

CONCEPTION OF THE PRECIPITATION FOR CARBON NANOSTRUCTURED MATERIALS (CNM) REGULARITIES BY CO DECOMPOSITION

Garbuz V.V.*, Kornilova V.I., Kuzmenko L.N., Muratov V.B.

The Institute of the Problems for Material Science NAS of Ukraine,
Krzhizhanovsky str. 3, Kyiv, 03142, Ukraine

INTRODUCTION

The researches of carbon nanostructural materials are caused by real requirements of modern technologies [1]. The convertible chemical reaction $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ (1) is compressed archived information array, in which all probable interactions of carbon and oxygen closed in certain cycles are made. The natural analogue of similar interaction is served by circulation of carbon in a nature [2]. The account of system parameters P, V, T transform an array in many-dimensional information space of RED/OX processes of numerous families carbon nanoforms. This space is basis for a choice of reception, clearing and identification technologies for a target product CNM.

RESULTS AND DISCUSSION

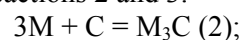
The temperature dependence of ratio CO/CO_2 of the Boudouar is analyzed in view of reaction (1) [2, 3], (figure, curves 1, 2). The integrated and differential temperature dependences of carbon precipitation $\%C - f(T)$ are designed; $(\Delta C/\Delta T) \cdot 100\% - f(T)$ (figure, curves 3, 4). With growth of temperature the quantity of carbon falls, and its precipitation velocities is increased. On given [1], with growth of temperature the percentage of nanofibres and nanotubes grows.

The curve 4 looks like a Gausses superposition of multipliers precipitation velocities as a minimum of nine types carbon nanoforms, which lateral branches are blocked not only near next branches, but, probably, and distant. The exception is Gausses component at 800 °C, which is blocked by next curves only on the part of low temperatures. The maxima of carbon precipitation (reduction) velocities are found out in the field of 400 – 425 °C; 450 °C; 500 °C; 550 °C; 600 °C; 650 °C; 700 °C; 750 °C and 800 °C.

Is shown that is lower than 800 °C the carbon precipitation with noticeable velocity can

be carried out only at the presence of catalysts Fe, Co, Ni etc. [1, 2].

The authors refer in opinion, that irrespective of the catalyst and its "stationary" or "floating" form, the active centers of catalysis in these conditions valence electrons of carbon are not coupled on a surface of carbides compound $\text{M}_3\text{C}\bullet$, where M – Fe, Co, Ni, which are formed as a result of reactions 2 and 3.



The connection of the following atom of carbon occurs on the typical radical mechanism to formation of quasi-sp²- hybridization [1], and the chain reaction proceeds on the ramified mechanism in a plane of graphene layer, which can be flat, braided or closed depending on conditions (temperature, concentration of carbon and quantity of the active centers). And the precipitated carbon itself chooses the mechanism of internal organization of structure for downturn of internal energy. Smalley [4] succeeded in finding temperature of the mechanism of formation nanotubes and to scale it.

For identification CNM by the authors is developed coulometric variant thermal carboxymetry (TCOM - C) in temperature-temperature continuum. The area of working temperatures makes 300-1250 °C. Modes: reburning CO; rise of temperature "step by step" and "stop-temperature". Common time of oxidation is 30-40 minutes. The registration of $\%C$ is every 30-60 seconds. Weight of analyzed probe is 5.00-10.00 mg. The test control $\%C_{\text{total}}$ at T_{max} . $\text{RSD}_{\text{relate}} = \pm 3.0\%$. Values quantity of $\%C$; T, °C; τ are 90-200 units. Samples of soot, deposits, graphite's, nanodiamonds, nanoglobules, industrial and experimental are measured. Mathematically received data are processed at a level of base for accounts power and kinetics of the characteristics separate carbon nanoforms. In figure, the curve 5, is submitted dependence $(\Delta C/\Delta T) \cdot 100\% - f(T)$ of oxidation carbon nanoglobules, at which are present all nine nanoforms. The temperatures of maxima of oxidation coincide with maxima of reduction (curve 4). In other measured samples of

* Факс 38 (044) 424 0381

E-mail: shurzg@materials.kiev.ua

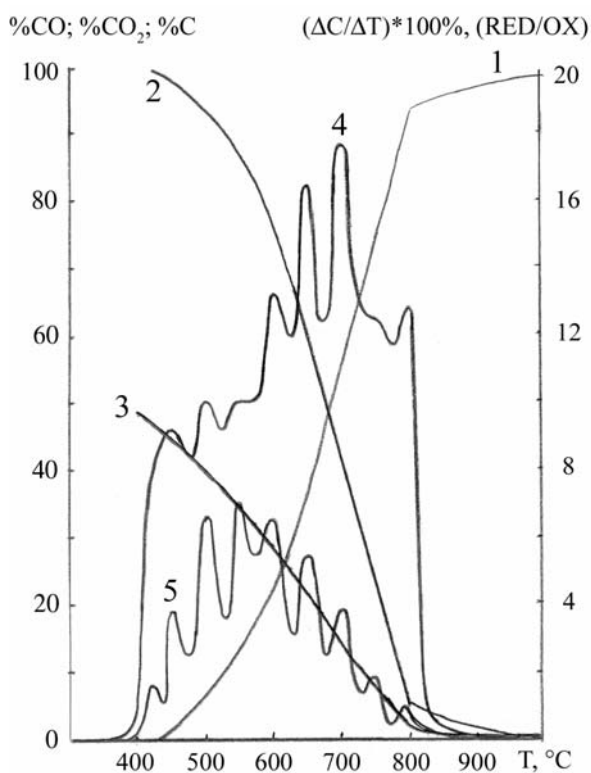
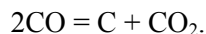


Figure. Temperature dependences of the equilibrium contents of CO(1); CO₂(2); C(3); dependences of the rate of carbon precipitation (RED) (4) and oxidation (OX) (5) for the CNM

temperature of maxima also coincide, however quantity found out nanoforms is less. So at soot ПМ-50 it only one, T_{max} at 500 °C. The fact of concurrence T_{max} of curves 4 and 5 is explained by consideration of carbon oxidation and reduction consecutive processes. The first stage: oxidation $2C + O_2 = 2CO$ (4); restoration $2CO = 2C + O_2$ (5) opposite of reaction (4). The second stage limiting, identical to both processes $2CO + O_2 = CO_2$ (6). The received results are a basis for development of technologies of reception, identification and clearing of target products CNM.

CONCLUSIONS

On the basis of the carried out researches the conception of RED/OX regularities of formation and decomposition CNM is offered within the framework of cyclic transformations of multi-dimensional information space of archived reaction



REFERENCES

1. Trefilov V.I. et al. Fullereny – osnova materialov budushchego. – Kiev: izd-vo ADEF. – Ukraine, 2001. – P. 141-146.
2. G.Remi. Kurs neorganicheskoy himii.- M: "Mir", 1972. – V.1. - P. 431-432.
3. B.V. Nekrasov. Osnovy obshchej himii.- M: "Himiia", 1967. – V.2. – P.7-8. - Fig.X-2.
4. Nicolaev P, et al. Gase-Phase catalitic growth of SWCNT from carbon monoxide//Chem. Phys. Lett.- 5 November,1999

КОНЦЕПЦИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ (УНМ) РАЗЛОЖЕНИЕМ СО

Гарбуз В.В., Корнилова В.И., Кузьменко Л.Н., Муратов В.Б.*

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142, Украина

ВВЕДЕНИЕ

Исследования углеродных наноструктурных материалов обусловлены реальными потребностями современных технологий [1]. Обратимая химическая реакция $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ (1) есть сжатый архивированный информационный массив, в котором заключены все возможные взаимодействия углерода и кислорода, замкнутые в определенные циклы. Природным аналогом подобного взаимодействия служит круговорот углерода в природе [2]. Учет системных параметров P, V, T преобразует массив в многомерное информационное пространство окислительно-восстановительных процессов многочисленных семейств углеродных наночастиц. Это пространство есть основой для выбора технологий получения, очистки и идентификации целевого продукта УНМ.

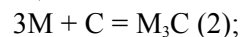
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализирована температурная зависимость соотношений CO/CO_2 Будуара с учетом реакции (1) [2,3], (рисунок, кривые 1,2). Рассчитаны интегральные и дифференциальные температурные зависимости осаждения углерода $\%C - f(T)$; $(\Delta C/\Delta T) \cdot 100\% - f(T)$ (рис. кривая 3, 4). С ростом температуры количество углерода падает, а его скорость осаждения увеличивается. По данным [1], с ростом температуры процентное содержание нановолокон и нанотрубок растет.

Кривая 4 имеет вид суперпозиции Гауссовых составляющих скоростей осаждения как минимум девяти типов углеродных наночастиц, боковые ветви которых перекрываются не только ближними соседними ветвями, но, вероятно, и дальними. Исключение составляет Гауссова составляющая при 800°C , которая перекрывается соседними только со стороны низких температур. Максимумы скоростей осаждения углерода (восстановления) обнаружены в области $400 - 425^\circ\text{C}$; 450°C ; 500°C ; 550°C ; 600°C ; 650°C ; 700°C ; 750°C и 800°C .

Показано, что ниже 800°C осаждение углерода с заметной скоростью может осуществляться только в присутствии катализаторов Fe, Co, Ni и др. [1,2].

Авторы сошлись во мнении, что независимо от катализатора и его «стационарной» или «плавающей» формы, активными центрами катализа в этих условиях являются неспаренные валентные электроны углерода на поверхности карбидов состава M_3C , где M – Fe, Co, Ni, которые образуются в результате реакций 2 и 3.



Присоединение следующего атома углерода происходит по типичному радикальному механизму с образованием квази- sp^2 -гибридизации [1], а цепная реакция продолжается по разветвленному механизму в плоскости графенового слоя, который может быть плоским, скрученным или замкнутым в зависимости от условий (температуры, концентрации углерода и количества активных центров). Причем осаждаемый углерод сам выбирает механизм внутренней организации структуры для понижения внутренней энергии. Смолли [4] удалось отыскать температуру механизма образования нанотрубок и масштабировать его.

Для идентификации УНМ авторами разработан кулонометрический вариант термической карбоксометрии (ТКОМ – К) в температурно-временном континууме. Область рабочих температур составляет $300 - 1250^\circ\text{C}$. Режимы: дожигание СО; подъём температуры «step by step» и «stop-temperature». Общее время окисления – 30-40 минут. Регистрация $\%C$ каждые 30-60 секунд. Вес анализируемой пробы 5,00-10,00 мг. Тест контроль $\%C_{total}$ при T_{max} . $RSD_{relate} = \pm 3,0\%$. Количество значений $\%C$; $T^\circ\text{C}$; τ – 90-200 единиц. Измерены образцы сажи, депозитов, графитов, наноалмазов, нанолуковиц, промышленные и экспериментальные. Полученные данные математически обработаны на уровне базы для расчетов энергетических и кинетических характеристик

* Факс: 38 (044) 424 03 81

E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

отдельных углеродных наноформ. На рисунке, кривая 5, представлена зависимость $(\Delta C/\Delta T) \cdot 100\% - f(T)$ окисления углеродных нанолуковиц, у которых присутствуют все девять наноформ. Температуры максимумов окисления совпадают с максимумами восстановления (кривая 4). В других измеренных образцах температуры максимумов также совпадают, однако количество обнаруженных наноформ меньше. Так у сажи ПМ-50 она всего одна, T_{\max} при 500°C . (Потенциальный стандарт). Факт совпадения T_{\max} кривых 4 и 5 объясняется при рассмотрении процессов последовательного

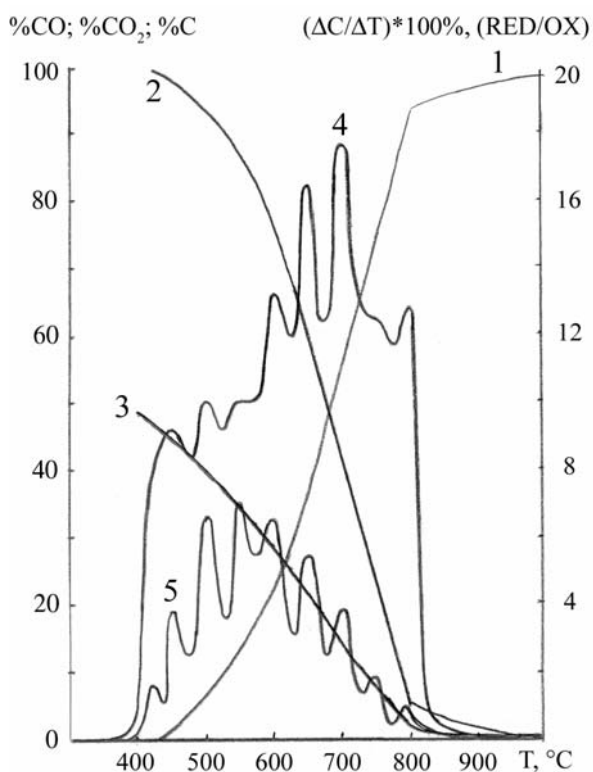


Figure. Temperature dependences of the equilibrium contents of CO(1); CO₂(2); C(3); dependences of the rate of carbon precipitation (RED) (4) and oxidation (OX) (5) for the CNM

окисления и восстановления углерода. Первая стадия: окисление $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ (4); восстановление $2\text{CO} = 2\text{C} + \text{O}_2$ (5) обратная реакция (4). Вторая стадия, лимитирующая, одинаковая для обоих процессов $2\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (6). Полученные результаты являются основой для разработки технологий получения, идентификации и очистки целевых продуктов УНМ.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований предложена концепция окислительно-восстановительных закономерностей образования и разложения УНМ в рамках циклических превращений многомерного информационного пространства архивированной реакции $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трефилов В.И. и др. Фуллерены - основа материалов будущего.- Киев:, изд-во АДЕФ.- Украина, 2001.- с. 141-146.
2. Г.Реми. Курс неорганической химии.- М:; "Мир", 1972.-Т.1.- С. 431-432.
3. Б.В. Некрасов. Основы общей химии.- М:; "Химия", 1967.- Т.2.- С.7-8.-Рис.Х-2.
4. Nicolaev P, et al. Gase-Phase catalitic growth of SWCNT from carbon monoxide//Chem. Phys. Lett.- 5 November,1999.-Vol. 313.-P.91.