

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ**

УДК 541.124

**ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ РЕАКЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДА
НА ЗАРОЖДЕНИЕ ПОР В УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ**

© 2003 г. С. К. Гордеев*, П. Ю. Гузенко**, С. А. Кукушкин**, А. В. Осипов**,
А. Л. Фрадков**

*Центральный научно-исследовательский институт материалов Санкт-Петербург

**Российская академия наук, Институт проблем машиноведения, Санкт-Петербург

E-mail: ksa@math.ipme.ru

Предложен новый механизм образования нанопор в углеродных материалах, заключающийся в том, что при определенных условиях образование углерода из карбидов протекает при самоорганизации продуктов реакции. Установлено, что этом случае перестройка кристаллической решетки углерода происходит с некоторым периодом, определяемым кинетикой реакции получения углерода, которая порождает генерацию вакансий, также протекающую периодически в пространстве. Через некоторое время газ вакансий становится пересыщенным и начинается процесс зарождения пор, который и приводит в конечном итоге к пористой структуре углерода. Показано, что интенсивность периодической генерации вакансий существенно зависит от времени воздействия хлора на кристаллические зерна карбидов, причем зависимость носит универсальный характер и имеет три максимума. Сделан вывод, что в момент наибольшего максимума происходит зарождение пор. Оценен оптимальный размер нанопор наилучшей структуры ($5 \cdot 10^{-4}$ м).

Разработка и исследование различных углеродных наноматериалов вызывают в последние годы большой интерес. Это вызвано многочисленными практическими приложениями фуллеренов, углеродных нанотрубок, наноалмаза и других типов нанофрагментарного углерода. В большинстве современных технологий углеродные материалы с трехмерной макроструктурой получают за счет реакций получения углерода, в которых участвуют металлоподобные карбиды и хлор [1–3]. Процесс воздействия хлора на карбиды приводит к тому, что происходит существенная перестройка углеродной подрешетки карбидов, а углеродные атомы смещаются на расстояние 0.1–0.2 нм. Это приводит к значительной скорости генерации вакансий, которые в результате фазового перехода первого рода собираются в поры [4]. Таким образом, поры в углеродных наноматериалах имеют в конечном итоге химическое происхождение [5], причем периодический в пространстве процесс образования и перестройки углерода в результате химической самоорганизации приводит к периодической структуре пор [5].

Проведенные нами экспериментальные исследования показывают, что процессом образования структуры пористого углерода можно управлять. В частности, размер кристаллических зерен углерода и его пористая структура зависят от начального размера зерен в порошке карбида [1], во многом вследствие того, что чем больше средний размер зерен порошка карбида, тем больше эффективное время воздействия хлора на карбид.

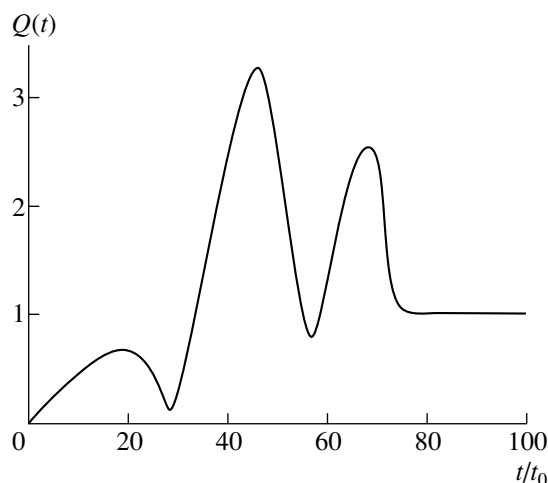
Это весьма существенно с точки зрения процесса самоорганизации [5]. Цель настоящей работы – исследование зависимости структуры нанопор углерода от времени воздействия хлора на порошок карбида, разработка эффективных методов влияния на нее и нахождение оптимальных значений параметров управления.

**САМООРГАНИЗАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ
НЕЛИНЕЙНОЙ РЕАКЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА**

В общем случае химическая реакция получения углерода может быть представлена следующим образом:



где Me – карбидообразующий элемент, μ и v – стехиометрические коэффициенты. Для системы, используемой в наших экспериментах Me = Si, $\mu = 1$, $v = 4$. Эта реакция протекает в несколько стадий. Вначале молекулы хлора должны диссоциировать на атомы, затем диффундируют в глубь карбида кремния, соединяясь с ним. При этом образуются активные радикалы, которые могут служить катализатором данной реакции до тех пор, пока не образуется стабильный газ SiCl₄, который удаляется из образца. Образование таких промежуточных радикалов приводит к возникновению нелинейной положительной обратной связи, так как радикалы могут инициировать свое появление и, соответственно образование углерода.



Зависимость интенсивности генерации вакансий от времени воздействия хлора на систему.

При малых потоках хлора распределение вещества в системе является практически однородным, так как диффузия будет успевать выравнять все неоднородности. При потоке хлора больше некоторой критической величины система не способна принять и переработать такое количество вещества однородным образом. Она вынуждена самоорганизовываться и стать неоднородной для более быстрого синтеза углерода. Обозначим концентрацию хлорида $[MeCl] = A$, хлора $[Cl] = B$, углерода $[C] = C$ и карбида $[MeC] = G$. Тогда кинетику реакции синтеза углерода можно описать следующей системой уравнений

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t &= D_A \Delta A + kA^2 BG - A/t_0, \\ \partial B / \partial t &= D_B \Delta B + J - kA^2 BG, \\ \partial C / \partial t &= kA^2 BG, \\ \partial G / \partial t &= -kA^2 BG, \end{aligned} \quad (2)$$

где Δ – оператор Лапласа, t – время, D_A и D_B – коэффициенты диффузии хлорида и хлора соответственно, t_0 – характерное время выхода из системы хлорида, k – константа химической реакции, J – скорость поступления в систему хлора. Слагаемое $kA^2 BG$ описывает скорость химической реакции, которая предполагается пропорциональной A^2 в силу каталитической роли хлорида. Система (2) допускает однородное решение с $A = Jt_0$. При этом синтез углерода происходит равномерно по всему объему образца, а генерация вакансий минимальна. Газ вакансий будет ненасыщенным, и образования пор происходить не будет. Однако при потоках хлора J больше критического (J_c) такое поведение становится неустойчивым. Любое сколь угодно малое отклонение от однородного состояния нарастает со временем, и систе-

ма переходит в неоднородное состояние. Процесс перестройки углеродной подрешетки, который сопровождает образование углерода, приводит в конечном итоге к интенсивной периодической генерации вакансий. Газ вакансий становится пересыщенным и начинается периодический в пространстве процесс зарождения пор в углероде. Чем больше различие между максимальной и минимальной интенсивностью генераций вакансий в пространстве синтезируемого углерода, тем больше различие в скорости перестройки углеродной подрешетки. Критический ток хлора J_c и пространственный период скорости генерации вакансий λ вычисляются из системы (2) с помощью аналитических методов самоорганизации [5]:

$$J_c = 1/t_0 [G(t)kt_0]^{1/2} \quad (3)$$

$$\lambda = 2\pi [2\alpha/(\alpha - 1)]^{1/2}, \quad (4)$$

где α – отношение коэффициентов диффузии хлора и хлорида ($\alpha D_B/D_A$). Оно должно удовлетворять следующему неравенству:

$$\alpha > 3 + 2\sqrt{2} \approx 5.83, \quad (5)$$

иначе процесс самоорганизации невозможен (неравенство (5) также выводится из (2) с помощью аналитических соотношений [5]). Критический ток J_c зависит от средней концентрации карбида в каждый момент времени и поэтому растет.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Потоком генерации вакансий можно управлять, изменяя средний размер зерен исходного порошка карбида, поскольку от него зависит среднее время воздействия на него хлора. Иными словами, при этом меняется эффективная величина G в (3). Для исследования этого процесса система (2) решалась численно при следующих значениях параметров: $J = 0.25t_0(kt_0)^{1/3}$, $\alpha = 10$. Начальные условия выбирались таким образом, чтобы условие $J > J_c$ выполнялось в начальный момент времени. Интенсивность генерации вакансий определяется величиной $Q(t) = C_{\max} - C_{\min}$, представляющей собой разность максимального и минимального значений концентрации синтезированного углерода в каждый момент времени.

Величину $Q(t)$ удобно нормировать на $Q(\infty)$. В этом случае зависимость $Q(t)$ будет слабо зависеть от начальных условий и носить более или менее универсальный характер. Эта зависимость (рисунок) имеет три максимума. Второй максимум Q_{\max} всегда является наибольшим. Именно вблизи него происходит зарождение пор из пересыщенного газа вакансий, поскольку скорость зарождения очень сильно зависит от концентрации вакансий [4]. Поведение Q вблизи максимумов определяется детальной кинетикой нелинейной ре-

акции образования углерода. Вообще говоря, через некоторое время после достижения максимума Q_{\max} процесс синтеза углерода целесообразно закончить, так как в дальнейшем структура нанопор будет лишь ухудшаться. Поэтому размер зерен исходного порошка карбида необходимо выбирать таким образом, чтобы весь карбид прореагировал примерно к моменту времени $t_* \sim 50t_0$ (см. рисунок). Для условий данного эксперимента [1] это соответствует размеру $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ м.

Таким образом, следует выбирать размер зерен исходного порошка карбида $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ м для того, чтобы обеспечить максимальный объем пор в конечном образце синтезированного нанопористого углерода. Для более точного определения размера зерен, соответствующего максимальному (а также наперед заданному) объему пор, целесообразно провести несколько экспериментов при различных размерах зерен исходного порошка. При этом можно использовать методы поисковой оптимизации [6] для определения наиболее эффективной стратегии поиска. Например, для

максимизации объема пор при известном числе экспериментов можно использовать метод Фибоначи, а при не заданном заранее числе экспериментов – метод золотого сечения [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы 17 Президиума РАН (проект 3.1.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gordeev S.K.* // Nanostructured Carbon for Advanced Applications / Ed by G. Benedek et al. Kluwer Academic Publishers, 2001. 71.
2. *Федоров Н.Ф.* // Росс. хим. журн. 1995. Т. 67. № 7. С. 1080.
3. *Гордеев С.К., Вартанова А.В.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 67. № 7. С. 1080.
4. *Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
5. *Гордеев С.К., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Павлов Ю.В.* // ФТТ. 2000. Т. 42. № 12. С. 2245.
6. *Поляк Б.Т.* Методы оптимизации. М.: Наука, 1983.