

УДК 541.1.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. В. ФЕДОСЕЕВ, С. П. ВНУКОВ, В. П. ВАРНИН

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РОСТА ГРАФИТА
ИЗ МЕТАНА**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 7 V 1974)

Ранее (¹) было показано, что последовательное применение законов нуклеации и поверхностных явлений позволяет удовлетворительно описать рост графита из метана при низких давлениях последнего. В настоящей работе рассмотрен рост графита в результате гетерогенной химической реакции разложения метана при давлении от долей миллиметров ртутного столба до десятков атмосфер.

Основные предположения теории следующие: однородная поверхность, адсорбция — не самая медленная стадия, справедливость применения изотерм адсорбции типа уравнения Лангмюра. При этом рост новой фазы должен лимитироваться скоростью образования двумерных зародышей, являющихся источниками ступеней роста, движущихся до встречи с другой аналогичной ступенью. Такой подход переводит химическую гетерогенную реакцию разложения метана в область физической химии, рассматривающей рост графита как образование зародышей новой фазы из двумерного адсорбированного газа. Тогда энергия активации и порядок реакции становятся некоторыми фиктивными величинами, зависящими от конечного и начального состояния системы, поскольку не рассматриваются промежуточные продукты и состояния.

Двумерные критические зародыши графита могут расти как из двумерного адсорбированного газа, так и в результате взаимодействия падающих на поверхность молекул с докритическим зародышем.

В предположении независимости этих двух процессов, суммарная скорость нуклеации будет равна сумме этих двух процессов:

$$v = v_1 + v_2; \quad v_1 \sim \theta_1^2, \quad v_2 \sim \theta_1 j_1, \quad (1)$$

где θ_1 — степень заполнения поверхности метаном, j_1 — поток молекул метана из газовой фазы.

В случае применимости уравнения адсорбции типа изотермы Лангмюра

$$v = k_{10} \frac{p_1^2}{(1 + p_1/b_1)^2} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + k_{20} \frac{p_1^2}{(1 + p_1/b_1)} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (2)$$

$$E_1 = -2q + g_1 + \Delta g, \quad E_2 = -q + \Delta g.$$

Здесь p_1 — давление метана, b_1 — коэффициент адсорбции метана, q — теплота адсорбции, g_1 — энергия активации поверхностной диффузии, Δg — работа образования критического зародыша.

Два следствия могут быть получены из (2). Во-первых, порядок реакции принципиально является переменным, изменяясь от второго к первому. Действительно, при $p_1/b_1 \ll 1$ $v \approx (k_1 + k_2)p_1^2$. Когда же $p_1/b_1 \gg 1$, скорость роста $v \approx k_2 b_1 p_1$. Здесь

$$k_1 = k_{10} \exp(-E_1/RT), \quad k_2 = k_{20} \exp(-E_2/RT).$$

Во-вторых, энергия активации является также переменной и зависит как от температуры, так и от парциального состава. Действительно, работа образования дискообразного критического зародыша может быть записана в виде (2)

$$\Delta g = \frac{\pi \varepsilon^2 h^2}{kT \ln(\theta_1/\theta_{1c})} \quad (3)$$

в предположении, что энергия связи подложки с зародышем равна энергии связи между слоями кристаллического вещества. Здесь ε — удельная краевая свободная энергия, не зависящая от температуры, т. е. вдали от критической температуры, h^3 — объем твердой фазы, приходящийся на один атом, θ_{1c} — степень заполнения поверхности при равновесии. Для работы образования критического зародыша из двухкомпонентной смеси (метан и водород) получим

$$\Delta g = \pi \varepsilon^2 h^2 / kT \left(\ln \frac{p_1}{p_{1c}} + \ln \frac{1 + p_{1c}/b_1 + p_{2c}/b_2}{1 + p_1/b_1 + p_2/b_2} \right). \quad (4)$$

Из (4) следует, что при определении пересыщения необходимо учитывать не только термодинамические свойства вещества (удельную энтальпию, энтропию), но и характеристику поверхности. Лишь в случае применимости изотермы адсорбции Генри и при малых степенях заполнения поверхности, пересыщение не будет зависеть от адсорбционных свойств. Именно второй член в скобках знаменателя (4) учитывает влияние поверхности на пересыщение и его вклад может быть очень значительным, особенно при общей экспоненциальной зависимости скорости нуклеации от работы образования критического зародыша. При этом следует учитывать также изменение равновесного парциального давления реагирующего газа при изменении давления и температуры. При росте графита из углеводородов разбавление системы водородом всегда приводит к уменьшению пересыщения и, следовательно, к увеличению работы образования критического зародыша, что, в свою очередь, вызывает увеличение кажущейся «энергии активации» (4). Однако влияние разбавления водородом углеводородов может по-разному сказываться на росте алмаза и графита, что зависит от характера поверхности.

Анализ приведенных выражений показывает, что в зависимости от величины констант, в них входящих, можно ожидать различного соотношения между скоростями v_1 и v_2 . Это соотношение определяет качество и структуру образующихся осадков (в том числе и нитевидных кристаллов). Легко видеть, что рост графита прямым ударом наблюдается при выполнении условия

$$1 + p_1/b_1 \gg k_1/k_2. \quad (5)$$

Чем меньше коэффициент адсорбции, тем при меньших давлениях можно ожидать протекания реакции по первому порядку. Общий вид зависимости скорости от давления реагирующего газа приведен на рис. 1.

Изложенное выше относится к установившемуся процессу роста, когда поверхность покрыта несколькими монослоями графита. Разница в скоростях роста на различных поверхностях связана не только с различными адсорбционными способностями, поверхностной диффузией, но также и с геометрией подложки (размерами плоскостей) и с возможностью стока атомов углерода внутрь подложки. Действительно, известно, что на поверхности алмаза (3) или предварительно окисленной сажи (4) скорость роста графита в начальный момент много больше установившейся. Это может вызываться, в частности наличием уже готовых ступеней роста. Увеличению скорости роста способствует также наличие ребер, вершин,

дефектов решетки, на которых работа образования критического зародыша существенно уменьшается.

Переход от первого механизма роста ($v_1 \gg v_2$) ко второму ($v_1 \ll v_2$) для разных газов происходит при разных давлениях и температурах. Этот переход в общем случае не связан с концентрацией углеводорода, например, в смеси с водородом, а зависит от степени заполнения поверхности. При любом θ_1 возможны такие условия, когда присоединение прямым ударом к докритическому зародышу будет более вероятным, чем присоединение из двумерного адсорбированного газа. При очень малых степенях заполнения это вызывается десорбцией молекул. Разумеется, состав адсорбированного двумерного газа не может быть тождествен газовой среде. В двумерном газе возможны самые различные наборы соединений углерода с водородом и радикалов, в разной степени способствующие росту новой фазы. Так, например, подбором соответствующих условий можно наращивать алмаз из различных углеводородов газовой фазы, стимулируя их превращения в необходимые радикалы или соединения в адсорбированном состоянии. При этом не исключается возможность подавления роста той или иной формы углерода, например оставляя газ холодным и имея нагретую сфокусированным излучением подложку⁽⁵⁾. Создание импульсного пересыщения при этом, возможно, останавливало накопление некоторых промежуточных продуктов реакции, способствующих росту графита.

Эксперименты по росту графита, описанные в (4), позволяют установить следующие значения констант в уравнении (2), описывающем рост графита из метано-водородных смесей в установившемся режиме:

$$b_1 = 3,0 \cdot 10^4 \exp(-25\,000/RT), \text{ мм рт. ст.};$$

$$b_2 = 8,0 \cdot 10^9 \exp(-58\,000/RT), \text{ мм рт. ст.};$$

$$k_1 = 2,9 \cdot 10^{-6} \exp(-28\,000/RT), \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек (мм рт. ст.)}^2;$$

$$k_2 = 3,0 \cdot 10^{-2} \exp(-58\,000/RT), \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек (мм рт. ст.)}^2.$$

Эти значения позволили сопоставить результаты расчета с известными экспериментальными данными.

На рис. 2 приведены данные для роста графита из метано-водородных смесей при 900°С при постоянном давлении метана и переменном давлении водорода. На рис. 3 представлена зависимость скорости роста графита в широком диапазоне давлений метана (от 10^{-1} до 10^4 мм рт. ст.).

При больших давлениях метана уравнение (2) вырождается в

$$v = kp_1, \tag{6}$$

где $k = k_2 b_1$ — константа скорости образования пироуглерода с энергией активации 83 ккал/моль. Величина этой константы сопоставлялась с экспериментальными данными монографии ((4) стр. 95). На график, взятый из монографии П. А. Теснера, была нанесена прямая в координатах Аррениуса по формуле (6) (рис. 4, сплошная линия). Отклонения от расчетной прямой при больших температурах могут быть вызваны различными причинами: диффузионным торможением (внутренним и внешним), реакциями в объеме, недостаточно точным определением температуры и давления газовой смеси.

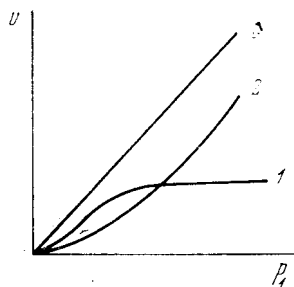


Рис. 1. Зависимость скорости роста графита от давления: 1 — из адсорбированного газа, 2 — прямым ударом, 3 — суммарная

В заключение следует отметить, что при росте графита в слое дисперсного порошка (или высокопористого катализатора) появляется эффективная глубина торможения реакции ее продуктами (водородом). Эта вели-

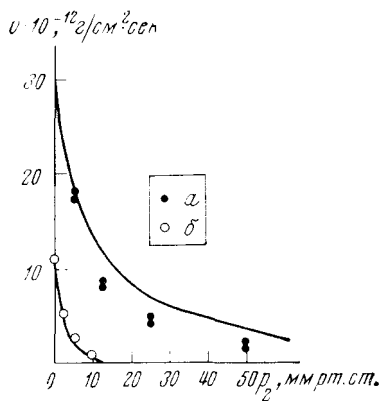


Рис. 2

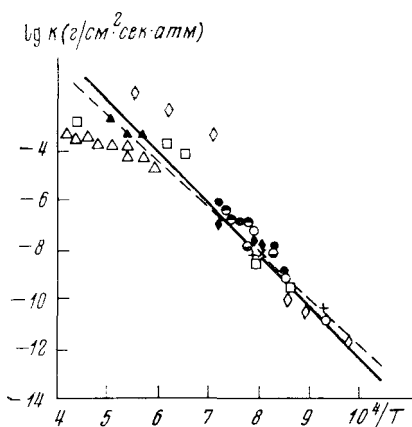


Рис. 4

чина отлична от эффективной глубины проникновения реакции, связанной с расходом реагирующего газа при диффузионной кинетике, но внешне описывается теми же зависимостями.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Федосеев, С. П. Внуков, ДАН, т. 209, 1162 (1973). ² Д. Хирс, Г. Паунд, Испарение и конденсация, М., 1966. ³ Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, К. С. Успенская, ЖФХ, т. 47, 24 (1973). ⁴ П. А. Теснер, Образование углерода из углеводородов газовой фазы, М., 1972. ⁵ Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев и др., ДАН, т. 181, 1094 (1968). ⁶ П. А. Теснер, М. М. Полякова, С. С. Михеева, ДАН, т. 203, 402 (1972). ⁷ 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). ⁸ А. А. Аникобян, П. А. Теснер, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. природных газов; Переработка и использование природного газа, в. 12(20), 71 (1960). ⁹ А. Е. Городецкий, П. А. Теснер и др., ДАН, т. 203, 1336 (1972).

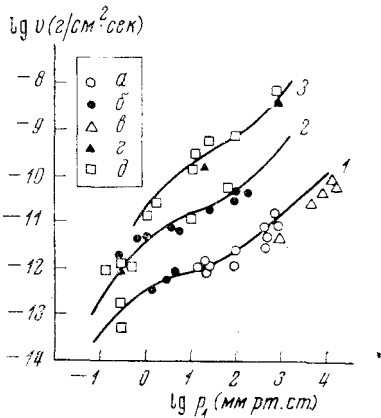


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости роста графита от парциального давления метана и водорода: а — по данным (7) при постоянном давлении CH_4 50 мм рт. ст., б — по данным авторов при постоянном давлении CH_4 10 мм рт. ст. Сплошные кривые — расчетные

Рис. 3. Зависимость скорости роста графита от давления метана: а — по (6); б — по (7); в — по (8); г — по (9); д — данные авторов. 1 — 800°, 2 — 900°, 3 — 1000° С. Сплошные кривые — расчетные

Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции по уравнению (6). Экспериментальные данные по (4). Сплошная прямая — расчетная