

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.26; 548.7

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Fe-MgO КАТАЛИЗАТОРА
В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗНОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ****А. А. Новакова, Ю. В. Ильина, Е. И. Степанов, Э. Г. Раков^{*)}, Н. Н. Юферев^{*)}***(кафедра физики твердого тела)*

E-mail: novakova@nm.ru

Исследование структурных превращений катализатора Fe-MgO в ходе пиролизного синтеза углеродных наноматериалов было проведено методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции. Были выявлены инертные (твердый раствор на основе MgO) и активные, очень мелкие частицы катализатора ($MgFe_2O_4$), которые задействованы в процессе образования углеродных нановолокон. С помощью измерения температурной зависимости мёссбауэровских спектров катализатора, снятых в области температур 80–300 К, был определен средний размер этих активных к образованию углеродных нанопродуктов частиц катализатора.

Введение

Наиболее распространенными методами получения углеродных нанотрубок и нановолокон являются возгонка графита с последующей десублимацией и пиролиз углеводородов. Пиролиз не требует столь высоких температур, которые необходимы для возгонки графита, не связан с большими затратами энергии, может быть реализован в обычных химических аппаратах при использовании дешевого углеводородного сырья. Низкие температуры синтеза определяют относительно малое количество примесей других форм углерода: при получении нановолокон оно может быть снижено до 1–3% (при дуговом синтезе оно составляет 50–60%) [1].

В том и другом синтезе углеродные наноматериалы образуются в присутствии катализатора, в качестве которого используются Fe, Co, Ni или их сплавы между собой и с другими металлами [2].

Специфика катализаторов, предназначенных для получения нановолокон и особенно углеродных нанотрубок, состоит в том, что помимо их химического состава важную роль играет размер частиц металла. Этот размер трудно задавать заранее, и лишь изменением метода или условий синтеза удается из частиц катализаторов одинакового состава получить наиболее активные. Структурное состояние и химический состав компонентов катализатора в ходе пиролиза может меняться.

Целью настоящей работы было исследование структурных превращений катализатора Fe-MgO в ходе пиролиза метана с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Методика эксперимента

Для получения катализатора были использованы растворы $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с ли-

монной кислотой, который затем был прогрет при температуре 600°C в течение 15 мин. Соотношение между Fe и Mg составляло в массовых процентах 20 и 80 соответственно. Полученный таким образом катализатор помещался в лодочке, подвешенной к весам, в реактор пиролизного синтеза.

Пиролизный синтез проводился в непрерывно действующем реакторе для гравиметрических измерений каталитическим пиролизом метана при температуре 900°C. Для того чтобы проследить за структурными превращениями, которые произошли в катализаторе в процессе синтеза, в качестве первого образца был выбран исходный катализатор, а в качестве второго образца — катализатор, использованный в процессе пиролизного синтеза с образовавшимся на нем углеродным наноматериалом. Третьим образцом был отмытый от катализатора соляной кислотой углеродный нанопродукт.

Структурный анализ образцов проводился методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/Max с использованием $Cu-K\alpha$ излучения и графитового монохроматора. Оценка размера наночастиц проводилась по уширению разрешенных структурных максимумов методом Шеррера.

Мёссбауэровская диагностика продуктов синтеза проводилась на мёссбауэровском спектрометре электродинамического типа «Мёссбауэровская лаборатория». Мёссбауэровские спектры снимались в геометрии поглощения при 300 и 80 К. В качестве источника γ -излучения служил изотоп Co^{57} (Rh) с активностью 50 мКи. Моделирование экспериментальных спектров осуществлялось с использованием программы обработки мёссбауэровских спектров UnivemMS.

^{*)} Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* представлена дифракционная картина от образца чистого катализатора. На ней присутствуют структурные максимумы, отвечающие оксиду магния MgO, а также слабые, сильно уширенные пики, которые соответствуют магнезиоферриту $MgFe_2O_4$. Размер кристаллитов MgO, определенный по полуширине дифракционных максимумов методом Шеррера составил порядка 100 Å. Частицы $MgFe_2O_4$ имеют соответственно гораздо меньшие размеры, точно оценить которые с помощью рентгенодифракционного анализа не представляется возможным, так как рефлексы отражений более высоких порядков имеют очень низкую интенсивность. Положения максимумов MgO, рассчитанные с помощью специальной программы, показали, что они сдвинуты в среднем на 0.1° , относительно табличных значений, т.е. параметр решетки MgO в исследуемом образце, увеличился на 0.015 \AA по сравнению с чистым оксидом Mg. Это свидетельствует о том, что в решетке MgO растворено некоторое количество Fe.

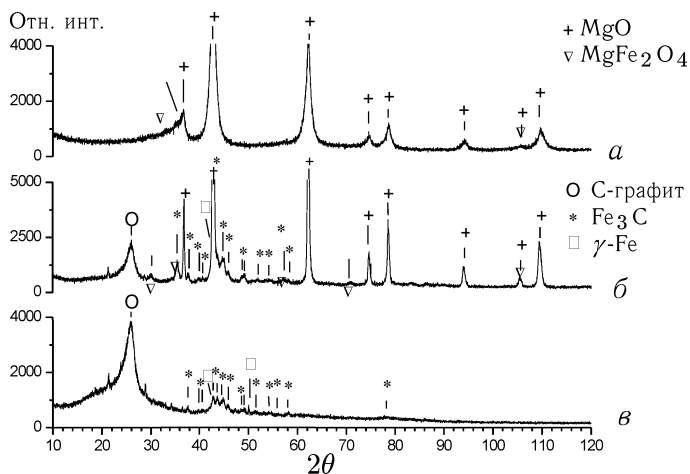


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: *a* — исходный катализатор, *б* — катализатор с образовавшимся на нем углеродным нанопродуктом, *в* — отмытый углеродный нанопродукт

Более подробную информацию о микроструктуре исследуемого материала позволил получить метод мёссбауэровской спектроскопии. Так как этот метод чувствителен только к железосодержащим соединениям, то мы не можем увидеть на спектрах компоненту, соответствующую чистому оксиду магния. Математическое моделирование мёссбауэровского спектра образца исходного катализатора представлено на рис. 2, *a*. В этом спектре можно выделить хорошо разрешенный дублет с параметрами, характерными для наночастиц магнезиоферрита $MgFe_2O_4$. Ширина дублетной компоненты ($\Gamma = 0.64 \text{ мм/с}$) позволяет сделать заключение о том, что катализатор находится в суперпарамагнитном состоянии.

Для того чтобы определить размер частиц магнезиоферрита, мы проследили за температурной зависимостью мёссбауэровских спектров. В форме

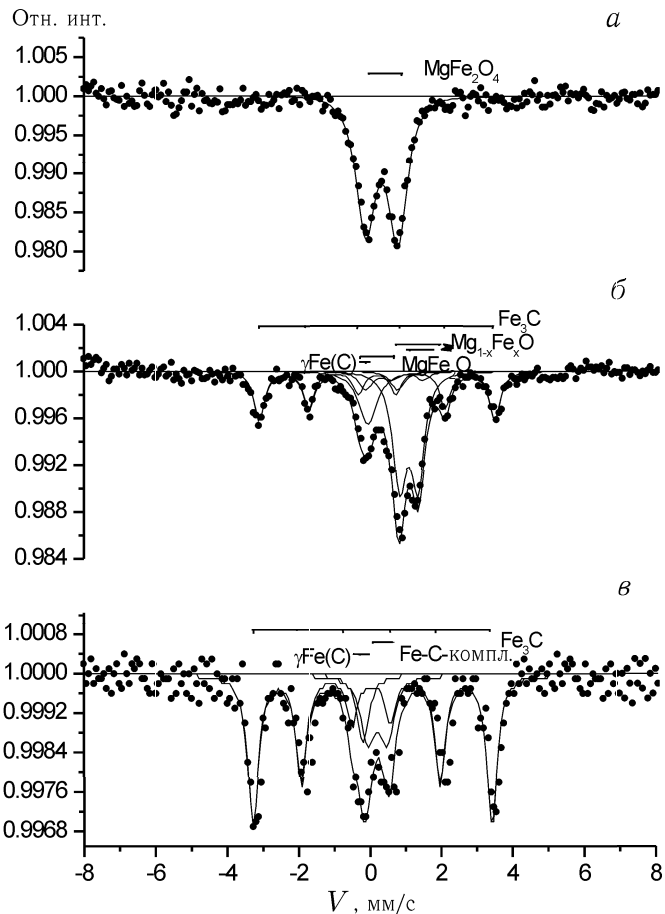


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры образцов: *a* — исходный катализатор, *б* — катализатор с образовавшимся на нем углеродным нанопродуктом, *в* — отмытый углеродный нанопродукт

спектра, снятого при азотной температуре (80 К), не выявлено изменений по сравнению с предыдущим, полученным при комнатной температуре (300 К), кроме небольшого температурного сдвига и увеличения интенсивности спектра (рис. 3). Это свидетельствует о том, что оксидные частицы катализатора размером $\sim 10 \text{ нм}$ находятся в высокодисперсном состоянии [3].

На рис. 1, *б* показана дифрактограмма образца катализатора, использованного в пиролизном синтезе. Она содержит структурные максимумы принадлежащие MgO, магнезиоферриту $MgFe_2O_4$, образовавшемуся карбиду железа Fe_3C , γ -Fe и графиту. Как и в случае чистого катализатора, структурные максимумы оксида магния сдвинуты относительно своего табличного значения и параметр решетки увеличен по сравнению с исходным катализатором на 0.01 \AA , что говорит об увеличении концентрации железа в решетке MgO. Чтобы яснее представить картину структурных и химических превращений в катализаторе, на рис. 2, *б*, представлен мёссбауэровский спектр этого же образца. Подробный математический анализ позволил разрешить в нем магнитно-расщепленный шестикомпонентный подспектр с параметрами, характерными для карбида железа (эффективное поле $H = 205 \text{ кЭ}$, квадр-

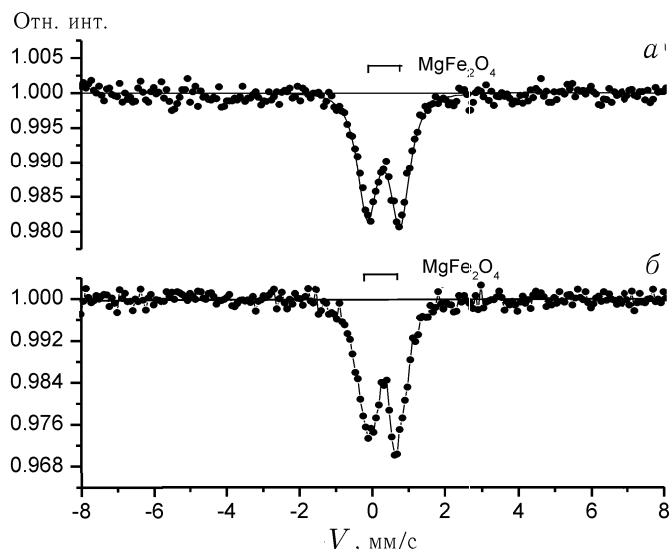


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр образца исходного катализатора: а — снятый при комнатной температуре (300 К), б — при температуре азота (80 К)

польное расщепление $\Delta Q = 0.01$ мм/с, изомерный сдвиг $\delta = 0.11$ мм/с). Эта компонента мёссбауэровского спектра составляет около 30% от всей площади спектра. Из спектра также выделен слабоинтенсивный дублет ($\Delta Q = 0.9$ мм/с, $\delta = 0.32$ мм/с), который соответствует магнезиоферриту и отвечает за остатки исходного катализатора. Он составляет в спектре приблизительно 7% от общей площади. Это существенное уменьшение площади дублета по сравнению со спектром исходного катализатора позволяет говорить о том, что в процессе синтеза магнезиоферрит претерпевает сложные структурные и химические превращения и участвует в процессе образования как Fe_3C , так и углеродных нанотрубок и нановолокон.

В рассматриваемом спектре присутствуют два дублетных подспектра, анализ которых позволяет отнести их к двум неэквивалентным положениям ионов двухвалентного железа в твердом растворе $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$. С помощью соотношения интенсивностей двух дублетов в мёссбауэровском спектре можно определить количество железа, вошедшего в решетку MgO , оно составляет 0.15 атомного процента [4]. Центральный немагнитный синглет ($\delta = -0.07$) относится к фазе $\gamma\text{-Fe}(\text{C})$. Его изомерный сдвиг смещен относительно изомерного сдвига чистого железа ($\delta = -0.05$) влево, что характерно для концентрации углерода в образце порядка 1.5% [5].

На рентгendifракционной картине продукта синтеза присутствуют широкий асимметричный пик, соответствующий аморфному углероду и углеродным нитевидным образованиям [6], множество пиков карбида железа Fe_3C и несколько слабых максимумов, отвечающих фазе $\gamma\text{-Fe}$ (рис. 1, в).

На рис. 2, в представлен мёссбауэровский спектр образца продукта синтеза, очищенного от катализатора. Так как содержание железа в этом образце крайне незначительно, математическая обработка спектра представляла собой сложную задачу. В ре-

зультате в мёссбауэровском спектре было выделено три подспектра. Первая и самая интенсивная компонента в спектре относится к карбиду железа Fe_3C (около 77%). Эта же компонента присутствует и на рентгendifракционной картине (рис. 1, в). Слабый немагнитный синглет имеет параметры, характерные для $\gamma\text{-Fe}$, а дублетную компоненту с параметрами ($\Delta Q = 0.55$ мм/с, $\delta = 0.2$ мм/с) можно отнести к железомагнийграфитовому комплексу. Аналогичный комплекс был выявлен нами при исследовании железоникелевого катализатора для получения нанотрубок в электродуговом синтезе [7]. Разница между этими двумя соединениями выражается в изменении параметра изомерного сдвига при переходе от Ni к Mg.

Выводы

Исследование структурных превращений с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии и рентгendifракционного анализа показало, что исходный катализатор представляет собой высокодисперсную смесь двух соединений: MgO и ультрадисперсного MgFe_2O_4 . После проведения пиролизного синтеза при температуре 900°C катализатор с образовавшимся на нем углеродным нанопродуктом представляет сложную смесь соединений. В процессе синтеза помимо образования углеродных нановолокон происходит большое количество химических превращений в катализаторе (внедрение в решетку MgO ионов Fe, образование карбидов Fe_3C , $\gamma\text{-Fe}$, а также железоуглеродного соединения, которое мы определили как железомагнийграфитовый комплекс [7–8]).

Были выявлены инертные (твердый раствор на основе MgO) и активные, очень мелкие частицы катализатора (MgFe_2O_4), которые задействованы в процессе образования углеродных нановолокон, а также определен средний размер этих активных частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 04-02-17417).

Литература

1. Раков Э.Г. // Химическая технология. 2003. № 10. С. 2.
2. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М. Фуллерены — основа материалов будущего. Киев, 2001.
3. Morup S., Tronc E. // Phys. Rev. Lett. 1994. N 72. P. 3278.
4. Ария С.М., Бобрышева Н.П., Брач Б.Я., Смирнова Г.С. // ФТТ. 1971. 13. С. 213.
5. Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М., 1982.
6. Zhao X., Ando Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. 37. P. 4846.
7. Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Ильина Ю.В. и др. // ISJAE. 2004. N 3(11). P. 37.
8. Kiseleva T. Yu., Novakova A.A., Tarasov B.P., Muradyan V.E. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. 2004. N 1. P. 153.