

УДК 544.478.023.5; 544.476.2; 544.473-039.63; 54.084; 544.473-039.63; 546.06.

Формирование центров роста углеродных нановолокон в процессе самодиспергирования Ni-содержащих сплавов: исследование методом ферромагнитного резонанса

Ю. И. БАУМАН, Р. М. КЕНЖИН, А. М. ВОЛОДИН, И. В. МИШАКОВ, А. А. ВЕДЯГИН

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: bauman@catalysis.ru

(Поступила 24.06.11)

Аннотация

С использованием методов ферромагнитного резонанса и электронной микроскопии исследовано диспергирование массивного никеля и его сплавов при их взаимодействии с реакционной средой (1,2-дихлорэтан и водород), сопровождающееся интенсивным ростом углеродных нановолокон. Показано, что во всех случаях образуются достаточно однородные наночастицы никеля с характерными размерами 200–300 нм. Продемонстрирована эффективность использования данного метода для изучения процесса образования никелевых частиц на самых начальных стадиях реакции, в том числе и в течение индукционного периода, когда использование методов электронной микроскопии малоэффективно.

Ключевые слова: ферромагнитный резонанс (ФМР), 1,2-дихлорэтан, каталитическое разложение, массивные сплавы, никель, хром, каталитическая коррозия, углеродные нановолокна

ВВЕДЕНИЕ

Получение любых структурированных материалов в результате протекания химических реакций подразумевает наличие процессов самоорганизации, определяющих в конечном счете химический состав, структуру и морфологию этих материалов. Таким образом, селективное образование того или иного продукта можно ожидать только в достаточно узком диапазоне условий протекания химических превращений. В частности, это справедливо для каталитических процессов, сопровождающихся формированием углеродных наноструктур.

Каталитический синтез наноструктурированных углеродных материалов (нанотрубок и нановолокон) в подавляющем большинстве случаев проводится с использованием металлов подгруппы железа [1–3]. Морфология и свойства получаемых углеродных наноматериалов существенно зависят от характерис-

тик используемых катализаторов, таких как размер, химический состав металлической частицы, носитель, а также от состава газовой фазы и условий проведения каталитической реакции. Дисперсный металлический никель легко окисляется на воздухе, поэтому для подобных синтезов используются катализаторы, в которых исходная частица металлического никеля (либо его сплава) нужного размера формируется в восстановительной среде из оксидного предшественника, нанесенного на дисперсный носитель [3].

Использование галогенсодержащих соединений в качестве предшественников для синтеза наноструктурированных углеродных материалов сопряжено с необходимостью разработки методов их утилизации. С другой стороны, это позволит разработать способ целенаправленного получения углеродных нановолокон, модифицированных галогенами.

Безусловный интерес представляет разработка технологии синтеза углеродных нано-

материалов без стадии приготовления нанесенных катализаторов. Для этих целей могут использоваться металлический никель и его сплавы. Эти материалы в виде фольги и проволоки производятся в промышленных масштабах и широко используются в различных процессах. Очевидно, что сам массивный металл (либо сплав) не способен инициировать процесс роста наноструктурированных углеродных материалов. Такой способностью могут обладать только дисперсные частицы. В то же время хорошо известно явление так называемой каталитической коррозии массивных металлов и их сплавов при протекании окислительно-восстановительных каталитических реакций [4, 5]. Подобные реакции обычно сопровождаются существенным “разрыхлением” поверхности металла и появлением на ней частиц с широким распределением по размерам. По-видимому, именно эти частицы с подходящими размерами могут выступать в качестве катализаторов роста углеродных наноматериалов (УНМ).

Недавно [6] нами был обнаружен феномен структурной и химической самоорганизации катализаторов в процессе роста УНМ из хлорзамещенного углеводорода (1,2-дихлорэтана). Показано, что в качестве предшественника катализатора можно использовать массивный никель и его сплавы. Эти материалы в процессе взаимодействия с реакционной средой диспергируются и формируют достаточно однородные по составу частицы металлического никеля с характерным размером 200–300 нм. В дальнейшем эти частицы выполняют функции эффективного катализатора роста УНМ.

Для исследования свойств металлических частиц в дисперсном состоянии целесообразно использовать метод ферромагнитного резонанса (ФМР). Во многих случаях он приме-

няется для исследования систем, в состав которых входит металлический никель, железо и кобальт – металлы, обладающие ферромагнетизмом [7–12]. Измерение спектров ФМР можно проводить на стандартных спектрометрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) трехсантиметрового диапазона в магнитных полях с величиной индукции 0–5000 Гс. Наличие в ферромагнетиках сильных обменных взаимодействий, их большая анизотропия, а также ряд других факторов сильно затрудняют интерпретацию спектров ФМР в полидисперсных веществах по сравнению с интерпретацией спектров ЭПР. Тем не менее в случае монодисперсных систем из спектров ФМР (после соответствующих калибровок) можно извлекать информацию о дисперсности и геометрии ферромагнитных частиц, их концентрации и (в случае сплавов) об их химическом составе.

Цель настоящей работы – исследование методами ферромагнитного резонанса и электронной микроскопии процесса формирования и эволюции Ni-содержащих катализаторов в ходе роста углеродных нановолокон из 1,2-дихлорэтана (ДХЭ). В качестве исходных материалов использовали массивный металлический никель и его стандартизованные сплавы с хромом, алюминием и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве предшественников катализаторов использованы следующие массивные металлы и сплавы: никелевая лента (марки НП2Э), нихром (марки Х20Н80), хромель и алюмель. В экспериментах использовали аргон, водород высокой чистоты, 1,2-дихлор-

ТАБЛИЦА 1

Состав исходных материалов для получения катализаторов

Сплавы	Состав сплавов согласно ГОСТ 10994–74, мас. %					
	Ni	Cr	Fe	Mn	Al	Si
Никель (лента)	99.9	–	0.1	–	–	–
Нихром (проволока 0.1 мм)	75.5	23.0	1.5	–	–	–
Хромель (проволока 0.5 мм)	90.0	9.5	0.5	–	–	–
Алюмель (проволока 0.5 мм)	94.5	0	0.5	2.0	2.0	1.0

этан квалификации “х. ч.”, а также концентрированные кислоты HCl и HNO₃.

В табл. 1 приведен состав исходных материалов для получения катализаторов.

Испытание образцов

Непосредственно перед экспериментом образцы массивных сплавов подвергали предварительной обработке (активации). Активацию проводили двумя способами: а) травлением в смеси концентрированных кислот HCl и HNO₃ в соотношении 3 : 1 в течение 3 мин; б) поочередным воздействием окислительной и восстановительной сред – окислительно-восстановительной активацией (ОВ-активация).

Исследование кинетики процесса каталитического разложения ДХЭ с образованием углеродных нановолокон проводили в проточном реакторе, оснащённом микровесами Мак-Бена [13].

После загрузки в реактор и выхода на заданный температурный режим образцы выдерживались в потоке водорода. Затем в реактор подавали реакционную смесь следующего состава, об. %: пары ДХЭ – 7,5, водород – 37, аргон – остальное. Изменение массы образца регистрировали с интервалом в 2 мин. По окончании эксперимента образцы охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры.

Методика ФМР-измерений

Спектры ФМР-образцов регистрировали на описанной в работе [14] экспериментальной установке на базе спектрометра ЭПР ERS-221 при комнатной температуре. Обработку полученных спектров проводили с использованием разработанной нами ранее программы EPR_CAD.

Металлы при помещении их в резонатор ЭПР-спектрометра очень сильно поглощают микроволновую мощность, что препятствует его нормальной работе. В этой связи методическая особенность работы с подобными сильно поглощающими образцами состоит в необходимости использовать очень малые навески образца (не более 1 мг). Однако помимо малой массы образцы должны быть однородными, чтобы количество попавшего в исследуемую ампулу металла соответствовало его среднему содержанию в катализаторе. С этой

целью предварительно проводили гомогенизацию достаточно большого (около 10 мг) количества образца путем его растирания в ступке, далее из этой массы отбирали навеску 0,5–1 мг, которую помещали в кварцевую ампулу для измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка применимости метода ФМР к исследованию катализаторов на основе массивного никеля и его сплавов

Для всех исследованных систем наиболее информативными оказались спектры ФМР металлического никеля. Простые измерения при комнатной температуре позволили провести скрининг нескольких серий образцов и обнаружить основные закономерности в формировании активного металлического компонента.

На рис. 1 приведены типичные изменения спектров ФМР после обработки в реакционной смеси (ДХЭ + H₂) различных массивных сплавов на основе никеля. Видно, что для всех материалов наблюдаются существенные изменения спектров ФМР после зауглероживания: получаемый продукт характеризуется широкой одиночной линией с типичным для никеля значением $g \sim 2.3$ и шириной $\Delta H = 500\text{--}1100$ Гс (табл. 2).

Никель-хромовый сплав (см. рис. 1, а) не дает при комнатной температуре сигнала ФМР, что обусловлено высоким содержанием в нем хрома (более 10 мас. %). Температура Кюри, т. е. область существования ферромагнитного состояния таких сплавов, лежит в области низких температур (–100 °С и ниже) [15].

ТАБЛИЦА 2

Отношение C/Ni в конечном продукте и ширина сигнала для ФМР

Образцы*	C/Ni, мас. %	ΔH , Гс
C/нихром-550	315	540
C/нихром-700	59	820
C/хромель-700	1360	730
C/алюмель-700	1250	780
C/никель-550	270	1100

* Числа в названии образцов означают температуру получения катализатора, °С.

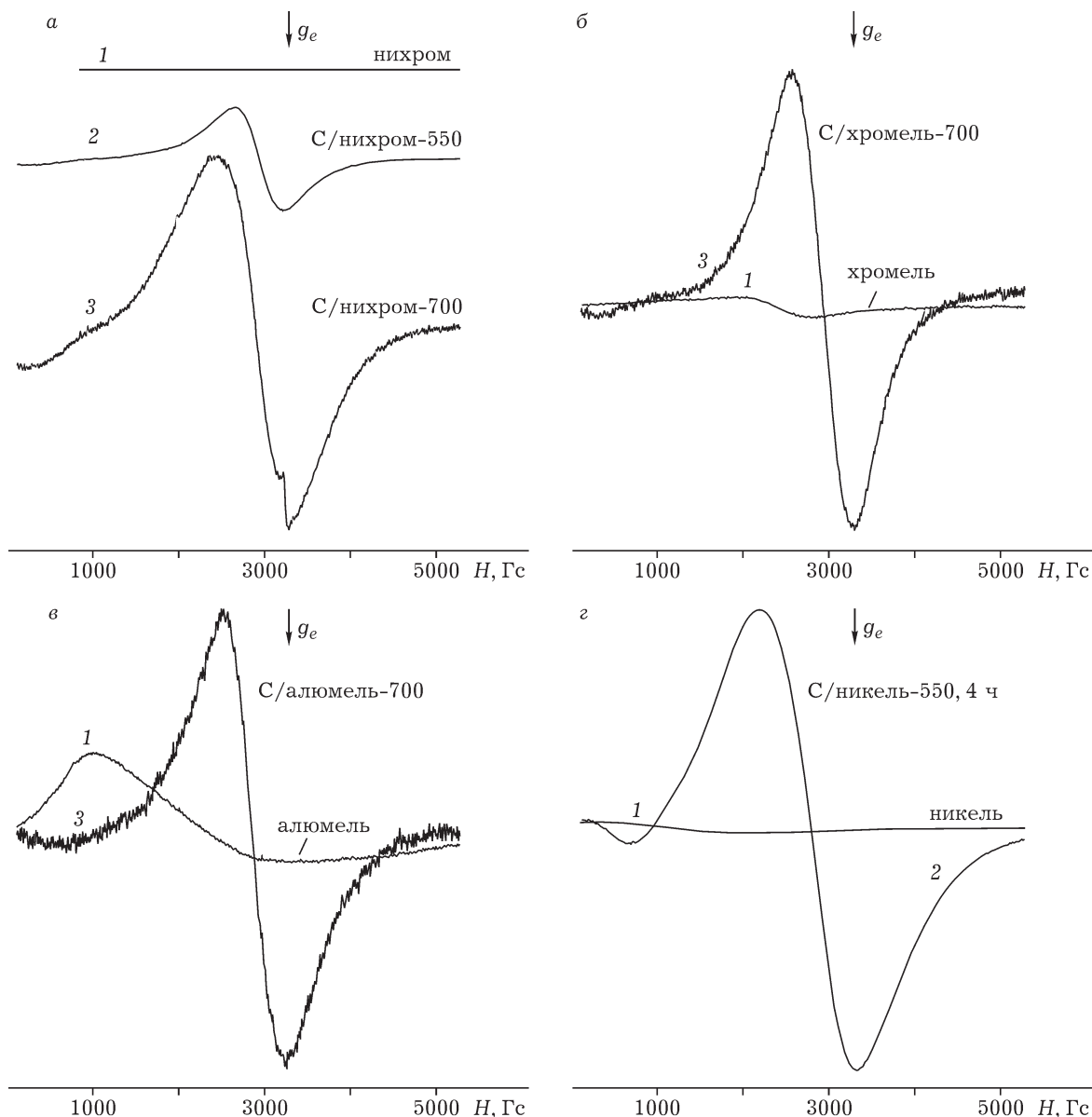


Рис. 1. Спектры ФМР никрома (а), хромеля (б), алюминия (в) и никеля (з): 1 – до контакта с реакционной средой, 2, 3 – после зауглероживания в реакционной смеси (ДХЭ + H_2) при 550 и 700 °С соответственно. Температура регистрации спектров 20 °С.

Хромель (см. рис. 1, б) дает слабый сигнал ФМР, характерный для дисперсных частиц никеля. Скорее всего, его наличие связано с некоторой неоднородностью сплава и присутствием в нем частиц никеля. Алюмель (см. рис. 1, в) и массивный металлический никель (см. рис. 1, з) дают сильно анизотропные спектры ФМР, характерные для крупных частиц металла с большими отклонениями от сферической симметрии.

Из всех рассмотренных систем наибольший интерес представляют катализаторы

на основе никрома. В исходном состоянии никром вообще не дает сигнала ФМР, поэтому появление частиц металлического никеля даже в крайне незначительном количестве будет хорошо заметно.

Можно было ожидать, что появление ферромагнитного никеля и его дальнейшее диспергирование будет сопровождаться существенными изменениями спектров ФМР. Действительно, спектры ФМР всех зауглероженных образцов существенно отличаются от спектров соответствующих исходных материалов (см. рис. 1).

Следует отметить, что во всех случаях наблюдается появление схожих, достаточно симметричных сигналов с широкой одиночной линией и типичным для никеля значением $g \sim 2.3$. Это свидетельствует об образовании сферически симметричных и достаточно однородных по размерам частиц металлического никеля.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при воздействии реакционной среды независимо от природы предшественника образуются близкие по размерам частицы металлического никеля, входящие в состав получаемого углеродного продукта и дающие близкие спектры ФМР. В этом случае относительную концентрацию таких частиц можно оценивать по амплитуде спектра ФМР.

Данные ФМР хорошо согласуются с результатами электронно-микроскопических исследований образцов после зауглероживания (рис. 2). Хорошо видно, что углеродная эрозия никелевых сплавов различного исходного состава приводит к появлению активных час-

тиц приблизительно одинакового размера. Размер большинства наблюдаемых частиц, катализирующих рост углеродных волокон, варьирует в диапазоне 200–300 нм. Исключение составляет хромель (см. рис. 2, *з*), для которого также характерно наличие мелких частиц размером не более 100 нм.

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что образование однородных дисперсных частиц никеля для всех рассмотренных случаев обусловлено экстрагированием его наночастиц из массивного металла (сплава) при взаимодействии с хлорсодержащими соединениями в атмосфере водорода. Последующий рост углерода происходит именно на таких никелевых наночастицах. Сходство спектров ФМР и данные ПЭМ для всех изученных катализаторов свидетельствуют о том, что они содержат близкие по размеру и геометрии дисперсные частицы никеля. Таким образом, в ходе обработки массивных металлов в реакционной

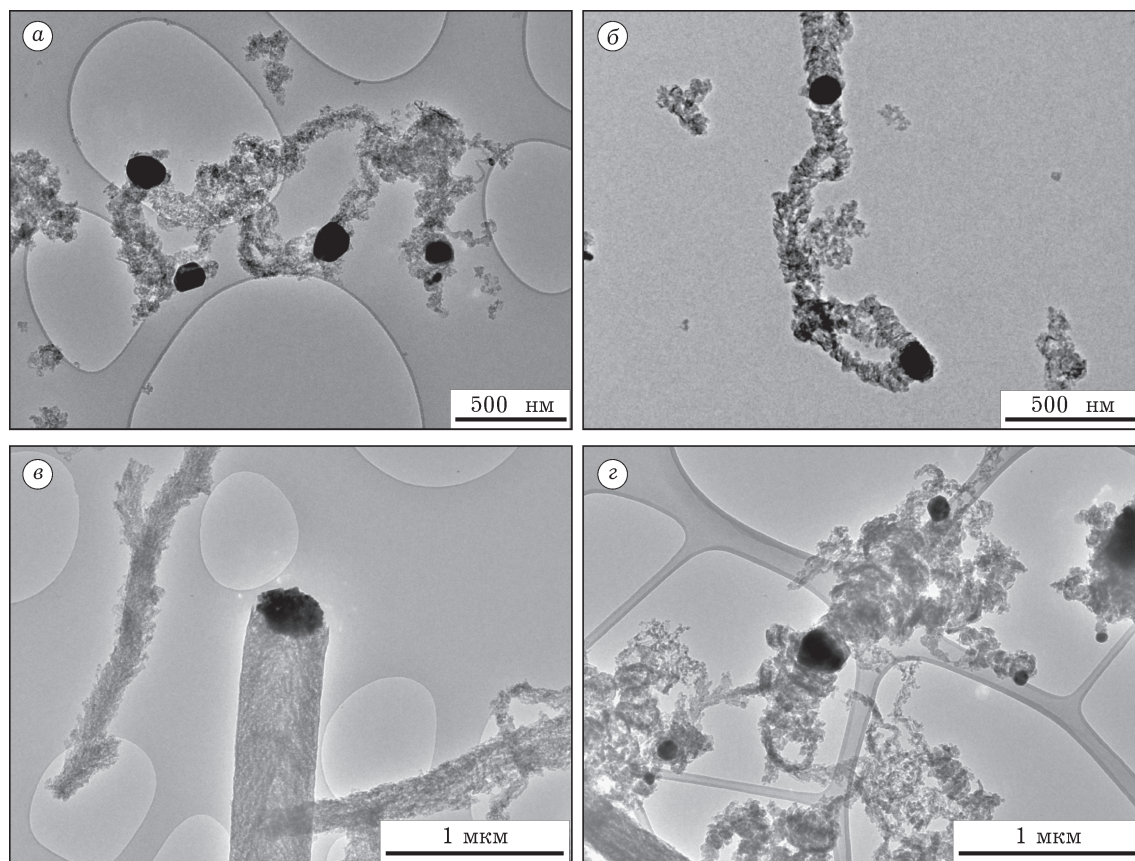


Рис. 2. ПЭМ-изображения никельсодержащих сплавов после зауглероживания образцов в результате контакта с реакционной средой (ДХЭ + H_2) при 550 °С: *а* – никелевая лента, *б* – нихром, *в* – алюминель, *з* – хромель.

смеси имеет место процесс явной самоорганизации катализатора. Можно предположить, что этот феномен обусловлен наличием в реакционной среде галогенов и водорода. Протекающие в такой среде окислительно-восстановительные процессы приводят к вытравливанию примесей и формированию развитой поверхности металлического никеля – поставщика наночастиц, необходимых для роста углеродных нановолокон.

Исследование процесса самодиспергирования нихрома методом ФМР

Исходный нихром при комнатной температуре не дает сигналов ФМР (см. рис. 1, а), однако в результате его взаимодействия с ДХЭ образуются достаточно однородные частицы никеля, характеризующиеся очень интенсивным сигналом. Чувствительность используемого спектрометра позволяет регистрировать сигналы (и количество наночастиц) с интенсивностью, на два порядка меньшей интенсивности частиц исследованных образцов. Таким образом, метод ФМР позволяет установить образование наночастиц никеля на начальных участках кинетики реакции, ког-

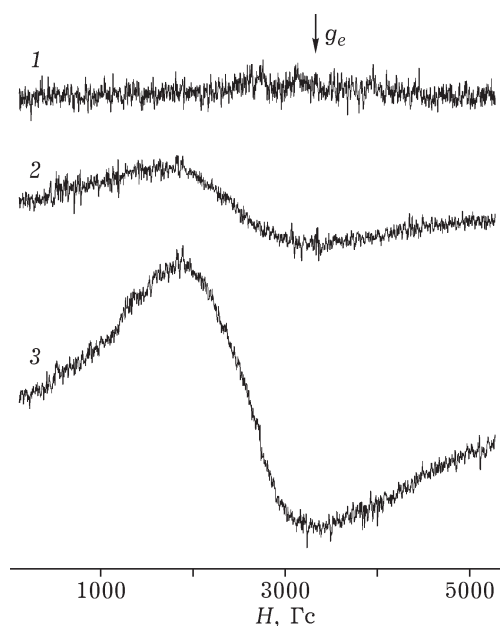


Рис. 3. Спектры ФМР исходного нихрома (1) и полученных из него в течение индукционного периода образцов после взаимодействия с реакционной средой (ДХЭ + Н₂) при 550 °С в течение 3 (2) и 16 мин (3). Температура регистрации спектров 20 °С.

да процесс их формирования на поверхности исходного нихрома только начинается.

Следует отметить, что исследование явлений, происходящих в течение индукционного периода, характерного для процесса самодиспергирования массивных металлов, представляется крайне сложной задачей для электронной микроскопии.

На рис. 3 приведены спектры ФМР для серии образцов, полученных при малых време-

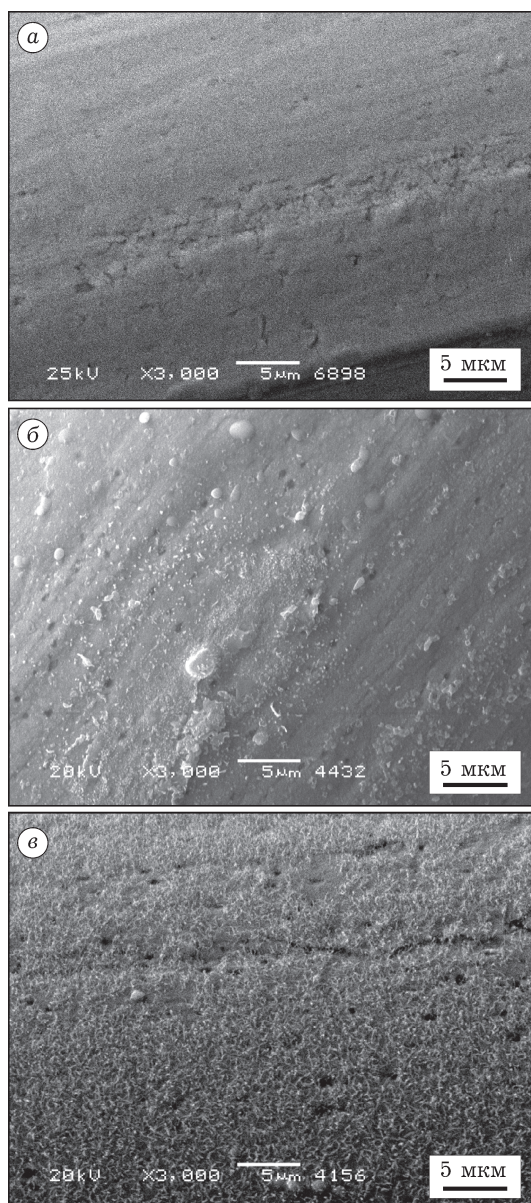


Рис. 4. Каталитическая коррозия поверхности проволоки нихрома под действием реакционной среды (ДХЭ + Н₂) при 550 °С (данные СЭМ): а – исходный образец, б, в – после 7 и 16 мин обработки соответственно.

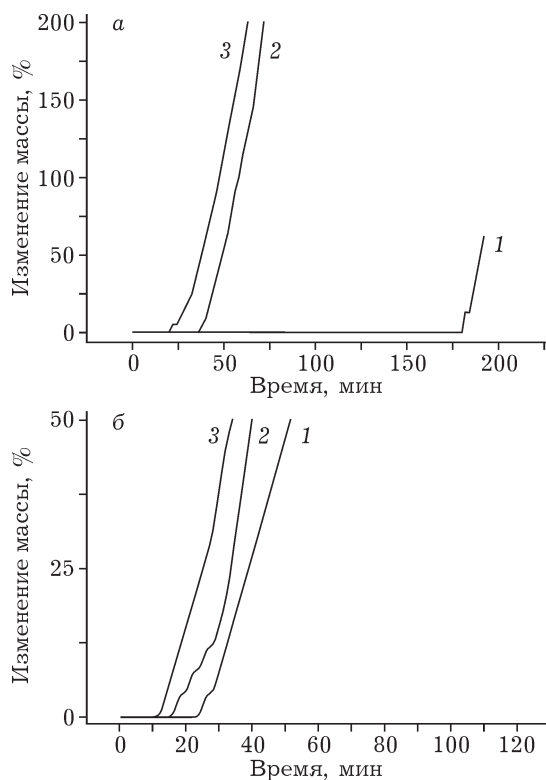


Рис. 5. Влияние предварительной обработки никрома (а) и никеля (б) на продолжительность индукционного периода: 1 – без предварительной обработки, 2 – обработка смесью кислот, 3 – Red-Ox обработка.

нах контакта с парами ДХЭ, т. е. в течение индукционного периода. Детектировать какие-либо изменения массы образца в ходе реакции с использованием весового метода (микровесы Мак-Бена) не удастся. Тем не менее, из приведенных спектров ФМР хорошо видно, что появление сигналов, типичных для дисперсных частиц никеля, можно зафиксировать для образцов никрома после его контакта с реакционной средой в течение нескольких минут, когда выхода углеродных материалов в объем еще не происходит и все процессы осуществляются на поверхности никрома.

Это хорошо согласуется с данными СЭМ (рис. 4), из которых видно, что через 7 мин обработки на поверхности никромовой проволоки отмечаются явные следы каталитической коррозии: происходит выкристаллизация никеля из сплава (белые контрастные пятна) и образуются зачатки углеродных волокон. Через 16 мин контакта с реакционной смесью практически вся поверхность равномерно покрывается углеродными волокнами (см. рис. 4).

В работе [6] нами показано, что кинетика накопления углеродного продукта в реакционной смеси (ДХЭ + H_2) при $550^\circ C$ при использовании в качестве предшественника катализатора массивных никелевых сплавов имеет явно выраженный индукционный период, который может быть сокращен после обработки поверхности смесью кислот либо после окислительно-восстановительной обработки.

На рис. 5 показаны типичные кинетические зависимости этого процесса для никрома и никеля. Хорошо видно (см. рис. 5, а), что в случае никрома эффект предобработки особенно заметен. В то же время конечное состояние образца никрома после предварительной активации поверхности, судя по индукционному периоду, близко к состоянию исходного массивного никеля (см. рис. 5, б).

В течение индукционного периода для никрома наблюдается формирование дисперсных частиц никеля с характерными спектрами ФМР (см. рис. 3 и рис. 6, кривая 1). В то же время образец никрома после предвари-

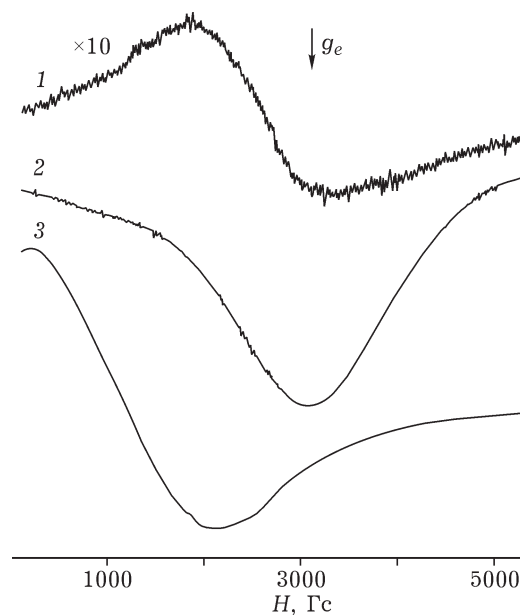


Рис. 6. Спектры ФМР образцов никрома, полученных взаимодействием с реакционной средой (ДХЭ + H_2) при $550^\circ C$ в течение индукционного периода (температура регистрации спектров $20^\circ C$): 1 – исходный образец, 2 – подвергнутый предварительному травлению кислотами, 3 – образец массивного никеля.

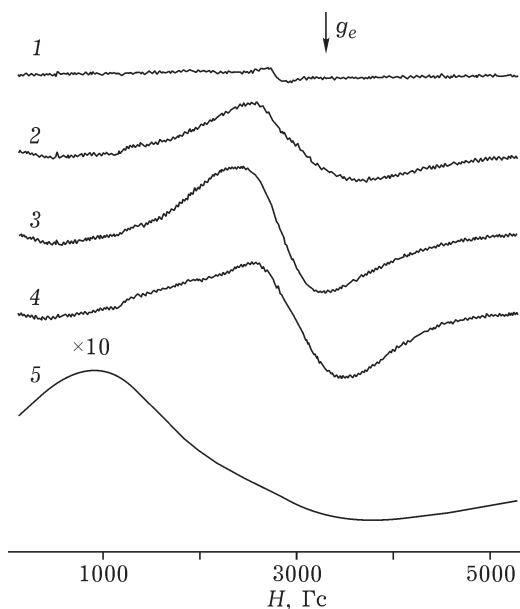


Рис. 7. Спектры ФМР катализаторов на основе никрома, полученных после взаимодействия с реакционной средой (ДХЭ + H_2). Температура реакции, °С: 450 (1), 600 (2), 650 (3), 720 (4), 750 (5).

тельной обработки кислотами в аналогичных условиях дает интенсивный сильно анизотропный спектр ФМР (см. рис. 6, кривая 2), характерный не для дисперсных частиц никеля, а для массивного металлического никеля (кривая 3), который отсутствует в исходном никроме. По-видимому, образование массивного никеля происходит на стадии предварительной обработки никрома кислотами за счет разности скоростей растворения металлов. В дальнейшем полученный материал характеризуется величиной индукционного периода, типичной для металлического никеля (см. рис. 5, б).

Следует отметить, что пористый никель, так называемый никель Ренея, готовится по сходной процедуре путем вытравливания алюминия из соответствующего сплава щелочью. Какие-либо данные относительно применения метода ФМР для исследования подобных процессов в литературе отсутствуют. Очевидно, подобную процедуру можно применить и для активации алюмеля.

На рис. 7 приведены спектры ФМР образцов катализаторов на основе никрома, полученных в результате контакта с парами 1,2-дихлорэтана при различных температурах. Видно, что в рабочей области температур (до 700 °С) в спектрах ФМР преобладает сигнал

от дисперсных частиц никеля (см. рис. 7, кривые 1–4). В то же время в спектрах ФМР катализатора, сформированного при температуре 750 °С, наблюдается сигнал ФМР, характерный для массивного металлического никеля (см. рис. 7, кривая 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом полученные методом ФМР данные свидетельствуют о том, что в условиях протекания каталитической реакции разложения 1,2-дихлорэтана на массивных сплавах происходит самоорганизация катализатора с образованием близких по размеру дисперсных частиц никеля. Геометрия этих частиц близка к сферически симметричной. Размеры частиц, с учетом данных электронной микроскопии, лежат в области 200–300 нм.

Существенным представляется тот факт, что одинаковые дисперсные частицы получаются как из никелевой ленты, так и из всех сплавов на основе никеля – никрома, хромеля, алюмеля. В ситуации, когда из сплава в результате кислотной обработки предварительно вытравливается сопутствующий металл, происходит формирование пористого массивного никеля с характерными для массивного никеля спектрами ФМР. После этого дальнейший процесс формирования одинаковых дисперсных частиц никеля – активного компонента катализаторов – идет существенно быстрее.

Метод ФМР оказался весьма информативным для качественного и количественного изучения процесса самодиспергирования массивных никельсодержащих сплавов на начальной стадии. Для таких образцов можно получать сведения как о процессе формирования массивного пористого никеля из соответствующего сплава, так и о процессе дальнейшего превращения его в однородные дисперсные частицы никеля.

Следует отметить, что эффект диспергирования металлического никеля при протекании реакции каталитического окисления достаточно давно известен в литературе под названием “каталитическая коррозия” [4, 5]. Можно полагать, что появление дисперсных частиц никеля при формировании катализа-

торов из массивного никеля и его сплавов также происходит вследствие протекания реакций поочередного окисления-восстановления, где в роли окислителя выступает HCl, а в роли восстановителя – водород. В случае никеля происходит только диспергирование, а в случае никелевых сплавов сначала формируется пористый никель, выходящий из структуры сплава за счет отличий между металлами, входящими в состав сплава, по реакционной способности и устойчивости образующихся промежуточных соединений.

Работа выполнена в рамках совместной программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН и СО РАН (проект № 5.2.2) и гранта Президента РФ (проект № МК-3711.2011.3).

Авторы благодарны сотрудникам ИК СО РАН А. Н. Серковой и В. И. Зайковскому за помощь в исследованиях методами электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Baker R. T. K. // Carbon. 1989. Vol. 27(3). P. 315–323.
- 2 Буянов Р. А., Чесноков В. В. // Катализ в пром-сти. 2006. № 2. С. 3.
- 3 Чесноков В. В., Буянов Р. А. // Усп. химии. 2000. № 7. С. 675.
- 4 Schmid B., Aas N., Grong O., Odegard R. // Appl. Cat. A. 2001. Vol. 215, No. 1–2. P. 257.
- 5 Гладкий А. Ю., Каичев В. В., Ермолаев В. К., Бухтияров В. И., Пармон В. Н. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46, № 2. С. 1.
- 6 Бауман Ю. И., Мишаков И. В., Буянов Р. А., Ведягин А. А., Володин А. М. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 4 (в печати).
- 7 Вонсовский С. В. // Ферромагнитный резонанс: Сб. науч. тр. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1961. С. 17.
- 8 Слинкин А. А. // Усп. химии. 1968. Т. 37, № 8. С. 1521.
- 9 Sharma V. K., Baiker A. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75, No. 12. P. 5596.
- 10 Sharma V. K., Baiker A. // Synth. Metals. 1985. Vol. 11, No. 1. P. 1.
- 11 Слинкин А. А., Кучеров А. В., Юффа А. Я., Стахеев А. Ю., Федоровская Э. А. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28, № 5. С. 1261.
- 12 Юликов М. М., Аборнев И. С., Мартынов О. Н., Юданов В. Ф., Исупов В. П., Чупахина Л. Э., Тарасов К. А., Митрофанова Р. П. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, Вып. 5. С. 776.
- 13 Мишаков И. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Пахомов Н. А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 4. С. 598.
- 14 Володин А. М., Соболев В. И., Жидомиров Г. М. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 6. С. 844.
- 15 Таблицы физических величин: спр. / под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. С. 525.