

УДК 546.26+546.261 : 539.2

Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов

В. Л. Кузнецов, А. Н. Усольцева, И. Н. Мазов

ВЛАДИМИР ЛЬВОВИЧ КУЗНЕЦОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института катализа СО РАН. Область научных интересов: ультрадисперсные системы, катализ ультрадисперсными системами, углеродные наноструктуры, нанокompозиты, наноалмазы, нанотрубки углерода.

АННА НИКОЛАЕВНА УСОЛЬЦЕВА — младший научный сотрудник Института катализа СО РАН. Область научных интересов: высокодисперсные каталитические системы, нанотрубки углерода, каталитический синтез углеродных наноструктур, термодинамический анализ нуклеации углерода на поверхности металлов.

ИЛЬЯ НИКОЛАЕВИЧ МАЗОВ — младший научный сотрудник Института катализа СО РАН. Область научных интересов: катализ переходными металлами, нитевидные кристаллы карбида кремния, квантово-химическое моделирование.

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, д. 5, Институт катализа СО РАН, тел. (3832)30-87-65, факс (3832)30-80-56.

Общие сведения об углеродных наноструктурах и нитевидных кристаллах карбида кремния

Углеродные наноструктуры — нанотрубки и нановолокна — и нитевидные кристаллы (вискеры) карбида кремния являются перспективными объектами для создания новых материалов. Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных физико-механических и химических свойств [1–3]: это высокая механическая прочность и химическая стабильность, субмолекулярные размеры внутренних каналов (около 0,5 нм), электропроводность, изменяющаяся в широких интервалах в зависимости от строения нанотрубок, высокие эмиссионные характеристики, способность присоединять к себе различные функциональные группы. К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных изучению возможностей практического применения материалов на их основе [см., например, 3–6].

Нитевидные кристаллы карбида кремния, так же как и углеродные нанотрубки, отличаются высоким отношением длины к диаметру (100–200 и более), диаметр кристалла SiC может варьировать в значительных пределах, от 40 до 200–500 нм [7]. Нитевидная форма обеспечивает улучшенные механические свойства вискеров [8]. Помимо традиционного использования в качестве компонентов керамики и конструкционных материалов [9], вискеры SiC представляют интерес для разработки новых компонентов высокотемпературных электронных устройств [10, 11]. Преимущества использования SiC в этой области связаны с его высокой термической и коррозионной устойчивостью в сочетании с большой величиной запирающей зоны (2,4–3,3 эВ в зависимости от полимера карбида кремния [12]).

Синтез нанотрубок углерода и нитевидных кристаллов SiC осуществляют в присутствии катализато-

ров на основе переходных металлов (Fe, Ni, Co) с добавками различных промоторов при температуре в области 500–1500 °С [1,13]. Сырьем для синтеза углеродных нанотрубок при температуре до 1000–1200 °С служат монооксид углерода, различные углеводороды и спирты. В синтезе при более высоких температурах используют углерод (графит), который в смеси с катализатором распыляют в электродуговом разряде или под действием лазерного импульса. Каталитический синтез нитевидных кристаллов SiC обычно осуществляют путем разложения органических силанов или смеси SiO₂ и метана [14].

В основе каталитического синтеза углеродных нанотрубок и нитевидных кристаллов карбида кремния лежат следующие физико-химические процессы:

- 1) активация реагентов на поверхности частиц катализатора;
- 2) растворение в объеме частиц катализатора или приповерхностном слое активных компонентов (углерода при синтезе нанотрубок, углерода и кремния при синтезе SiC);
- 3) образование первичных зародышей продукта и формирование границы раздела металл—углерод или металл—SiC;
- 4) диффузия активных компонентов к границе раздела и рост углеродных трубок (волокон) или кристалла SiC.

Соответственно при разработке катализаторов для синтеза нанотрубок и нитевидных кристаллов SiC необходимо учитывать термодинамические параметры всех стадий синтеза, определяющие образование и максимальный выход целевых продуктов (углерода и SiC), а также кинетические параметры элементарных реакций в системе, поскольку кинетический контроль в ряде случаев может обеспечить повышенный выход термодинамически нестабильных продуктов (напри-

мер, в случае синтеза алмаза при пониженном давлении [15]).

В данной работе мы рассмотрим общие закономерности процесса формирования нанотрубок углерода и вискеров карбида кремния, ограничиваясь анализом фазовых равновесий и термодинамическим анализом стадии зародышеобразования и роста структур на поверхности раздела металл—катализатор.

Фазовые равновесия в процессах формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов

Каталитический синтез углеродных нанотрубок может протекать как на твердых, так и на жидких частицах металла. Ранее [15, 16] нами были проанализированы механизмы процессов формирования на поверхности металлических катализаторов углеродных отложений, в частности, углеродных волокон, многослойных и однослойных нанотрубок. Анализ позволил заключить, что почти все предложенные механизмы характеризуются наличием трех общих стадий: 1) растворение углерода в металле — образование жидкой или твердой углерод-металлической частицы катализатора; 2) зародышеобразование — формирование углеродной частицы на поверхности частиц металла; 3) рост углеродного зародыша на поверхности частиц металла, приводящий к образованию тех или иных углеродных продуктов.

Экспериментально показано [18–20], что упорядоченные углеродные наноструктуры, такие как углерод

луковичной структуры, одно- и многослойные углеродные нанотрубки, подвержены структурным изменениям, приводящим к образованию более крупных углеродных графитоподобных фрагментов только при достаточно высоких температурах (1800–2000 К) или под воздействием пучка электронов или ионов (рис. 1). Поскольку процессы формирования и роста углеродных нанотрубок происходят при более низких температурах (до 1500 К), то можно предположить, что стадия зародышеобразования определяет тип углеродных отложений, формирующихся на поверхности каталитической частицы. Дальнейший сценарий развития зародыша определяет тип образующегося углеродного отложения — углеродные нити или волокна, многослойные или однослойные нанотрубки. Так, при больших размерах критического зародыша (радиус $r \geq 10\text{--}20$ нм) получают протяженные углеродные слои, из которых образуются капсулированные металлические частицы или формируются углеродные волокна или нити. При возникновении на поверхности металла мелких множественных зародышей ($r \approx 0,35\text{--}1,5$ нм) образуются пучки однослойных углеродных нанотрубок. В случае промежуточных размеров критического зародыша происходит образование более или менее упорядоченных коаксиально-цилиндрических структур, в том числе и многослойных углеродных нанотрубок. Формирование вторичного и последующих зародышей при росте многослойных нанотрубок или непосредственно после образования первичного зародыша приводит к нанотрубкам с внутренними перегородками — бамбукообразным трубкам [21, 22]

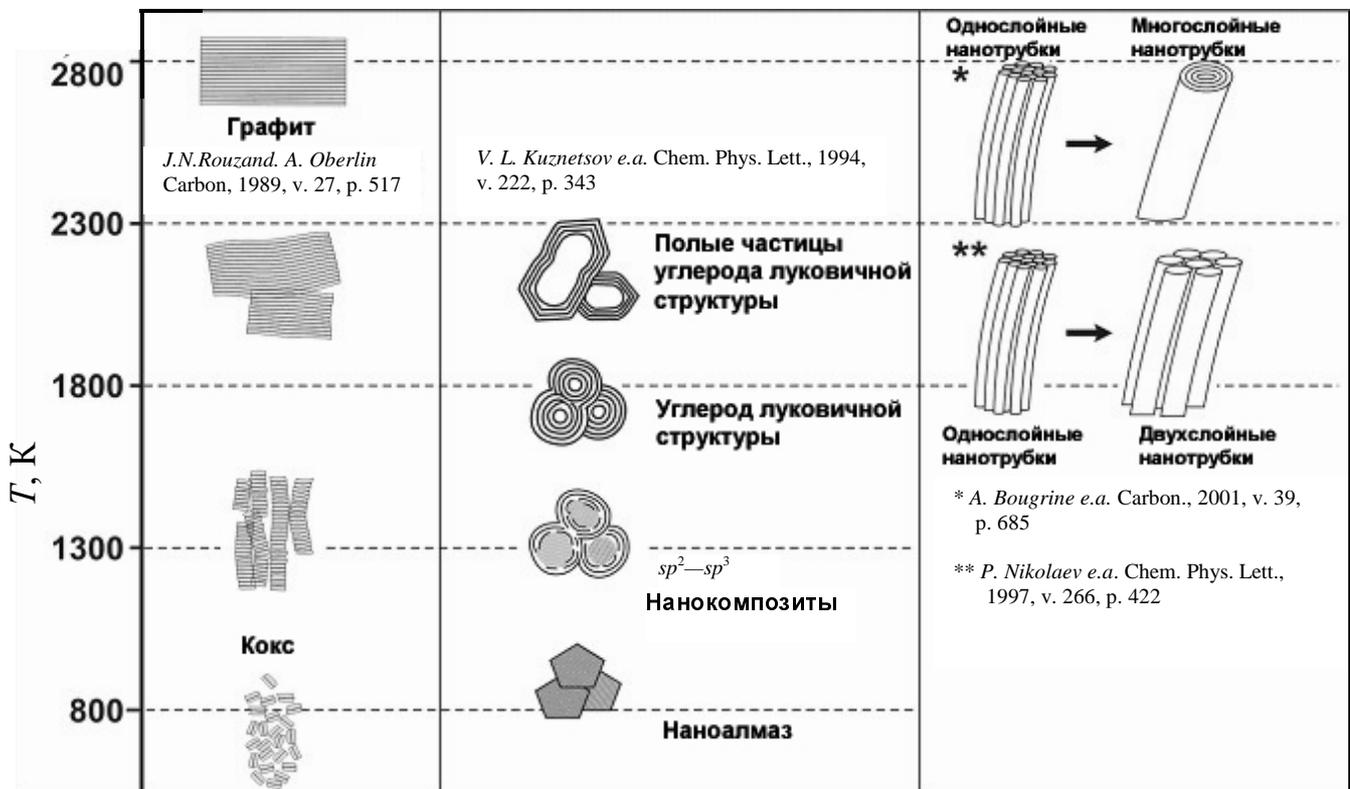


Рис. 1. Термическая стабильность углеродных наноструктур

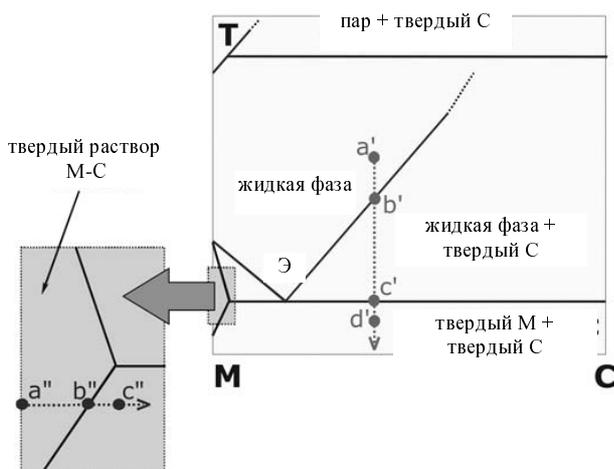


Рис. 2. Схематическая обобщенная фазовая диаграмма «металл—углерод».

М — металл, Э — эвтектика металл—углерод. Линии $a' \rightarrow b' \rightarrow c' \rightarrow d'$ и $a'' \rightarrow b'' \rightarrow c''$ соответствуют высокотемпературному и низкотемпературному путям синтеза углеродных отложений, соответственно

или, соответственно, углеродным волокнам, состоящим из «стопок» графеновых плоскостей.

На рис. 2 приведена схематическая фазовая диаграмма системы металл—углерод (для простоты здесь мы не рассматриваем фазовые диаграммы с образованием стабильных карбидов). Синтез углеродных продуктов на поверхности металл-катализаторов может происходить как при высоких температурах (выше температуры металл-углеродной эвтектики $T_{эвт}$), так и при значительно более низких температурах (от ~ 500 °С до $T_{эвт}$). Эти два реакционных пути отмечены на фазовой диаграмме стрелками $a' \rightarrow b' \rightarrow c' \rightarrow d'$ и $a'' \rightarrow b'' \rightarrow c''$, соответственно.

Высокотемпературный путь синтеза углеродных нанотрубок реализуется при совместном испарении углерода (графита) и металла-катализатора (в электродуговом разряде или под действием лазерного импульса) с последующей конденсацией паров и формированием жидких металл-углеродных частиц (точка a' на рис. 2). По мере удаления металл-углеродной частицы из горячей зоны (отрезок $a'-b'$) с понижением температуры растворимость углерода в металле уменьшается. При достижении температуры, соответствующей линии ликвидуса (точка b'), углерод начинает выделяться из объема металлической частицы, и на поверхности металла формируется первичный зародыш.

Равновесный состав металл-углеродной частицы при осаждении углерода определяется линией ликвидуса (линия $b'-Э$). При дальнейшем понижении температуры каталитическая металлическая частица переходит из жидкого состояния в твердое (точка c'). Скорость диффузии углерода из твердой частицы резко уменьшается, что приводит к снижению скорости отложения углеродного продукта. При достижении некоторого предельного значения температуры процесс

выделения углерода практически полностью прекращается (точка d').

Низкотемпературный путь синтеза углеродных нанотрубок и волокон реализуется при температурах ниже температуры металл-углеродной эвтектики (отрезок $a''-b''-c''$ на рис. 2). В этом случае металл-углеродная частица формируется из углерода, образующегося при разложении углеродсодержащего сырья — углеводородов, спиртов или СО на поверхности металла с последующим растворением выделившегося углерода в объеме металлической частицы. Таким образом, происходит обогащение твердой частицы катализатора углеродом и образование твердого раствора металл-углерод (отрезок $a''-b''$). Равновесное содержание углерода в твердом растворе соответствует точке b'' на фазовой диаграмме. При достижении более высокого, чем равновесное, содержания углерода начинается процесс его выделения (отрезок $b''-c''$). В случае высококислородного состояния металла, сохраняющегося в ходе реакции, и при формировании каталитически активных частиц *in situ* металл-углеродная частица может находиться в жидком или жидкоподобном состоянии и при температуре ниже $T_{эвт}$.

Металл-углеродные частицы с концентрацией углерода выше равновесного значения могут быть получены путем разложения летучих металлоорганических соединений в реакционной среде, содержащей углеводороды или монооксид углерода [23—26], или путем восстановления в ходе реакции твердых растворов оксидов металлов [27—29].

Следует отметить, что для некоторых систем, например Fe—C, характерно наличие двух типов фазовых диаграмм: равновесной с существованием фазы феррита (твердый раствор углерода в α -железе) и неравновесной (метастабильной) с существованием карбидов. Это явилось основанием для трактовки механизма карбидного цикла, реализуемого при каталитическом синтезе углеродных волокон [30]. Образование термодинамически нестабильных карбидов может способствовать накоплению в объеме частицы металла большого количества углерода. Этот процесс на равновесной диаграмме системы Fe—C соответствует формированию металлической частицы, пересыщенной углеродом.

Каталитический рост нитевидных кристаллов SiC осуществляется исключительно на жидких каталитических частицах металла [42], что обусловлено различием скоростей диффузии углерода и кремния в металл. Так, согласно данным работ [31—33], скорость диффузии углерода в железо при температурах 900—1100 °С на порядок и более выше скорости диффузии кремния.

Механизм образования карбида кремния с участием металлических катализаторов включает те же стадии, что и при образовании углеродных отложений. Выделение SiC на поверхности металла происходит при достижении определенной степени пересыщения и образования метастабильного раствора.

Рассмотрим изотермическое сечение (1400 °С [34]) фазовой диаграммы системы Ni—C—Si (рис. 3). Состав отложений на поверхности металла зависит от содержания кремния и углерода в данной системе. Так, при переходе из области существования жидкой частицы состава Ni-Si-C в область А наиболее вероят-

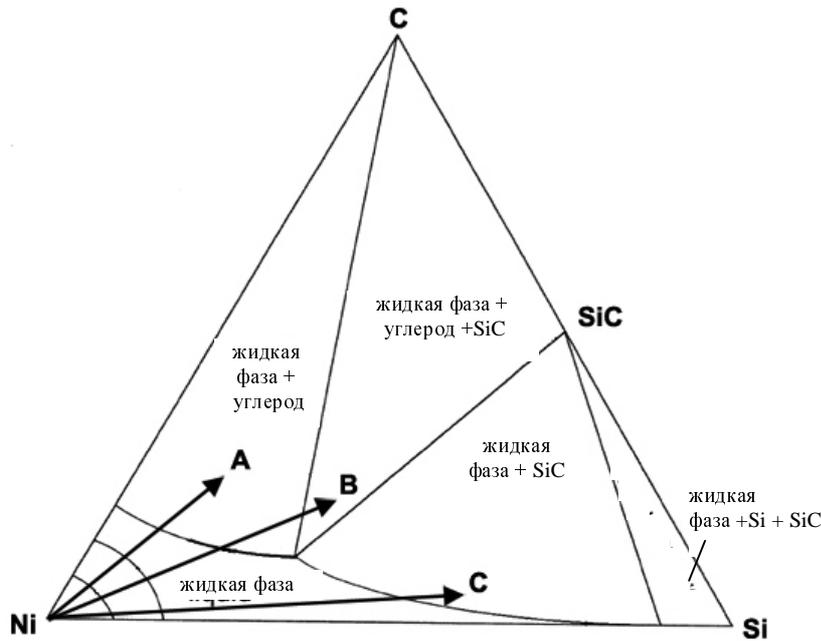


Рис. 3. Изотермический разрез фазовой диаграммы Ni—C—Si при 1633 К [34]

ным будет образование углеродных отложений. Область В на фазовой диаграмме — это область совместного выделения карбида кремния и углерода, что может соответствовать образованию карбида кремния нестехиометрического состава (обогащенного углеродом). Образование отложений, отвечающих стехиометрическому составу карбида кремния, приходится на область С.

Исходя из анализа фазовых диаграмм систем Ni—C—Si, различающихся содержанием углерода и кремния, можно заключить, что для успешного синтеза нитевидных кристаллов карбида кремния в широком интервале температур необходимо, чтобы область существования катализатора (никеля) в жидкой фазе была максимально широкой как в температурном, так и в концентрационном (по содержанию С и Si) интервалах.

Термодинамический анализ процесса зародышеобразования углерода и карбида кремния на поверхности металлических частиц

Как было отмечено выше, стадия формирования зародыша новой фазы — углерода или карбида кремния — определяет структурный тип образующихся углеродных продуктов (углеродное волокно, многослойные или однослойные углеродные трубки) и нитевидных кристаллов SiC. Для исследования влияния параметров синтеза этих продуктов на процесс зародышеобразования нами был проведен термодинамический анализ этого процесса [16]. Для случая синтеза углеродных нанотрубок в качестве первичного углеродного зародыша мы рассматривали фрагмент графеновой плоскости с краевыми атомами углерода, химически связанными с поверхностью металла (рис. 4). Обоснование выбора данной модели углеродного зародыша приведено в работах [16, 17].

Для процесса образования нитевидных кристаллов карбида кремния модель зародыша SiC была представлена в виде «гофрированного листа», что соответствует наиболее плотно упакованной грани SiC, т.е. такой, в которой каждый атом Si имеет максимальное количество связей (три) с атомами С и каждый атом С связан, в свою очередь, с тремя атомами Si. Выбор модели основан на данных электронной микроскопии высокого разрешения [35], свидетельствующих о наличии плоских границ раздела «металл—кристалл SiC». Высота зародыша равна высоте элементарного слоя в решетке SiC. Таким образом, с поверхностью металла связаны лишь атомы одного типа — углерода либо кремния. Энергия данного связывания определяет величину работы адгезии металла к карбиду кремния. В рамках использованной модели мы предполагаем, что свободные краевые связи зародыша SiC в условиях проведения реакции замыкаются атомами водорода.

Изменение свободной энергии Гиббса системы при образовании плоского зародыша углерода или карбида кремния на поверхности металла включает следующие составляющие [15, 17]:

$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_{\text{Ос}} + \Delta E_{\text{пов}} + \Delta E_{\text{краев}} \quad (1)$$

где $\Delta G_{\text{Ос}}$ — изменение энергии Гиббса при выделении углерода (или SiC) из объема металл-углеродной (или металл-кремний-углеродной) частицы; $E_{\text{пов}}$ — изменение энергии в результате взаимодействия зародыша с поверхностью металла; $E_{\text{краев}}$ — оценка энергии, необходимой для образования химической связи между краевыми атомами зародыша и металлом (в случае синтеза наноструктур углерода) или гидрирования

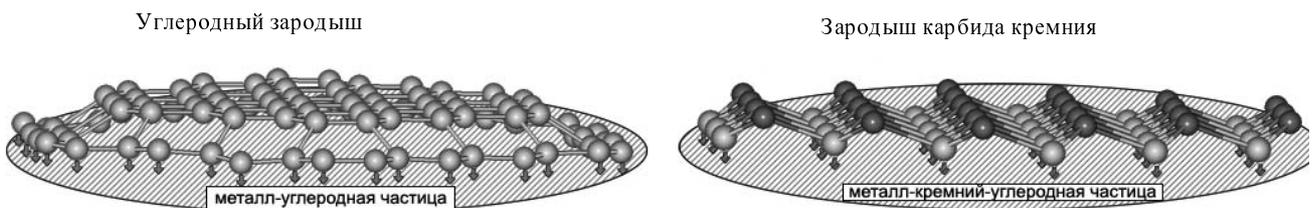


Рис. 4. Модели углеродного зародыша и зародыша карбида кремния на поверхности металлической частицы

краевых атомов зародыша (в случае синтеза вискеро-карбида кремния).

Аналитические выражения, использованные нами для оценки ΔG_{Σ} , приведены в таблице. Максимум функции $\Delta G(r)$, соответствующий критическому размеру зародыша, находится из условия: $\frac{d(\Delta G_{\Sigma})}{dr} = 0$.

Отсюда получаем выражения для критических радиусов углеродного (2) и карбидо-кремниевый (3) зародышей:

$$r_{\text{кр}}^{\text{C}} = \left(\frac{\Delta H_{\text{M-C}} - \Delta H_{\text{C-C}}}{2N_{\text{A}} \cdot r_{\text{C-C}}} + \frac{Q}{4,5h} \right) \cdot \left[\frac{RT \cdot h}{V_{\text{M}}} \ln \left(\frac{x}{x_0} \right)_{\text{C}} + (W_{\text{ад}} - 2\sigma_{\text{C}}) \right]^{-1} \quad (2)$$

$$r_{\text{кр}}^{\text{SiC}} = \frac{2\Delta H_{\text{Si-C}} - \Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{\text{Si-H}}}{4r_{\text{C-C}}N_{\text{A}}} \cdot \left[\frac{h}{V_{\text{M}}} \left\{ -RT \ln \left[\left(\frac{x}{x_0} \right)_{\text{C}} \left(\frac{x}{x_0} \right)_{\text{Si}} \right] + \sum_{i \neq j} \lambda_{ij} x_i x_j \right\} + (2\sigma_{\text{SiC}} - W_{\text{ад}}) \right]^{-1} \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{M-C}}$, $\Delta H_{\text{C-C}}$, $\Delta H_{\text{Si-C}}$, $\Delta H_{\text{C-H}}$, $\Delta H_{\text{Si-H}}$ — энтальпии образования соответствующих связей; $r_{\text{C-C}}$ — расстояние между двумя близлежащими атомами углерода в решетке графита (уравнение 2) или SiC (уравнение 3); N_{A} — постоянная Авогадро; Q — постоянная теории упругости; V_{M} — молярный объем; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; h и r — высота и радиус зародыша; x и x_0 — реальное и равновесное содержание углерода или кремния в металлической частице, соответственно; $(x/x_0)_{\text{C}}$ и $(x/x_0)_{\text{Si}}$ — степени пересыщения раствора (расплава) углеродом или кремнием, соответственно; σ_{C} и σ_{SiC} — поверхностные энергии взаимодействия металл—графит и металл—SiC, соответственно; $W_{\text{ад}}$ — работа адгезии металла к графиту (уравнение 2) или SiC (уравнение 3); λ_{ij} — энергия обмена i - и j -компонент раствора; x_i — мольная доля соответствующего компонента в смеси (растворе, расплаве).

Полученные нами уравнения представляют собой функциональную зависимость между критическим радиусом зародыша и параметрами реакции, такими как температура, степень насыщения каталитической частицы углеродом $(x/x_0)_{\text{C}}$ и кремнием $(x/x_0)_{\text{Si}}$, а также параметрами, зависящими от природы металлического катализатора (энергия связи металл—углерод $\Delta H_{\text{M-C}}$, работа адгезии металла к графиту или карбиду

кремния $W_{\text{ад}}$). Эти параметры в свою очередь не являются независимыми. Так, работа адгезии и степень пересыщения раствора (расплава) зависят от температуры. Кроме того, работа адгезии металла к графиту (или к карбиду кремния) существенно зависит от содержания углерода (и/или кремния) в металле, а также от фазового состояния метала-катализатора, причем для твердого состояния катализатора она может существенно меняться в зависимости от типа кристаллографических граней металла. В силу этого рассмотрение влияния на критический радиус зародышей всех реакционных параметров одновременно в рамках аналитического выражения не представляется возможным.

Графическим решением данной задачи является гиперповерхность в многомерном пространстве параметров уравнений (2) и (3). Мы можем рассматривать только соответствующие сечения данных поверхностей, т.е. по отдельности анализировать влияние одного или двух

реакционных параметров при фиксированных значениях остальных. На рис. 5 представлена зависимость критического радиуса углеродного зародыша от температуры и степени пересыщения металлической частицы углеродом, рассчитанная по уравнению (2), для процесса зародышеобразования на частицах Fe-катализатора. Подробности расчетов и использованные значения термодинамических параметров приведены в работе [16].

Из приведенной на рис. 5 поверхности можно видеть, что при переходе частицы катализатора из твердого состояния в жидкое критический радиус возникающих зародышей резко уменьшается. Существенное различие в критических радиусах зародышей в случае твердого и расплавленного состояний катализатора обусловлено значительным различием работ адгезии для этих состояний металла. Плавление металл-углеродной частицы происходит при температурах, близких к температуре металл-углеродной эвтектики. Однако понижение температуры плавления возможно за счет уменьшения размера металлических частиц или при наличии в них других элементов (S, P, Sb и др.).

Для оценки применимости уравнения (2) нами были рассчитаны зависимости $r_{\text{кр}}$ для углеродного зародыша от температуры при фиксированных значениях остальных термодинамических параметров для

Таблица

Выражения, использованные для оценки энергетических слагаемых в уравнении (1) [41].

Расшифровку величин см. в тексте

Слагаемые	Углеродный зародыш	Зародыш SiC
$\Delta G_{\text{ос}}$	$-\frac{\pi r^2 h}{V_{\text{M}}} RT \ln \left(\frac{x}{x_0} \right)_{\text{C}}$	$\frac{\pi r^2 h}{V_{\text{M}}} \left\{ RT \ln \left[\left(\frac{x}{x_0} \right)_{\text{C}} \left(\frac{x}{x_0} \right)_{\text{Si}} \right] + \sum_{i \neq j} \lambda_{ij} x_i x_j \right\}$
$\Delta E_{\text{пов}}$	$\pi r^2 (2\sigma_{\text{C}} - W_{\text{ад}})$	$\pi r^2 (2\sigma_{\text{SiC}} - W_{\text{ад}})$
$\Delta E_{\text{краев}}$	$2\pi r \left(\frac{\Delta H_{\text{M-C}} - \Delta H_{\text{C-C}}}{2N_{\text{A}} r_{\text{C-C}}} + \frac{Q}{4,5h} \right)$	$2\pi r \left(\frac{\Delta H_{\text{C-H}} + \Delta H_{\text{Si-H}} - 2\Delta H_{\text{Si-C}}}{2N_{\text{A}} r_{\text{C-C}}} \right)$

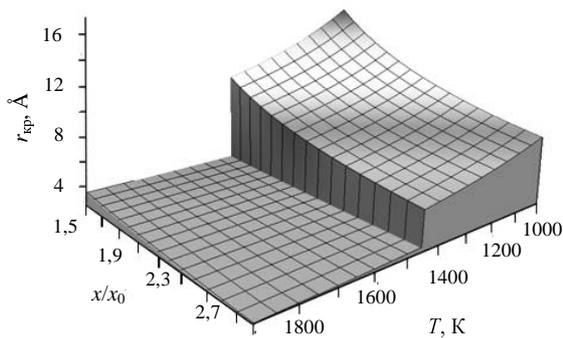


Рис. 5. Зависимость критического радиуса углеродного зародыша от температуры и степени пересыщения металла углеродом.

Расчет по уравнению (2) для Fe-катализатора

стадии зародышеобразования на частицах Fe, Ni, Co, Pd, Pt-катализаторов. Полученные значения $r_{кр}$ сопоставлены [16, 36] с экспериментальными данными по росту многослойных и однослойных углеродных нанотрубок, приведенными в разных работах. Здесь необходимо отметить, что зародыши с радиусом, меньшим критического, неустойчивы и они будут растворяться в объеме металлической частицы. Зародыши, превысившие этот радиус, могут продолжать свой рост и тогда радиус образовавшихся нанотрубок или нановолокон вполне может превышать критическое значение. Таким образом, радиус критического зародыша определяет нижнюю границу размеров частиц углеродных отложений, образующихся в данных условиях. В связи с этим при сравнении расчетных и экспериментальных результатов мы принимали во внимание минимальные значения экспериментально определенных радиусов частиц углеродных отложений. Сравнение показало хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными. Практически все значения радиусов одно- и многослойных углеродных нанотрубок и нитевидного углерода, полученные по экспериментальным данным, удовлетворяют результатам расчетов по уравнению (2), а именно, минимальные экспериментальные радиусы внутренних каналов углеродных нанотрубок или поперечные сечения углеродных нановолокон превышают размеры, рассчитанные для критического зародыша [16, 17].

Проведен также анализ параметрической чувствительности зависимости, описываемой уравнением (2) [37]. Из всех входящих в него реакционных параметров наиболее значительное влияние на критический радиус углеродного зародыша оказывают температура реакции, степень пересыщения металлической частицы углеродом и работа адгезии металла к графиту.

Анализ аналитической зависимости размеров критического зародыша в случае образования отложений карбида кремния представляет собой еще более сложную задачу, поскольку уравнение (3) включает большее число неизвестных. Работа адгезии металла к карбиду кремния существенным образом зависит как от содержания углерода, так и от содержания кремния. На рис. 6 приведена зависимость размеров критиче-

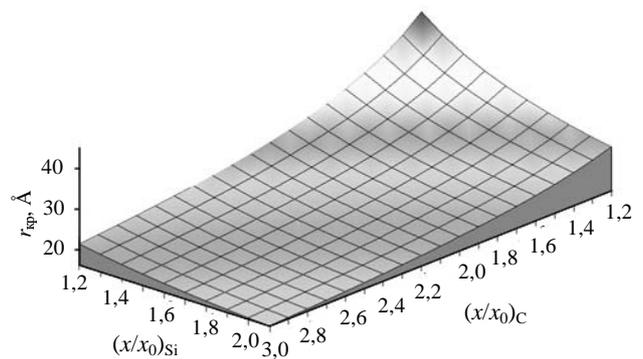


Рис. 6. Зависимость критического радиуса зародыша SiC от степеней пересыщения металла углеродом и кремнием.

Расчет по уравнению (3) для Fe-катализатора

ского зародыша карбида кремния $r_{кр}$ от степени пересыщения металлической частицы катализатора углеродом и кремнием при прочих фиксированных параметрах для Fe-катализатора. Подробности расчетов и использованные значения термодинамических параметров приведены в работе [35]. Необходимо отметить, что такая зависимость носит лишь оценочный характер из-за сильной перекрестной зависимости параметров уравнения (3).

Исходя из имеющихся данных о реакционных условиях синтеза SiC можно оценить интервал наиболее вероятных значений размеров критического зародыша карбида кремния. Сопоставление значений радиуса $r_{кр}$, рассчитанных по уравнению (3), и экспериментальных данных, наблюдаемых на изображениях, полученных методом электронной микроскопии высокого разрешения [35], показало хорошее совпадение результатов. Экспериментальный размер начального зародыша SiC — плоской площадки, наблюдаемой на торце нитевидного кристалла, равен ~ 35 Å. Критический размер зародыша карбида кремния, рассчитанный по уравнению (3) с использованием в качестве параметров реальных экспериментальных условий, составляет ~ 35 – 45 Å.

Хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений подтверждает правильность выбранных нами моделей углеродного зародыша и зародыша SiC. Полученные данные по влиянию реакционных параметров на размер и структурный тип формирующихся отложений можно использовать для создания катализаторов селективного синтеза углеродных нанотрубок и вискерсов карбида кремния.

Физико-химические основы разработки катализаторов для селективного синтеза углеродных нанотрубок и нитевидных кристаллов карбида кремния

Полученные зависимости размеров критического зародыша от параметров реакции синтеза позволили нам сформулировать требования к катализаторам селективного синтеза углеродных нанотрубок и нитевидных кристаллов карбида кремния.

Синтез углеродных нанотрубок

При выборе катализатора следует учитывать закономерности и особенности стадий зародышеобразования и роста углеродных наноструктур. Повышение температуры реакции ведет к образованию зародышей меньшего радиуса и, как крайний случай, к росту однослойных углеродных нанотрубок. Зарождение и рост однослойных нанотрубок происходит в основном на жидких металлических частицах. Для синтеза нанотрубок на твердых каталитических частицах необходима высокая степень пересыщения металлической частицы по углероду. При прочих равных условиях использование в качестве катализаторов металлов с более высоким значением энергии связи металл—углерод приводит к образованию зародышей и соответственно нанотрубок меньшего диаметра.

Согласно данным [43—46], диаметр углеродных нанотрубок, получаемых по низкотемпературному методу синтеза, определяется размерами частиц катализатора. Для объяснения этого явления могут быть использованы полученные нами результаты по анализу стадии зародышеобразования. Уравнение (2) позволяет сделать вывод о том, что для формирования меньшего зародыша требуется большее пересыщение частицы катализатора углеродом ($r_{кр} \sim (x/x_0)^{-1}$), при этом радиус образующегося углеродного зародыша не может быть больше радиуса металлической частицы. Чем меньше частица катализатора, тем меньше размер зародыша и тем более высокое пересыщение должно быть обеспечено для его образования. Однако частица катализатора не успевает накопить количество углерода для достижения степени пересыщения, соответствующей образованию зародыша с размером меньшим размера частицы катализатора. В результате образуется зародыш, имеющий радиус, близкий к радиусу металлической частицы, что в конечном итоге приводит к соответствию размеров растущих углеродных структур размерам частиц катализатора.

Влияние дисперсности катализатора на тип и размер частиц образующихся углеродных отложений было продемонстрировано нами также на примере синтеза углеродных отложений по реакции разложения СО в присутствии Со-катализатора [38], содержащего частицы Со среднего размера (2—3 нм) в матрице аморфного SiO₂. Используя этот катализатор и изменяя температуру предварительной его обработки, что приводит к спеканию и изменению среднего размера частиц металла, мы получали в области температур 500—900 °С различные типы углеродных нанотрубок и волокон. Бамбукообразные нанотрубки (средний диаметр 5—10 нм) были синтезированы на катализаторе в высокодисперсном состоянии, многослойные нанотрубки (диаметр 5—100 нм) — на катализаторе, обработанном при 700 °С, и «связки» углеродных волокон (диаметр 200—500 нм) — на катализаторе, обработанном при 900 °С. Таким образом, увеличение размеров металлических частиц в результате их спекания снижает возможность насыщения их углеродом (уменьшение значения x/x_0 в уравнении (2)) и вследствие этого приводит к росту критического радиуса углеродного зародыша и формированию углеродных отложений различных типов. Данные результаты подтверждают важность сохранения высокодисперсного со-

стояния катализатора для обеспечения селективного роста углеродных нанотрубок.

Таким образом, основными задачами при создании каталитических систем селективного получения углеродных нанотрубок являются:

1) поиск каталитических систем с относительно низкой температурой плавления, характеризующихся оптимальным значением энергии связи металл—углерод (использование многокомпонентных каталитических систем, введение добавок, понижающих температуру плавления системы);

2) обеспечение условий для создания высокой степени пересыщения частиц катализатора углеродом (использование высокодисперсных катализаторов, сохраняющих размер каталитических частиц в ходе реакции).

Синтез нитевидных кристаллов SiC

На основании экспериментальных [42] и литературных [8] данных относительно механизма каталитического роста нитевидных кристаллов карбида кремния, а также проведенного анализа стадии зародышеобразования можно сформулировать следующие требования к катализаторам синтеза вискерокарбида кремния.

1. Металлический катализатор должен обладать способностью ожигаться в выбранном интервале температур.

2. Катализатор должен обеспечивать активацию (восстановление) исходных кремний- и углеродсодержащих интермедиатов и растворение их в объеме частицы катализатора.

3. Металл-катализатор должен иметь оптимальное значение энергии связи металл—углерод и металл—кремний, т.е. катализатор не должен вызывать образования как слишком устойчивых, так и слишком неустойчивых карбидов и/или силицидов.

Эти выводы были использованы при разработке катализаторов низкотемпературного синтеза нитевидных кристаллов карбида кремния. Несмотря на то, что системы на основе одного металла показали достаточную каталитическую активность в синтезе вискерокарбида кремния, перспективными представляются все же многокомпонентные каталитические системы, способные плавиться при более низких температурах.

Подбор катализаторов, соответствующих указанным требованиям, возможен на основании анализа фазовых диаграмм различных систем М—С—Si, макрокомпонентом М которых является металл из подгруппы железа — Fe, Co, Ni. Можно предположить, что добавление к макрокомпоненту таких элементов, как Mn, Cd, Pb, Ti в концентрациях до 20—40%, будет приводить к понижению температуры плавления эвтектической смеси в системе металл—кремний—углерод, при этом наличие металлов подгруппы железа будет обеспечивать достаточно высокое сродство катализатора к кремнию и углероду.

Как показал анализ двух- и трехкомпонентных фазовых диаграмм систем, содержащих Mn, Fe и C, (рис. 7) [39, 40], добавление Mn способно понизить температуру плавления в эвтектической точке системы

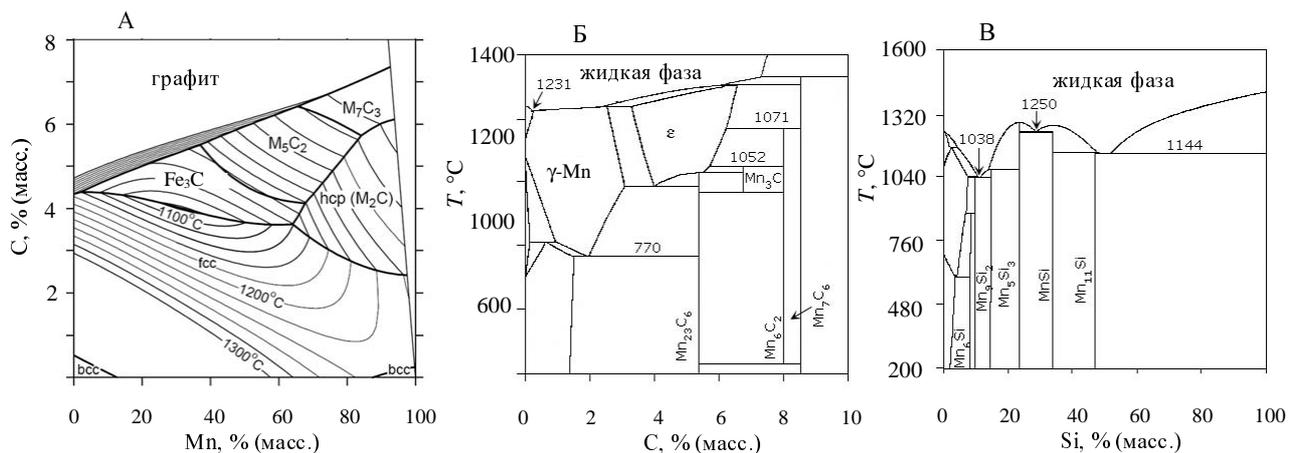


Рис. 7. Фазовые диаграммы систем Mn—Fe—C, Mn—C и Mn—Si:

А — проекция поверхности ликвидус системы Mn—Fe—C в интервале температур 1700—1100 °С (по данным работы [40]);
 Б — фазовая диаграмма системы Mn—C в интервале 400—1400 °С (по данным работы [39]); В — фазовая диаграмма системы Mn—Si в интервале 200—1600 °С.

Fe—Mn—C до 1050—1080 °С (эвтектическая точка в системе Fe—C соответствует температуре 1130 °С).

Анализ фазовых диаграмм Fe—Si и Mn—Si позволяет предположить, что дополнительное введение кремния в такую систему будет способствовать понижению температуры плавления еще на 50—70 °С. Таким образом, для четырехкомпонентной системы Fe—Mn—C—Si можно ожидать понижение температуры плавления до 1050—1070 °С. При этом необходимые количества добавок Mn не превышают 30—40%. Аналогичное поведение можно ожидать и для системы, содержащей никель в качестве макрокомпонента, при этом понижение температуры может быть еще более значительным, так как, например, эвтектика Ni—Si имеет температуру плавления 960—980 °С (в зависимости от содержания кремния).

Для проверки вышеизложенных теоретических соображений были синтезированы двухкомпонентные катализаторы, содержащие Fe и Mn, нанесенные на очищенную газовую сажу, в соотношении 1:1 и 7:3 (при общем содержании этих металлов 10% (масс.)). Синтезированы также катализаторы, представляющие собой слои металлов (Ni и Mn) толщиной по 50 Å, нанесенные на поверхность Si(100) методом электронно-лучевого напыления. Синтез нитевидных кристаллов карбида кремния в таких системах осуществляли путем разложения метилзамещенных хлорсиланов SiCl₃CH₃ и SiCl₂(CH₃)₂ в атмосфере водорода. Установлено, что при использовании таких каталитических систем вискозы карбида кремния активно образуются при значительно более низких температурах, чем в случае чистых металлов-катализаторов. Температура роста нитевидных кристаллов SiC по сравнению с процессом с однокомпонентными каталитическими системами снижается на 150—300 °С.

Использование каталитических систем с введением других добавок (кроме Mn) открывает пути к дальнейшему понижению температуры синтеза нитевидных кристаллов карбида кремния. При этом существенно расширяются возможности контролируемого и

селективного синтеза вискоз SiC определенного политапа и морфологии.

Заключение

Приведенные в работе данные свидетельствуют, что, несмотря на различие в природе углеродных нанотрубок, нановолокон и нитевидных кристаллов карбида кремния, процессы их роста на металлических катализаторах характеризуются общими закономерностями. Поэтому стратегия разработки катализаторов для получения этих продуктов может базироваться на общих принципах.

Состав катализаторов должен разрабатываться с учетом фазовых диаграмм металл—углерод и металл—кремний—углерод.

Анализ процессов зародышеобразования, определяющих тип образующихся углеродных и кремний-карбидных отложений, позволяет сформулировать требования к формированию оптимальных зародышей (природа металлического катализатора, дисперсность металла, температура реакции) и обеспечить контролируемый рост необходимых продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фондов РФФИ (грант 02-03-32296), INTAS (YSF 03-55-1816), CRDF и Министерства образования РФ (NO-008-X1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ebbesen W.T. In: Carbon Nanotubes: Preparation and Properties. Ed. T.W. Ebbesen. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1997, p. 225.
2. Елецкий А.В. Успехи физ. наук, 1997, т. 9, № 167, с. 945—972.
3. Раков Э.Г. Успехи химии, 2001, т. 70, № 10, с. 934—973.
4. Bonard J.-M., Croci M., Klinke Ch. e. a. Carbon, 2002, v. 40, p. 1715—1728.
5. Frackowiak E., Beguin F. Ibid, 2002, v. 40, p. 1775—1787.
6. Special issue on Advances in Nanotubes in MRS Bulletin, 2004, v 4, p.237—285.

7. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы. М.: Наука, 1969, с. 159.
8. Chrysanthou A., Grieveson P. J. Mater. Sci., 1991, v. 26, p. 3463–3476.
9. Wolff E.G., Vasilos T. In: Whisker Technology. Ed. A.P. Levitt. New York: Willey-Interscience, 1970, p. 443–471.
10. Moore K., Trew R.J. MRS-Bulletin, 1995, v. 22, p. 50–54.
11. Dong C.L., Hyung S.A. e. a. Surf. and Coat. Techn., 2003, v. 168, p. 37–42.
12. Choyke W.J., Pensl G. MRS-Bulletin, 1995, v. 22, p. 25–28.
13. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A. In: Graphite fibers and filaments. Berlin: Springer-Verlag, 1988, p. 12–32.
14. Wagner R.S. In: Whisker Technology. Ed. A.P. Levitt. New York: Willey-Interscience, 1970, p. 47–117.
15. Spitsyn B.V. In: Handbook of crystal growth. Ed. D.T.J. Hurle. Elsevier Science, 1994, v. 3, p. 401–456.
16. Kuznetsov V.L., Usoltseva A.N., Chuvilin A.L., Obraztsova E.D., Bonard J.-M. Phys. Rev. B., 2001, v. 64, № 23, p. 5401–5408.
17. Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Бутенко Ю.В. Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 5, с. 791–800.
18. Kuznetsov V.L. e. a. Chem. Phys. Lett., 1994, v. 222, p. 343.
19. Bougrine A. e. a. Carbon, 2001, v. 39, p. 685.
20. Nikolaev P. e. a. Chem. Phys. Lett., 1997, v. 266, p. 422.
21. Endo M. J. Phys. Chem. Solids, 1993, v. 54, № 12, p. 1841.
22. Saito Y. Carbon, 1995, v. 33, № 7, p. 979.
23. Satishkumar B.C., Govindaraj A., Sen R., Rao C.N.R. Chem. Phys. Lett., 1998, v. 293, p. 47–52.
24. Cheng H.M., Li F., Su G., Pan H. Y., He L.L., Sun X., Dresselhaus M.S. Appl. Phys. Lett., 1998, v. 72, p. 3282–3284.
25. Nikolaev P., Bronikowski M., Bradley R., Rohmund F., Colbert D., Smith K., Smalley R.E. Chem. Phys. Lett., 1999, v. 313, p. 91–97.
26. Zhou W., Ooi Y., Russo R., Papanck P., Luzzi D., Fischer J., Bronikowski M. Willis P., Smalley R.E. Ibid., 2001, v. 350, p. 6–14.
27. Bacsa R.R., Laurent Ch., Peigney A., Vaugien T., Flahaut E., Bacsa W.S., Rousset A. J. Am. Ceram. Soc., 2002, v. 85, p. 2666–2669.
28. Govindaraj A., Flahaut E., Laurent Ch., Peigney A., Rousset A., Rao C.N.R. J. Mater. Res., 1999, v. 14, p. 2567–2576.
29. Flahaut E., Govindaraj A., Peigney A., Laurent Ch., Rousset A., Rao C.N.R. Chem. Phys. Lett., 1999, v. 300, p. 236–242.
30. Чесноков В.В., Буянов Р.А. Усп. химии. 2000, т. 69, № 7, с. 675–692.
31. Batz W., Mead H.W., Birchenall T.E. J. Metals, 1952, v. 4, p. 1070.
32. Fry A., Stahl U. Eisen, 1923, v. 43, p. 1093.
33. Runge I. Zs. Anorg. Chem., 1921, Bd. 115, S. 242.
34. Rado C., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N. Acta mater., 1999, v. 47, p. 461–473.
35. Kuznetsov V.L., Mazov I.N. Comp. Mater. Sci., in press (2005).
36. Kuznetsov V.L. In: Nanoengineered Nanofibrous Materials. Eds. S.I. Guceri, Y. Gogotsi, V.L. Kuznetsov. NATO Science Series, v. 169, NATO-ASI (PST 979397), Kluwer Academic Book Publishers, 2004, p. 19–34.
37. Kuznetsov V.L., Usoltseva A.N., Chuvilin A.L., Obraztsova E.D., Bonard J.-M. MRS Symposium Proceedings, v. 706, Making Functional Materials with Nanotubes. Eds. P. Nikolaev, P. Bernier, P. Ajayan, Y. Iwasa, Z6.22.1, ISBN: 1-55899-642-7, 2002.
38. Usoltseva A.N., Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Rudina N.A., Alekseev M.Yu., Lutsev L.V. Carbon, 2004, v. 42, № 5–6, p. 1037–1042.
39. Huang W. Metall. Trans., 1990, v. 21, p. 2115–2126.
40. Gomez-Acebo T., Sarasola M., Castro F. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2003, v. 27, p. 325–334.
41. Kuznetsov V.L., Usoltseva A.N., Mazov I.N. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostruct., 2005, v. 13 (s1), p. 1–9.
42. Butenko Yu.V., Kuznetsov V.L., Mazov I.N., Chuvilin A.L., Rudina N.A. Proceedings of Topical Seminar Materials of Siberia and III Conference Nanoscience and Technology, 2–6 June, Novosibirsk, Russia, 2003, p. 333–334.
43. Li Y., Kim W., Zhang Y., Rolandi M.; Wang D., Dai H. J. Phys. Chem. B., 2001, v. 105, p. 11424–11431.
44. Cheung C.L., Kurtz A., Park H., Lieber C.M. Ibid., 2002, v. 106, p. 2429.
45. Lee C.J., Lyu S.C., Cho Y.R., Lee J.H., Cho K.I. Chem. Phys. Lett., 2001, v. 341, p. 245.
46. Choi H.C., Kim W., Wang D., Dai H. J. Phys. Chem. B, 2002, v. 106, p. 12361–12365.