

УДК 541.1.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. В. ФЕДОСЕЕВ, С. П. ВНУКОВ

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ САЖИ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 9 X 1972)

Образование пироуглерода на поверхности сажи при термическом разложении метана можно рассматривать как процесс химической кристаллизации из газовой фазы на затравочных кристаллах. Действительно, известно, что при росте углерода из метана поверхности сажевых частиц ограничены базисными плоскостями графита ⁽¹⁾. Если принять, что образование критических зародышей лимитирует весь процесс кристаллизации, то можно ожидать, что основные кинетические закономерности роста пироуглерода должны следовать из теории кристаллизации ⁽²⁾. Такой подход к образованию углерода при химических реакциях удобен тем, что он может быть применен к образованию и графита, и алмаза из газовой фазы ⁽³⁾.

Процессы гетерогенной кристаллизации во многом определяются доставкой атомов к растущему зародышу новой фазы. Соединение практически в одном элементарном цикле акта химической реакции и процессов поверхностной диффузии позволяет говорить о физико-химическом синтезе. При кристаллизации из газовой фазы рост поверхностей низких индексов контролируется двумерным зарождением монослоев ⁽²⁾. Рассмотрим двумерный критический зародыш, приняв, что частотой их возникновения определяется скорость синтеза, тогда как другие процессы, как, например, установление равновесия между адсорбированным слоем и окружающей средой, не являются самыми медленными.

Скорость гетерогенного зародышеобразования может быть представлена на основе теории Фольмера — Беккера — Деринга — Зельдовича как ⁽²⁾:

$$J = Z\omega n^*, \quad (1)$$

где Z — неравновесный фактор, ω — частота, с которой отдельные атомы присоединяются к критическому зародышу,

$$n^* = n_s \exp(-\Delta g / kT),$$

где n_s — плотность адсорбированных молекул, Δg — работа образования критического зародыша. Величина n_s связана со степенью заполнения поверхности $n_s = n_0 \theta_1$, где n_0 — плотность адсорбированных молекул, образующих монослой.

В случае использования изотермы адсорбции типа изотермы Лэнгмюра

$$\theta_1 = p_1 / (b_1 + p_1).$$

Здесь p_1 — давление реагирующего газа, b_1 — коэффициент адсорбции, $b_1 = b_{10} \exp(-q / kT)$, b_{10} — константа, слабо зависящая от температуры, q — теплота адсорбции.

Ограничившись рассмотрением энергетически однородной поверхности, получим для скорости зародышеобразования

$$J = C_1 \frac{p_1^2}{(1 + p_1/b_1)^2} \exp\left(\frac{2q - g_1 - \Delta g}{kT}\right), \quad (2)$$

где

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{3}\pi} \left(\ln \frac{p_1}{p_{11}} \right)^{1/2} n_0^2 a \bar{\omega} h \frac{\alpha_0^2}{m}.$$

Здесь p_{11} — равновесное давление газа, a — длина диффузионного скачка, $\bar{\omega}$ — эйнштейновская частота, h — характерная длина элементарной ячейки твердой фазы (h^3 — объем, приходящийся на один атом), α_0 — коэффициент аккомодации, m — масса молекулы, g_1 — энергия активации поверхностной диффузии.

Введем кажущуюся энергию активации процесса E , равную

$$E = -2q + g_1 + \Delta g.$$

Тогда получим для скорости образования новой фазы

$$v = k \frac{p_1^2}{(1 + p_1/b_1)^2} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right). \quad (3)$$

Это выражение справедливо в случае, когда продукты реакции быстро десорбируются в газовую среду и не оказывают тормозящего действия. В случае бинарной газовой смеси, например метана и водорода, легко получить вместо (3):

$$v = k \frac{p_1^2}{(1 + p_1/b_1 + p_2/b_2)^2} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (4)$$

где p_2 — парциальное давление водорода.

Из выражения (4) следует, что при постоянстве температуры и парциального давления метана должна выполняться зависимость

$$\sqrt{v_0/v} = 1 + a_1 p_2, \quad (5)$$

v_0 — скорость роста при нулевом давлении водорода, a_1 — постоянная при данной температуре. Если же давление водорода поддерживается постоянным, то $v^{-1/2} \sim p_1^{-1}$.

Работа образования плоского критического зародыша обратно пропорциональна пересыщению, поэтому величина кажущейся энергии активации должна увеличиваться при разбавлении метана водородом, т. е. при уменьшении пересыщения.

Сделанные выводы были экспериментально проверены при наращивании углерода из метана на поверхности графитированной сажи. Основной частью установки являлся горизонтальный кварцевый реактор длиной 600 мм и диаметром 60 мм, который нагревался с помощью печи сопротивления. В реактор помещалась кварцевая чашечка с навеской сажи. Температура контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термпары, спай которой помещался в кварцевый чехол и крепился на чашечке с заправкой. Метан очищался многократным замораживанием при температуре жидкого азота и скачиванием неконденсирующегося остатка. Давление в системе регистрировалось ртутным манометром с помощью катетометра КМ-6.¹

Перед опытом реактор эвакуировался до давления 10^{-4} тор. Предварительно на саже осаждалось такое количество углерода, чтобы все частицы были покрыты слоем в 3–5 атомных слоев. Без этой операции трудно получить воспроизводимые результаты. После опыта проводилось взвешивание чашечки с навеской. Различие между количеством высадившегося углерода, рассчитанным по изменению давления в системе, и весовым значением не превышало 3–5% от веса вновь образовавшейся фазы.

В первой серии опытов давление метана было постоянным и равным 10 тор, а давление водорода менялось во время опыта. Навеска сажи подбиралась таким образом, чтобы исключить торможение реакции вследствие внешней диффузии.

На рис. 1 приведена полученная зависимость скорости образования пироуглерода от парциального давления водорода при 900° С. Как видно, экспериментальные значения хорошо укладываются на прямую, следующую из формулы (5). Аналогичные зависимости получены для температур 850, 950, 1000, 1020°.

Во второй серии опытов давление метана и водорода было переменным. В уже нагретый до температуры опыта реактор вводилась заранее приготовленная смесь метана и водорода. На рис. 2 показана зависимость скорости роста от давления метана при постоянном парциальном давлении водорода, равном 12 тор, и температуре 1000°. При других температурах полу-

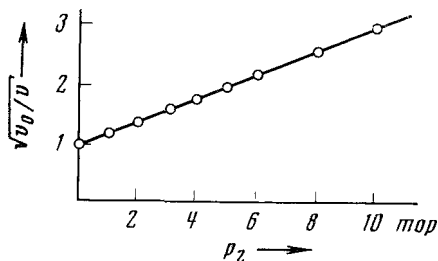


Рис. 1

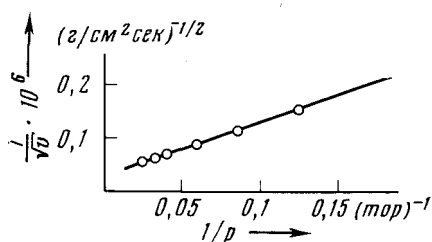


Рис. 2

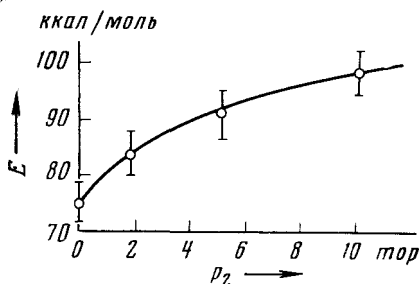


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость относительной скорости роста углерода от парциального давления водорода при постоянном давлении метана

Рис. 2. Зависимость удельной скорости роста углерода от давления метана в смеси метан — водород при постоянном давлении водорода

Рис. 3. Зависимость кажущейся энергии активации от давления водорода при постоянном давлении метана

чены аналогичные закономерности, т. е. $v^{-1/2}$ есть прямая в зависимости от обратного давления метана. При больших значениях давления метана наблюдаются отклонения от указанной закономерности, причем чем меньше давление водорода, тем при меньшем давлении метана наблюдается отклонение. Очевидно, это связано с большими степенями заполнения поверхности метаном, когда предложенный механизм нуклеации уже несправедлив. Действительно, по принятому выше механизму адсорбированные молекулы метана (или радикалы, образующиеся при его разложении (')) доставляются к критическому зародышу благодаря поверхностной диффузии, тогда как при больших давлениях метана возможно прямое присоединение углерода к критическому зародышу. Тогда скорость роста будет пропорциональна не квадрату степени заполнения поверхности, как следует из формулы (1), а подчиняться зависимости

$$v \sim \theta_1 p_1 = \frac{p_1^2}{1 + p_1/b_1 + p_2/b_2}. \quad (6)$$

Реакция разложения метана прямым ударом рассматривалась в работах Теснера и сотрудников (5, 6). В работе (6) было обнаружено, что влияние водорода на скорость разложения метана тем слабее, чем выше давление метана. Нетрудно убедиться, что это следует также из формулы (6).

По полученным данным по скорости разложения метана были построены зависимости в координатах Аррениуса и вычислены кажущиеся энергии активации. Как видно из рис. 3, по мере разбавления метана водородом

дом кажущаяся энергия активации увеличивается от 76 ккал/моль для чистого метана (давление 10 тор) до 98 ккал/моль для давления водорода 10 тор при том же парциальном давлении метана. Величина 76 ккал/моль хорошо согласуется с определенной в работе ⁽⁶⁾ энергией активации разложения метана, равной 78 ккал/моль, рассчитанной путем экстраполяции к нулевому давлению метана.

Хотя везде выше говорилось о разложении метана, нельзя исключать разложения на поверхности сажи других соединений, образующихся из метана в газовой фазе. Если навеску сажи взять меньше некоторой критической, то начинает протекать реакция в объеме и стенка реактора покрывается пироуглеродом. В этом случае, разумеется, нет соответствия между высадившимся углеродом на саже и рассчитанным по изменению давления. Однако при навесках, больших чем критическая, весь углерод выделяется только на саже и стенка реактора остается совершенно чистой. Это явление, вероятно, можно объяснить следующим образом. Гетерогенная реакция разложения метана идет на всех поверхностях. Так, в работе ⁽⁶⁾ показано, что при низких давлениях метана (ниже 20 тор) скорости роста пироуглерода на саже и на кварцевом волокне не отличаются. Нами не было отмечено существенного различия в скорости роста пироуглерода (не алмаза!) на алмазных порошках и саже. Однако при развитой поверхности затравки основная часть углерода высаживается на ней. В наших опытах общая поверхность затравочной сажи превышала поверхность реактора в несколько десятков раз. В то же время в объеме протекает гомогенная реакция разложения метана, например по механизму, предложенному в работе ⁽⁷⁾, с образованием промежуточных соединений и радикалов. Для них поверхность сажи является стоком. Если эта поверхность мала, то происходит накопление промежуточных продуктов выше некоторой критической концентрации, и тогда развивается быстрая реакция в объеме. Таким образом, период индукции реакции гомогенного разложения метана можно регулировать с помощью сажи с той или иной общей поверхностью. Однако эта поверхность должна быть достаточно доступной, поэтому толщина слоя навески не должна превышать глубину эффективного проникновения реакции. Так, при 1000° глубина эффективного проникновения реакции равна 1 мм.

Рассмотренный выше механизм образования пироуглерода находит свое подтверждение в опытах по фракционированию изотопов углерода при наращивании сажи ⁽⁸⁾. Эти результаты также могут быть объяснены с точки зрения поверхностной диффузии и теории нуклеации.

Авторы выражают благодарность за обсуждение Б. В. Дерягину, В. В. Серпинскому и Б. П. Берингу.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Химические и физические свойства углерода, Сборн. под ред. Ф. Уокера, М., 1969. ² Д. Хирс, Г. Паунд, Испарение и конденсация, М., 1966. ³ Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев и др., Физико-химический синтез алмаза из газа, Киев, 1971. ⁴ П. С. Шантарович, Б. В. Павлов, ЖФХ, 34, в. 5, 960 (1960). ⁵ П. А. Теснер, М. М. Полякова, С. С. Михеева, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. природных газов; Переработка и использование природного газа, в. 40/48, 8 (1969). ⁶ П. А. Теснер, М. М. Полякова, С. С. Михеева, ДАН, 203, № 2, 402 (1972). ⁷ В. Н. Кондратьев, Сборн. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», 1966, стр. 165. ⁸ Д. В. Федосеев, Э. М. Галимов и др., ДАН, 201, № 5, 1149 (1972).