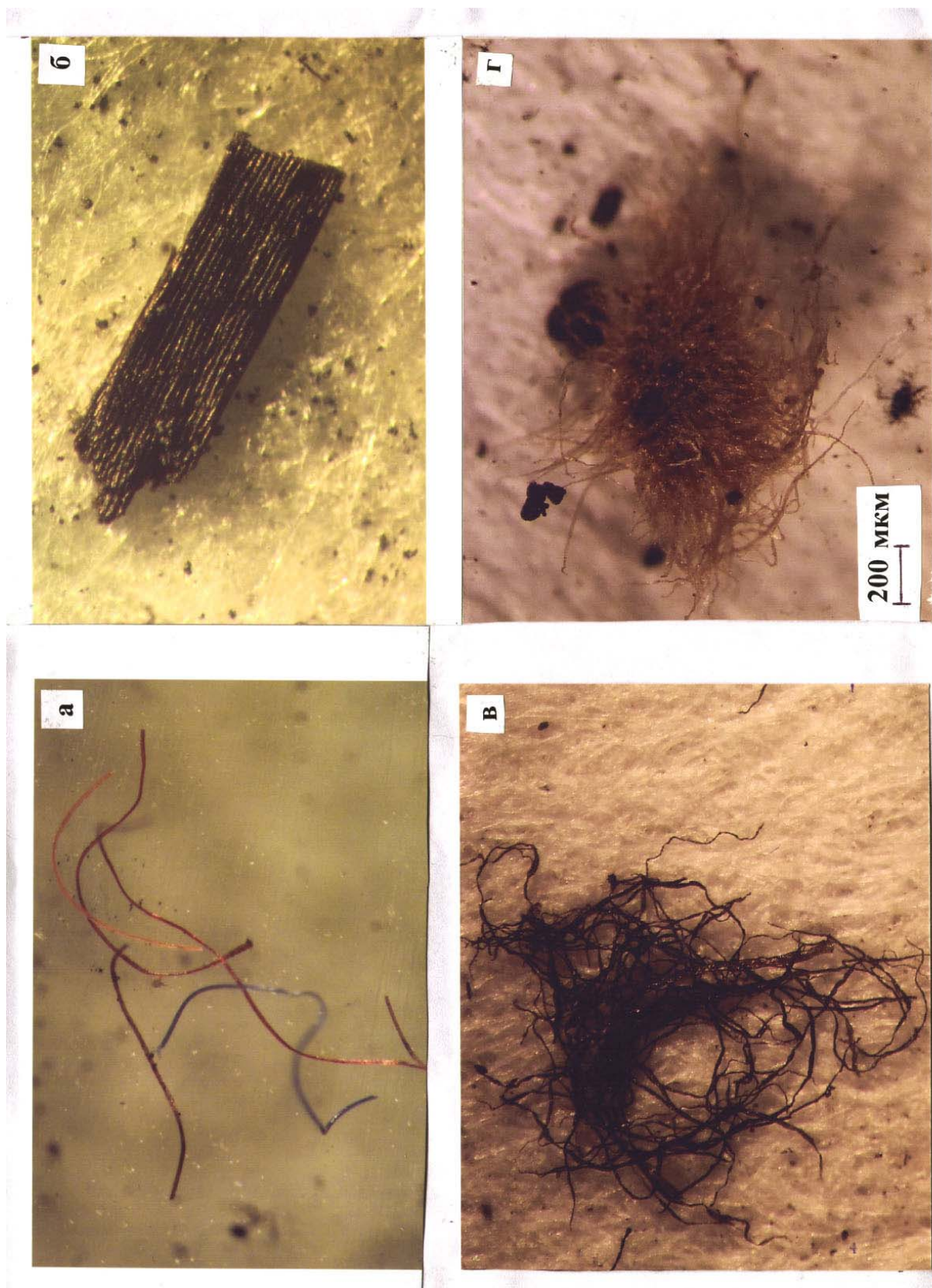
Высокая сорбционная и каталитическая активность высокодисперсных и высокопористых порошков железа, кобальта и никеля отмечаются во многих работах [6,7,9]. В момент образования металлов и газообразных продуктов реакций (1) это особенно существенно для реакции (2) и последующих процессов формирования из атомов углерода его твердых фаз. При этом более низкая температура разложения формиатов, по сравнению с оксалатами, приводит к некоторым отличиям в формировании твердых фаз углерода.

### Результаты и обсуждение

Термоллиз порошков формиатов (общая формула  $Me(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ), проводился индивидуально или совместно в стеклянной реторте медленным нагревом до  $\approx 280$  °С. Сначала, в области 130-180 °С, происходит дегидратация кристаллогидратов, а затем в интервале  $\sim 230$ -280 °С идет разложение по уравнениям (1). Свободно насыпанный порошок соли с величиной частиц 1-5 мкм в результате термоллиза превращается в сростки мельчайших кристаллов металла с большой удельной поверхностью и пористостью. Для выявления образовавшихся усовискеро- и трехмерных частиц графита необходимо полученные после термоллиза продукты растворить в разбавленной HCl и после фильтрования углеродные частицы всех форм остаются на фильтре, что удобно для дальнейшего наблюдения в оптическом микроскопе МБС-9.

В момент образования металл является особенно активным катализатором и, параллельно с разложением соли, по мере образования CO, на поверхности металла проходит реакция (2). Образование углерода идет в присутствии паров воды и CO<sub>2</sub>, что дает возможность их внедрения в межслоевое пространство формирующейся графитоподобной фазы углерода [11,13]. Суммарное давление газов в сосуде равно атмосферному, константа равновесия для реакции (2)  $K_p \sim 10^{-2}$ . Поэтому можно считать, что образовавшиеся на поверхности металла-катализатора атомы углерода создают сильно пересыщенный двумерный пар, так как равновесное давление паров углерода в этой области температур составляет  $\sim 10^{-24}$  Па [10]. Таким образом, формирование твердой фазы углерода проходит в крайне неравновесных условиях и поэтому возможно образование метастабильных фаз, например, аморфного углерода [6,7,8]. В подтверждение этого говорит и то обстоятельство, что энтальпия перехода  $S_{кр} = S_{аморф}$  составляет всего около 4 кДж/моль [12]. Поэтому, наряду с кристаллическим углеродом в форме графита, может образоваться и аморфный углерод с сильно искаженными графитовыми слоями, по структуре схожий с аморфными кремнием и алмазом [7,9,11]. Известно, что графит обладает способностью образовывать слоистые соединения внедрения – интеркалаты (графитиды) [11,13]. Внедряться между слоями гексагональной структуры графита могут атомы, ионы, молекулы, что приводит к раздвиганию атомных слоёв в графите и даже к искажению их плоскопараллельности. Внедрение сопровождается изменением электронной структуры графита и внедряющихся частиц. Наблюдается частичный переход электронов от частицы внедрения или наоборот, т.е. графит проявляет себя как донор или акцептор электронов. Изменение электронной структуры делокализованных электронов  $\pi$ -орбиталей углерода в графите сопровождается изменением многих свойств графита, в том числе и цвета. Известны примеры окрашивания трехмерных частиц графита в оранжевый, голубой, красный и др. цвета под действием различных интеркалянтов, таких как кислород, галогены, вода и др. [11,13]. Интеркаляция таких частиц должна приводить к увеличению межслоевого расстояния, изменению цвета и аморфизации и для нитевидных и пластинчатых волокон углерода, что и наблюдается в нашем случае при термоллизе оксалатов и формиатов металлов. Инфракрасный спектр (спектрофотометр Specord 7. 51R) показывает наличие в красных вискерах CO, CO<sub>2</sub>, гидроксильных групп. Частоты поглощения несколько отличаются от справочных данных, но это возможно вследствие взаимодействия частиц-интеркалянтов с их окружением в вискерах [14].

На рис.1 и 2 представлены фото нитевидных и ленточных форм углерода – вискеро- (усов). Цвет зависит от природы металла, на котором происходит рост вискера. Как и для термоллиза оксалатов [8], красный цвет создается при использовании формиата кобальта, бесцветные и зеленые волокна – формиата никеля, черный цвет - формиата железа. При совместном термоллизе формиатов кобальта и никеля образуются красные, зеленые и бесцветные усы диаметром около 20-50 мкм, тонкие ( $\sim 1$ -5 мкм) усы черного цвета образуются во всех случаях.



**Рис. 1.** Нитевидные и ленточные волокна (усы) аморфного углерода, образовавшиеся при термоллизе формиатов : а – формиата кобальта (красный цвет), формиата никеля (зелено-голубой цвет); б – упорядоченный пакет-связка вискеров, образовавшийся при совместном разложении формиатов железа и никеля; в,г – бесформенные клубки волокон углерода

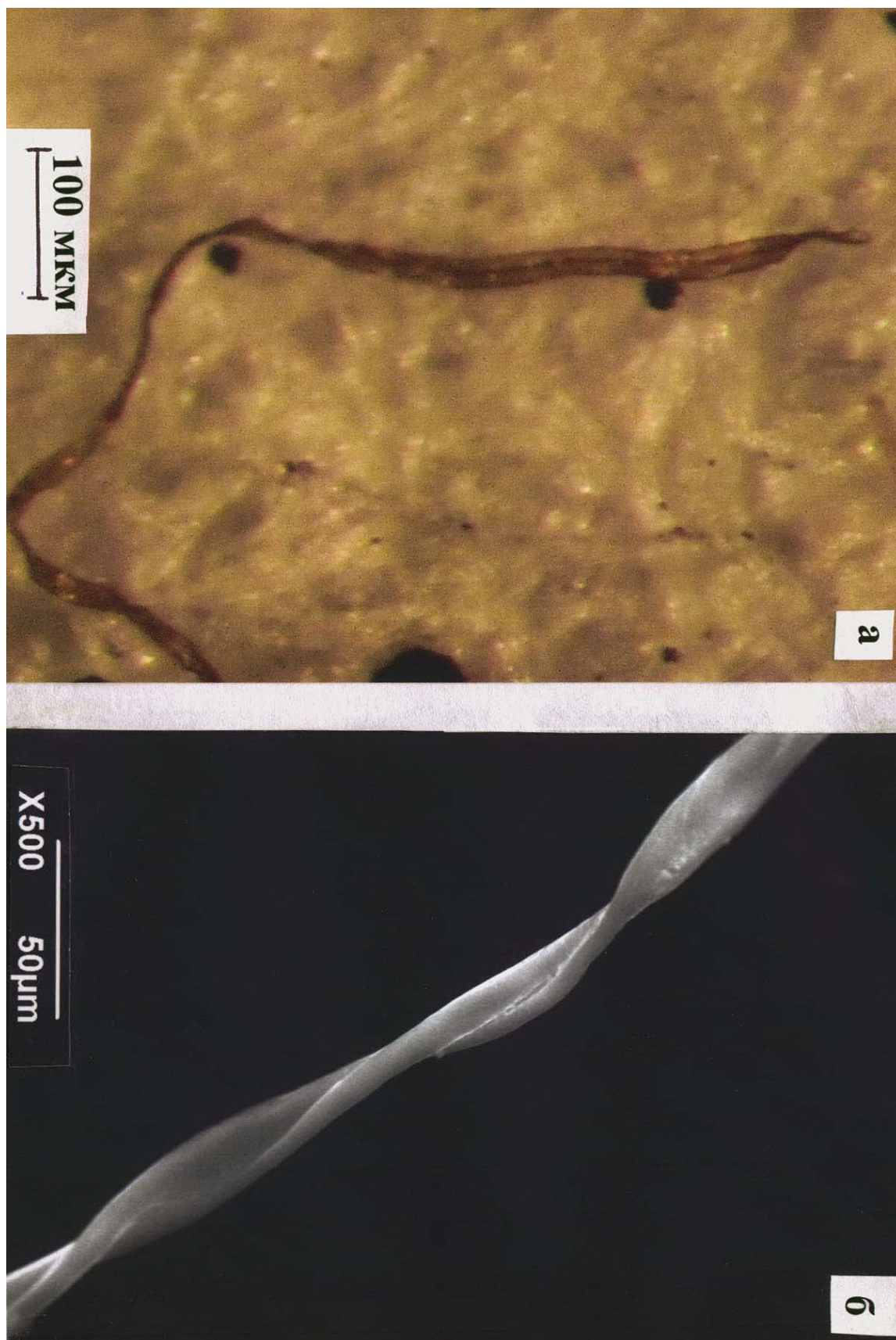


Рис. 2. Ленточный, геликоидально закрученный вискер (а); веревка из двух геликоидально закрученных трубчатых волокон (б).

Рентгеноспектральный анализ вискеро́в, выполненный на сканирующем электронном микроскопе JSM-820 с системой рентгеновского микроанализа Link AN 10.00 показывает, что усы-вискеры состоят из углерода с небольшим содержанием примесей, обычно сопутствующих синтезу формиатов, а также кислород и хлор, которые могут входить в состав предполагаемых интеркалянтов: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl. Источником примесей в вискерах могут быть пары воды, присутствующие при термолитизе формиатов, а также соляная кислота, в которой растворяются металлы, образовавшиеся после термолитиза. Характерной особенностью нитевидных волокон являются постоянный диаметр и цвет по всей длине, которая может достигать 1-3 см. Наблюдаются разнообразные формы вискеро́в: трубчатая с цилиндрической полостью вдоль всей длины, сплошная цилиндрическая, геликоидально закрученная ленточная (рис.1). Рентгенографический анализ, выполненный на дифрактометре Xcalibur-3 в монохроматическом молибденовом излучении, показывает, что зависимость распределения интенсивности от угла рассеяния  $\theta$  имеет четко выраженный размытый максимум в области малого угла  $\theta \sim 5,7$  град., асимметричный со стороны меньших углов, что указывает на раздвижение деформированных слоев углерода от  $\sim 0,34$  нм до  $\sim 0,65$  нм и более. Это характерно для аморфной деформированной структуры графита при раздвигании слоев углерода за счет интеркалирования посторонних частиц, т.е. образования соединений внедрения [8,11]. Попытка объяснить образование разных форм роста аморфного углерода (трубчатые и сплошные цилиндрические, а также ленточные вискеры) была сделана нами в работе [8] для термолитиза оксалатов. В случае формиатов также источником атомов углерода служит реакция диспропорционирования (2), проходящая на поверхности образующегося металла-катализатора *in situ nascendi* при более низкой температуре. Образование трехмерных частиц графита, сплошных и трубчатых нитей, а также ленточных вискеро́в осуществляется за счет поверхностной диффузии атомов углерода. Но так как для формиатов температура термолитиза ниже на  $\sim 100$  градусов по сравнению с оксалатами, то пересыщение паров углерода и диффузионная подвижность атомов существенно отличаются. При этом, коэффициент поверхностной диффузии, по-прежнему, на несколько порядков больше коэффициента объемной диффузии. Поэтому рост частиц графита и аморфного углерода идет за счет потоков атомов углерода по поверхности металла со всех сторон к месту роста. В нашем случае скорость роста составляет  $\sim 10$ - $20$  мкм/сек, что согласуется с данными [7] и позволяет говорить о двумерном фазовом переходе двумерный пар – твердая аморфная фаза, проходящем в сильно неравновесных условиях.

Для частиц микронной величины большой вклад в общую энергию системы вносит поверхностная энергия, что обуславливает стремление к уменьшению поверхности образующихся частиц. Это для жидкой и аморфной фаз определяет их форму, а также приводит к своеобразным синергетическим эффектам для совокупности частиц. Известно [15], что наименьшую удельную поверхность в некристаллическом состоянии имеют сфера, тор, геликоид, цилиндр и их сочетания. Трубка вискера – это сочетание тора и цилиндра, а также сферы, если конец трубки закрыт. Для геликоидально закрученных лент с внутренним каналом по всей длине добавляется влияние геликоида. Этим можно объяснить постоянство внешнего и внутреннего диаметров сплошных и трубчатых цилиндрических и геликоидально закрученных усов аморфного углерода. Благоприятные условия для роста создаются только в отдельных местах на пористой поверхности металла-катализатора, и поэтому трубчатых нитей образуется мало по сравнению с массой трехмерных частиц графита. Кроме того, стремление системы к уменьшению поверхностной энергии часто приводит к своеобразному синергизму – самоорганизации при контакте образующихся микрочастиц. Это проявляется в самосборке (спекание при контакте) отдельных вискеро́в в веревки волокон или пачки-связки. На рис.1 а,б,в,г представлены отдельные усы разного цвета (а), бесформенные клубки волокон (в,г), а также пакет-связка вискеро́в (б). Причиной формирования пакета волокон является уменьшение поверхности при объединении вследствие взаимного припекания по типу спекания пакета медной проволоки, описанному в [16].

Отдельное нитевидное трубчатое волокно аморфного углерода может быть открытым или закрытым с одной стороны полусферой. Это связано с тем, что в начальной стадии образования частицы аморфного углерода она имеет форму или приплюснутой к поверхности металла сфероподобной частицы или тора. Последующий рост тора можно представить как результат конденсации поверхностных атомов углерода равномерно диффундирующих со всех сторон к этой

частице. Снизу потока атомов нет, поэтому формируется трубка, т.к. последующий рост тора отодвигает его перпендикулярно поверхности. В результате образуется трубчатая нить в форме полого цилиндра, открытого или закрытого с одной стороны. Таким образом, трубка вискера – это сочетание сферы, тора (сферического или овального) и цилиндра. По мере роста нить может закручиваться в геликоид в результате локальных механических микронапряжений. Подобный рост аморфных волокон кремния с разрыхленной алмазоподобной структурой описан в [7].

### Литература

1. Архангельский И. В., Комиссарова Л. Н., Фаликман В. Р. и др. О взаимосвязи структурных характеристик и кинетических параметров процесса термического разложения формиатов некоторых металлов. //Координационная химия. –М.: -1977. Т.3. Вып.3. С. 165.
2. Корниенко В. П., Селихова М. Н. О фазовом составе твердых продуктов пиролиза формиатов семейства железа. //Труды НИИ Химии ХГУ. Т.9. – Х.: Изд. ХГУ. -1951. С.301.
3. Корниенко В. П. О влиянии природы катиона на термическое разложение формиатов. //Труды НИИ Химии ХГУ. Т.10. –Х.: Изд. ХГУ.- 1953. С. 123.
4. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. – М.: МИР. – 1983. С. 235.
5. 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. Химия. – 2000. С.40.
6. Шефер Г. Химические транспортные реакции. – М.: МИР. – 1964. 128 с.
7. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука. – 1977. 303 с.
8. Колесников В.Н., Баумер В.Н. Формы углерода, образующегося при термолитзе оксалатов металлов подгруппы железа. //Вісник Харьк. нац. ун-та. - 2010, № 932. Хімія. – вип.19 (42). - С. 139.
9. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д. и др. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии. – Х.: ХНУ им. В. Н. Каразина. -2009. - 200 с.
10. Несмеянов А. А. Давление пара химических элементов. – М.: Изд. АН СССР. -1961. 501 с.
11. Вест А. Химия твердого тела. Ч.1.- М.: МИР. - 1988. С. 39.
12. Городецкий А. Е., Евко Э. И. Захаров А. П. Кристаллизация аморфного углерода движущимися частицами никеля. //ФТТ. – М.: 1976. Т.18, №5. С.119.
13. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа.- 2001. С.426.
14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: МИР.- 1966. 411 с.
15. Фоменко А. Т. Наглядная геометрия и топология: математические образы в реальном мире. – М.: Изд. МГУ, ЧеРо. – 1998. 416 с.
16. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – М.: Наука. – 1984. 309 с.

### References

1. Arhangelskiy I. V., Komissarova L. N., Falikman V. R. i dr. O vzaimosvyazi strukturnih karakteristik i kineticheskikh parametrov processa termicheskogo razlogeniya formiatov nekotoryh metallov. //Koordinatsionnaya himiya.-M.: -1977. T.3.Vip.3. S. 165.
2. Kornienko V. P., Selihova M. N. O fazovom sostave tverdih produktov piroliza formiatov semeystva jeleza. //Trudi NII Himii HGU. T.9. -H.: Izd. HGU. -1951. S. 301.
3. Kornienko V. P. O vliyanii prirodi kationa na termicheskoe razlojenie formiatov. Trudi NII Himii HGU. T. 10. –H.: Izd. HGU. -1953. S. 123.
4. Brown M. E., Dollimore D., Galvey A. K. Reactions in the solid state. Comprehensive Chemical Kinetics, V. 22. Elsevier, 1980.
5. Kolesnikov V. N., Popov R. I. Visn. Hark. nac. univ., № 477, Ser. Him., issue 5(28), P. X1. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharcov.ua/>] [in Russian/Ukrainian].

- Schaefer H. Chemical transport reactions. Academic Press, New York, 1964.
- Givargizov E. I. Rost nitevidnih i plastinchatih kristallov iz para. –M.: -Nauka.-1977. 303 s.
- Kolesnikov V. N., Baumer V. N. Visn. Harc. nac. univ., № 932, Ser. Him., issue 19(42), P. X1. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharcov.ua/>] [in Russian/Ukrainian].
- Azarenkov N. A., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D. i dr. Nanomateriali, nanopokritiya, nanotehnologii. – H.: HNU im. V. N. Karazina. – 2009. 200 s.
- Nesmeyanov A. A. Davlenie para himicheskikh elementov. M.: Izd. AN SSSR.-1961. 501 s.
- West A. R. Solid state chemistry and its applications. Wiley, 1984.
- Gorodeckiy A. E., Evko E. I., Zaharov A. P. Kristallizaciya amorfnogo ugleroda divjuchimisya chasticami nikelya. //FTT. – M.: 1976. T.18. №5. S. 119.
- Ahmetov N. S. Obchjaya i neorganicheskaya himiya. M.: Visshaya shkola. – 2001. S.426.
- Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley, New York, 1997.
- Fomenko A. T. Visual geometry and topology. Springer, 1994.
- Geguzin Ya. E. Physic des sinterus. Grundstoff industrie Leipzig, 1973.

*Поступила в редакцию 22 июня 2011 г.*

В. М. Колесников. Формы вуглецю, утвореного при термолізі форміатів металів підгрупи заліза.

Термоліз форміатів 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 у різні кольори вуса (віскери) – нитковідні волокна діаметром біля 10-50 мкм та довжиною до 10-20 мм, суцільні або трубчасті, а також стрічкоподібні вуса. Забарвлення обумовлено інтеркалюванням аморфного вуглецю частинками H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HCl та інші. Спостерігається синергетичний ефект об'єднання волокон у мотузки та пакунки віскерів.

**Ключові слова:** термоліз форміатів заліза, кобальту, нікелю; хімічна реакція диспропорціонування вуглецю; графіт; 1 та 2-вимірні нитковідні віскери аморфного вуглецю; інтеркалювання та колір волокон; пакунок віскерів.

V. N. Kolesnikov. Carbon forms resulted from the thermolysis of iron subgroup metals formiates.

The thermolysis of iron, cobalt and nickel formiates is accompanied by the disproportionation of carbon monoxide on the metal catalysts Fe, Co, and Ni *in statu nascendi*. In addition to the conventional graphite, one- and two-dimensional amorphous particles are also formed as differently colored whiskers up to 10-20 mm long and 10 mkm in diametr which may be compact, tubular and ribbon-like. The colour is due to the intercalation of amorphous carbon with H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HCl and other particles. A synergetic effect of joining fibers into strings and whisker blocks is observed.

**Key words:** iron, cobalt, nickel formiates; thermolysis; chemical carbon disproportionation reaction; graphite; one- and two- dimentional whiskers of amorphous carbon; intercalation; colour of fibres; blocks of whiskers.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).