

УДК 620.22(082):629.78:546.74

DOI: 10.15372/KhUR20160108

Разработка способа допирования углеродных наноматериалов азотом

О. Ю. ПОДЪЯЧЕВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}, Р. А. БУЯНОВ¹¹Институт катализа Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: pod@catalysis.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

(Поступила 10.12.15)

Аннотация

На основе механизма карбидного цикла синтеза углеродных наноматериалов разработан способ получения углеродных нановолокон, допированных азотом, с содержанием азота до 8 мас. %. В рамках данного механизма активная дисперсная никелевая частица представляет собой полифункциональную наноразмерную систему, которая выступает в роли физико-химического робота и управляет процессом синтеза.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, допирование азотом, карбидный цикл

ВВЕДЕНИЕ

Изучение механизмов и закономерностей процессов, происходящих в наноразмерном мире, и разработка на этой основе новых технологий и материалов стали сегодня перспективным направлением в науке. Успешно развиваются работы по синтезу новых углеродных наноразмерных материалов (УНМ) в виде нитей, волокон, трубок и других форм с различными морфологическими и кристаллографическими характеристиками. Раскрыт механизм многостадийного процесса их каталитического синтеза [1, 2], получивший название “механизм карбидного цикла” (МКЦ). В настоящее время интенсивно развивается новое научное направление по получению УНМ, допированных азотом (N-УНМ) [3]. При синтезе N-УНМ используются методы и подходы, основанные на прямом формировании материала из азотсодержащего углеродного предшественника либо на температурной об-

работке недопированных УНМ в атмосфере азотсодержащих соединений. При этом выделяют как низкотемпературные (каталитические), так и высокотемпературные (физические) методы синтеза. Каталитический синтез N-УНМ на металлах подгруппы железа (Fe, Co, Ni) относится к прямым методам синтеза, осуществляется при умеренных температурах, приводит к селективному образованию целевого продукта и поэтому наиболее привлекателен по сравнению с физическими методами, такими как лазерная абляция, синтез в электрической дуге или магнетронное распыление. При разработке методов получения N-УНМ и исследовании их свойств основное внимание уделяется углеродным нанотрубкам, допированным азотом. Вместе с тем в углеродных нановолокнах (УНВ), в отличие от углеродных нанотрубок, на внешнюю поверхность волокна выходят множественные края графитовых плоскостей, что повышает реакционную способность внешней

поверхности при взаимодействии с нанесенными активными компонентами и делает УНВ особенно привлекательными для использования, например, в катализе [4–10].

Цель работы состояла в разработке оптимального каталитического способа получения УНВ, допированных азотом (N-УНВ). В предлагаемой статье впервые на базе знаний МКЦ предлагается механизм реакции азотирования структуры УНВ.

СТАДИИ МЕХАНИЗМА КАРБИДНОГО ЦИКЛА ПРИ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Механизм карбидного цикла представляет собой совокупность химических и физических стадий процесса образования УНМ на дисперсных частицах переходных металлов подгруппы железа. В наших работах дисперсные каталитические частицы никеля рассматриваются как полифункциональные наноразмерные структуры – нанороботы, синтезирующие УНМ по принципу атомно-молекулярной сборки [2].

Стадия химическая

На этой стадии происходит разложение углеводорода в диапазоне температур 700–1100 К на наиболее каталитически активных “лобовых” гранях частицы никеля. Разложение углеводородов протекает через образование неустойчивых поверхностных карбидоподобных соединений, их последующий распад и образование атомарного углерода в приповерхностном слое лобовой стороны металлической частицы.

Стадия физическая

На этой стадии атомарный углерод начинает растворяться в объеме металлической частицы с образованием пересыщенного раствора углерода в объеме каталитической частицы до тех пор, пока химические потенциалы углерода в объеме металла и в атомном состоянии до его растворения не станут одинаковыми. При достижении критического пересыщения на тыльной стороне металлической частицы образуется зародыш фазы УНМ,

на который из пересыщенного раствора углерода наращивается углерод. Между лобовой и тыльной сторонами металлической частицы возникает значительный градиент химического потенциала и концентрации углерода, который обеспечивает диффузионный транспорт углерода через объем наночастицы металлического катализатора к растущей фазе УНМ.

Более детально МКЦ изложен в обзоре [2].

ВЫБОР МЕТОДА ДОПИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН АЗОТОМ

Цель работы состояла в том, чтобы найти метод допирования УНМ, позволяющий получать материал с максимально возможным содержанием азота. Исходя из опыта наших предыдущих исследований, результативность такого процесса должна зависеть как от структуры допируемого УНМ, так и от способа его допирования. С этой точки зрения были выбраны УНВ, которые благодаря коаксиально-конической или стопчатой упаковке графитовых слоев обладают более активной поверхностью для взаимодействия с азотсодержащими соединениями по сравнению с углеродными нанотрубками, имеющими коаксиально-цилиндрическую упаковку слоев. Первоначально в качестве способа азотирования апробировали известный в промышленности метод нитрирования сталей и сплавов, который проводится в струе аммиака при температуре 760–830 К. В таких условиях аммиак подвергается диссоциации с выделением азота и водорода, и на поверхности металлического изделия образуется слой толщиной до 0.7 мм в виде неустойчивых при таких температурах нитридов.

Исследовано воздействие аммиака при 823 К на образцах УНВ, содержащих исходный катализатор (65 % Ni, 25 % Cu, 10 % Al_2O_3), в определенной степени моделирующий азотируемый металл. В таких условиях неустойчивые нитриды металлов служат донорами атомарного азота, имеющего повышенную реакционную способность. Предполагалось, что нитриды будут исполнять роль катализатора азотирования структуры УНВ по типу стадийного механизма передачи атомов азота [11–13]. Однако обнаружено, что в таких условиях азот встраивается в структу-

ру УНВ лишь в следовых количествах (до 0.08 мас. %) и расположен, по-видимому, только на краях графитовых плоскостей, выходящих на поверхность УНВ. Таким образом, углеродные атомы в сформированной графитовой структуре УНВ не активны и с атомами азота не взаимодействуют. Вследствие этого при достижении равенства химических потенциалов атомарного азота в газовой фазе и азота, растворенного в частице никеля, устанавливается соответствующая концентрация азота, растворенного в катализаторе, и его дальнейшая диффузия в углеродную структуру УНВ не происходит.

Из представлений о стадиях МКЦ следует, что в процессе синтеза УНВ максимальной реакционной способностью углерод обладает на стадии его выделения в атомарном состоянии из пересыщенного раствора в частице никеля и встраивания в структуру УНВ на ее тыльной стороне. В свою очередь, мы предположили, что азотирование структуры УНВ может происходить в процессе ее роста путем эпитаксильного встраивания в нее активных атомов азота по каталитическому стадийному механизму их передачи. В соответствии с этим проведены эксперименты по одновременному разложению этилена и аммиака на катализаторе 65 % Ni, 25 % Cu, 10 % Al_2O_3 при 823 К. Исследование аналитическим методом и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что в материалах в зависимости от соотношения $\text{C}_2\text{H}_4/\text{NH}_3$ содержание азота в N-УНВ изменяется от 1 до 8 мас. % [14, 15]. Растворение атомов азота в объеме частицы катализатора состава 65 % Ni, 25 % Cu, 10 % Al_2O_3 при разложении этилен-аммиачной смеси подтверждается методом РФА *in situ* [16–20]. Наблюдается корреляция между величиной, на которую возрастает параметр решетки металлического катализатора в ходе реакции, и количеством азота в N-УНВ. За 900 с реакции параметр решетки максимально увеличивается на 0.014 Å при разложении этилена (0 % N-УНВ), смеси 75 % $\text{C}_2\text{H}_4/25$ % NH_3 – на 0.021 Å (0.9 % N-УНВ), смеси 50 % $\text{C}_2\text{H}_4/50$ % NH_3 – на 0.025 Å (2.5 % N-УНВ).

Анализ полученных результатов и известный МКЦ позволяют описать последовательность стадий формирования N-УНВ. При разложении этилен-аммиачной смеси на метал-

лическом катализаторе аммиак, как и этилен, разлагается. Часть атомарного азота успевает раствориться в объеме частицы никеля (процесс азотирования) раньше, чем recombinировать в неактивные молекулы N_2 . Высокий химический потенциал атомарного азота в условиях азотирования приводит к формированию пересыщенного раствора азота в объеме частицы. Как и в случае раствора углерода, пересыщение будет расти до того момента, когда будет достигнут предел устойчивости системы смешанного раствора углерода и азота в объеме частицы никеля [21]. Далее происходит выделение углерода и система переходит в новое диссипативное состояние процесса синтеза N-УНВ. При выделении атомов углерода из их пересыщенного раствора на тыльной стороне частицы никеля одномоментно образуется зародыш фазы УНВ, на который эпитаксильно встраиваются активные атомы азота из пересыщенного раствора в металле. В этом новом состоянии системы устанавливаются градиенты химических потенциалов, инициирующих диффузионные потоки атомов углерода и азота от лобовой к тыльной стороне частицы никеля. Эпитаксильное встраивание атомов азота в структуру УНВ, естественно, способствует формированию дефектной структуры N-УНВ. Действительно, с помощью метода рамановской спектроскопии показано увеличение степени разупорядочения структуры с повышением концентрации азота в материале [22].

Рассмотрим возможность применения этой методики для модифицирования УНМ другими гетероатомами в зависимости от их способности участвовать в многостадийном синтезе по МКЦ. Следует отметить, что для этих целей можно выбрать известные в природе три элемента, не считая водород, с наименьшими радиусами атомов (С – 0.077 нм, N – 0.078 нм и О – 0.070 нм). Для сравнения, некоторые атомы металлов, обычно используемых в качестве катализаторов для синтеза УНВ, имеют следующие радиусы, нм: Ni 0.124, Fe 0.126, Cu 0.128. Из этого следует, что только атомы С и N образуют в массе металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) твердые растворы внедрения и легко перемещаются в решетке этих металлов, переходя из одного междоузлия в другое без обмена мес-

тами. Это обеспечивает высокую растворимость и скорость диффузии углерода и азота в металлах подгруппы железа [23, 24]. Важно отметить, что уникальность азота в синтезе N-УНВ заключается в том, что благодаря близости атомных размеров с углеродом, азот способен эпитаксильно встраиваться в графитоподобную решетку УНМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена дисперсная частица никеля в роли наноробота, обладающего рядом функций для управления многостадийными процессами синтеза, как УНВ, так и N-УНВ.

На основании обобщения ранних публикаций авторов и известного механизма карбидного цикла синтеза УНМ предложен способ одновременной активации углерода и азота для получения N-УНВ, который позволяет синтезировать материал с содержанием азота до 8 мас. %. Показано, что азот эпитаксильно встраивается в структуру УНВ в процессе ее образования из атомов углерода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Буянов Р. А., Чесноков В. В. // Катализ в пром-сти. 2000. №2. С. 3.
- 2 Буянов Р. А., Пармон В. Н. // Рос. нанотехнологии. 2015. Т. 10, № 3–4. С. 35.
- 3 G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti I, S. Mentus // Progr. Mater. Sci. 2015. Vol. 69. P. 61–182.
- 4 Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R. // Catal. Today. 2015. Vol. 249. P. 12–22.
- 5 Ayusheev A. B., Taran O. P., Seryak I. A., Podyacheva O. Yu., Descorme C., Besson M., Kibis L. S., Boronin A. I., Romanenko A. I., Ismagilov Z. R., Parmon V. N. // Appl. Catal. B. 2014. Vol. 146. P. 177–185.
- 6 Podyacheva O. Yu., Stadnichenko A. N., Yashnik S. A., Stonkus O. A., Slavinskaya E. M., Boronin A. I., Puzynin A. V., Ismagilov Z. R. // Chin. J. Catal. 2014. Vol. 35. P. 960–969.
- 7 Stonkus O. A., Kibis L. S., Podyacheva O. Yu., Slavinskaya E. M., Zaikovskii V. I., Hassan A. H., Hampel S., Leonhardt A., Ismagilov Z. R., Noskov A. S., Boronin A. I. // Chem. Cat. Chem. 2014. Vol. 6. P. 2115–2128.
- 8 Jia L., Bulushev D. A., Podyacheva O. Yu., Boronin A. I., Kibis L. S., Gerasimov E. Yu., Beloshapkin S., Seryak I. A., Ismagilov Z. R., Ross J. R. H. // J. Catal. 2013. Vol. 307. P. 94–102.
- 9 Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R., Boronin A. I., Kibis L. S., Slavinskaya E. M., Noskov A. S., Shikina N. V., Ushakov V. A., Ischenko A. V. // Catal. Today. 2012. Vol. 186. P. 42–47.
- 10 Eremenko N. K., Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R., Obraztsova I. I., Eremenko A. N., Kibis L. S., Svintsitskiy D. A. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2015. No. 17. P. 101–103.
- 11 Буянов Р. А., Молчанов В. В. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315, № 1. С. 124.
- 12 Chesnokov V. V., Podyacheva O. Yu., Shmakov A. N., Kibis L. S., Boronin A. I., Ismagilov Z. R. // Chinese J. Catal. 2016. No. 37. P. 169–176.
- 13 Chesnokov V. V., Chichkan A. S., Luchihina V. S., Paukshtis E. A., Parmon V. N., Mansurov Z. A., Ismagilov Z. R. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2015. No. 17. P. 95–100.
- 14 Shalagina A. E., Ismagilov Z. R., Podyacheva O. Yu., Kvon R. I., Ushakov V. A. // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 1808–1820.
- 15 Исмагилов З. Р., Шалагина А. Е., Подъячева О. Ю., Барнаков Ч. Н., Козлов А. П., Квон Р. И., Исмагилов И. З., Керженцев М. А. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 4. С. 621–628.
- 16 Podyacheva O. Yu., Shmakov A. N., Ismagilov Z. R. // Carbon. 2013. Vol. 52. P. 486–492.
- 17 Шмаков А. Н., Подъячева О. Ю. // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55, № 4. С. 826–834.
- 18 Podyacheva O. Yu., Shmakov A. N., Boronin A. I., Kibis L. S., Koscheev S. V., Gerasimov E. Yu., Ismagilov Z. R. // J. Energy Chem. 2013. Vol. 22. P. 270–278.
- 19 Подъячева О. Ю., Шмаков А. Н., Исмагилов З. Р., Пармон В. Н. // ДАН. 2011. Т. 439, № 1. С. 72–75.
- 20 Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Ushakov V. A., Shmakov A. N., Tsybulya S. V., Kriventsov V. V., Ischenko A. V. // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 2792–2801.
- 21 Буянов Р. А. // Химия уст. разв. 2000. Т. 8, № 3. С. 347.
- 22 Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Podyacheva O. Yu., Ischenko A. V., Kibis L. S., Boronin A. I., Chesalov Yu. A., Kochubey D. I., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Buryakov T. I., Tkachev E. N. // Carbon. 2009. Vol. 47. P. 1922–1929.
- 23 Зайт В. // Диффузия в металлах. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 378 с.
- 24 Фаст Дж. Д. Взаимодействие металлов с газами. М.: Металлургия, 1975. 351 с.