

# О возможности расчета оптимальных катализаторов и сокатализаторов при химическом методе выращивания углеродных нанотрубок

© Н.И. Алексеев, Д.В. Афанасьев, Н.А. Чарыков\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* ЗАО „Инновации ленинградских институтов и предприятий“,  
197022 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleks@mail.ioffe.ru, NIAlekseyev@ilip.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 25 сентября 2007 г.)

Разработана практически важная сторона модели роста углеродных нанотрубок разных типов из нанокпель металлического катализатора, пересыщенных углеродом, — расчет сокатализаторов, обеспечивающих минимальную работу образования критического зародыша нанотрубки. При использовании чистых катализаторов оптимальными оказываются атомы известных элементов группы железа, обладающие минимальной энергией ван-дер-ваальсова взаимодействия с графеновым островком и определенным значением энергии  $E_{Me-C}$  взаимодействия с атомом углерода. Оказывается возможным получать и более эффективные катализаторы за счет подбора компонентов в нужном соотношении. В частности, эмпирически подобранные комбинации никель–иттрий и кобальт–молибден оказываются среди наиболее эффективных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой научно-технической программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 гг.“ (Государственный контракт № 02.467.11.7005 от 23 мая 2005 г.) и при поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTC 2769).

PACS: 61.46.Fg, 61.46.-w

## 1. Введение

Настоящая работа является продолжением статей [1–3], в которых разработана модель роста углеродных нанотрубок (УНТ) из нанокпель металла, пересыщенных углеродом. Как показано в [2], такая модель позволяет определить для каждого каталитического металла характерный размер нанокпли, при котором возможен рост углеродной наноструктуры (однослойной нанотрубки (ОНТ), многослойной нанотрубки (МНТ)) либо капсуляция наночастицы металла внутри графеновых слоев. Модель объясняет соответствие условий образования ОНТ и МНТ эксперименту, и естественно рассчитывать на практическую пользу от нее — возможность предварительной оценки модификации катализаторов путем добавления к ним сокатализаторов, которые способствовали бы более эффективному росту УНТ. Такого рода поиски в течение длительного времени велись эмпирическим путем применительно как к CVD-методам (chemical vapor decomposition — химическое разложение углеродного носителя с помощью катализатора), так и к условиям дуги. В частности, в [4,5] описано применение бинарных катализаторов группы железа. В [6,7] описан эффект добавления платиноидов к таким катализаторам в CVD-методе. Оптимальные результаты при выращивании ОНТ в дуге достигаются при использовании Ni как основного катализатора и иттрия Y как сокатализатора [8].

Применительно к УНТ, производным с помощью CVD, общепринятым механизмом зарождения УНТ яв-

ляется механизм пар–жидкость–кристалл (ПЖК или VLS — vapor–liquid–solid [9,10]). Попытка его количественного описания сделана в [1–3]. В отношении дугового производства нанотрубок механизм ПЖК с самого начала не рассматривался как единственно возможный. Еще в пионерских работах Смолли [11,12] предлагался рост УНТ из незакрытой фуллереновой оболочки, инициируемый каталитическими атомами. Эти атомы конденсируются на оболочке либо раскрывают ее и обеспечивают открытость в процессе роста. Близкая модель развивалась в работах Крестинина и соавторов [8,13], которые исходили из того, что оптимальный синтез УНТ идет при использовании тех же бинарных катализаторов, которые оптимальны для формирования эндофуллеренов (Ni–Y, Ni–лантаноиды), и объясняли это тем, что температура конденсации иттрия и лантаноидов близка к оптимальной температуре образования фуллеренов: 2200–2500 К. Присоединение к эндофуллерену атома группы железа размыкает оболочку, и рост нанотрубки идет как рост структуры с одним раскрытым концом.

С нашей точки зрения, доказательная база модели газофазного роста нанотрубок из фуллеренов в дуге пока недостаточна. В то же время предпочтительность Y как сокатализатора может быть обоснована и в рамках механизма ПЖК.

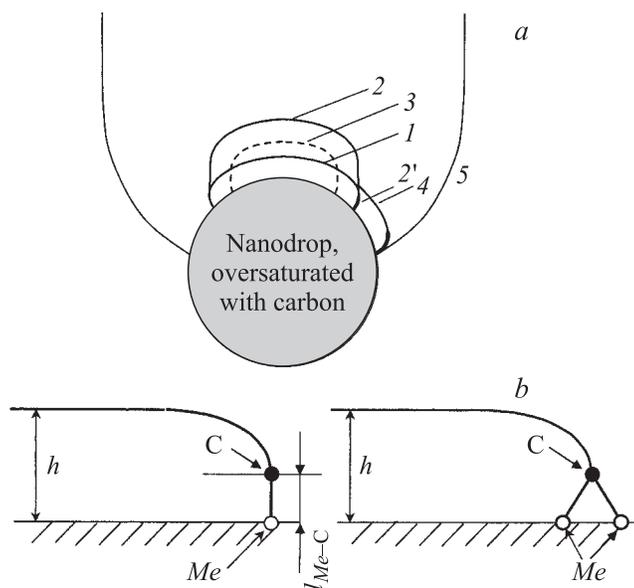
В настоящей работе поставлена задача построения расчетной модели, позволяющей предварительно оценить эффективность разных катализаторов и их комбинаций.

## 2. Модель зарождения и роста фуллероидных островков

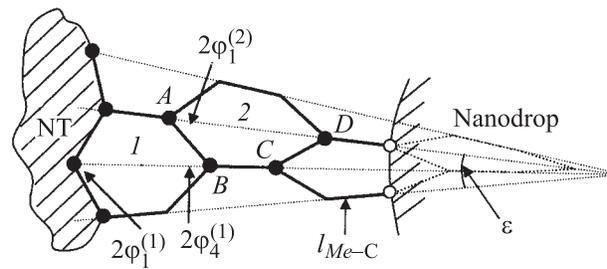
Суть предложенной в [1–3] модели состоит в следующем. Зародышем разных типов УНТ является фрагмент фуллереноподобной поверхности на поверхности наноклапты (рис. 1, *a*) — островок 1. Центральная часть островка связана с расплавом ван-дер-ваальсовыми (ВдВ) силами. Атомы на краю островка, связанные лишь с двумя соседними атомами островка (радикалы), соединены с атомами металла из расплава химически. Зарождение и рост островка рассматривается как последовательность химических реакций, в которых связи радикалов с атомами металла из расплава разрушаются и заменяются связями с атомами углерода из того же расплава.

Из общих соображений нельзя сказать, с одним ( $k = 1$ ) или двумя ( $k = 2$ ) атомами расплава связан радикал большую часть времени. При  $k = 2$  все валентности „радикала“ насыщены, а стандартное предположение ортогональности кромки островка к поверхности расплава [14] выглядит естественным из соображений симметрии (справа на рис. 1, *b*). Однако две связи не могут образовывать с этой поверхностью прямой угол, и по отношению к связи радикал-атом расплава требование ортогональности может ставиться лишь при  $k = 1$  (слева на рис. 1, *b*). В данном рассмотрении требование ортогональности задавалось применительно именно к кромке островка и считалось справедливым в обоих случаях.

Как показано в [1], в островке и нанотрубке, возникающей на плоской границе расплава, пентагоны



**Рис. 1.** *a*) Исходный островок (1), зародыш ОНТ (2), внутреннего (3) и внешнего (2') слоя двухслойной УНТ, островок большего размера (4) и ОНТ, возникающая из него (5). *b*) Островок с радикалом, соединенным с одним атомом расплава (светлый кружок) (слева) и с двумя атомами расплава (справа).



**Рис. 2.** Плоская развертка области перехода от нанотрубки (NT) к наноклапте. Случай  $M_6 = 2$ .

(числом  $N_5$ ) сосредоточены на краю „шапочки“. На искривленной поверхности наноклапты количество „внутренних“ пентагонов регулируется радиусом наноклапты  $R_{ND}$  (nanodrop).

Как только  $N_5$  достигает 6 (половины числа атомов в фуллерене), возможен отрыв его центральной части от поверхности (далее просто „отрыв“). При этом может сформироваться зародыш ОНТ (или SW — single wall nanotube) — поверхность 2 (с областью 2' перехода от островка к наноклапте на рис. 1, *a*), двухслойной нанотрубки ДНТ (DW — double-wall nanotube) и, возможно, МНТ (MW — multi-wall nanotube). Возможно, наконец, дальнейшее расширение островка (EX — extension) — поверхность 3. Верхняя граница расширения островка, еще допускающая возможность образования УНТ, — „экватор наноклапты“. Фактически же эта граница имеет меньший размер. Действительно, область перехода от островка к наноклапте должна быть сформирована только из гексагонов. Если остановиться на принятом выше условии ортогональности кромки островка и расплава, валентные углы гексагонов будут сильно деформированы. Пусть нанотрубка имеет тип „зигзаг“ (рис. 2). Тогда вся область перехода от нанотрубки к наноклапте, имеющая форму купола, может быть разбита, как видно из рис. 2, на эквивалентные полосы гексагонов, причем каждый следующий гексагон имеет гораздо более деформированные валентные углы, чем предыдущий.

Максимальный угловой диаметр основания УНТ  $\varphi_{\max}$  можно оценить из следующего требования: энергия искажения, приходящаяся на одну полосу, не должна превышать некоторую пороговую энергию более чем в некоторое число раз. Этим порогом может быть, например, энергия деформации валентных углов в исходном островке (также типа зигзаг) в области перехода от этого островка к расплаву, также приходящаяся на один гексагон в такой области перехода. Оценка  $\varphi_{\max}$ , полученная в Приложении, имеет вид

$$\varphi_{\max} \approx (\beta 3^{1/2} / 15\pi\gamma\Psi) 1/2 \quad (1)$$

(там же определены параметры  $\beta, \gamma$ ). Величину  $\varphi_{\max}$  можно легко связать с максимальным числом колец гексагонов  $m_{\max} \approx \varphi_{\max}(R_{ND} + h)/a\Psi$  в островке, исходном для образования данной нанотрубки. Число  $m$

определено в [1,2] как число колец полигонов вокруг центрального гексагона, а кольцо  $(m+1)$  содержит радикалы, связанные с расплавом,  $h \approx 3.35 \text{ \AA}$  — расстояние между слоями в графите,  $a \approx 1.5 \text{ \AA}$  — длина C–C связи в графите,  $a\Psi$  — характерная ширина кольца гексагонов,  $\Psi \approx 1.8$ .

Минимальное же число колец для ОНТ ( $m=2$ ) должно соответствовать „шапочке“ фуллерена  $C_{60}$ , к экватору которого непосредственно примыкает третье кольцо гексагонов. Соответственно  $R_{ND} \geq 4.9 \text{ \AA}$ . Для ДНТ условием  $m \geq 2$  ограничен размер внутреннего слоя, а для внешнего слоя  $m \geq 2 + h/a\Psi$ . Минимальный размер наноклапты, необходимый для формирования ДНТ, составляет тогда  $\approx 9.0 \text{ \AA}$ .

Выбор варианта (EX, SW, DW) эволюции исходного островка, имеющего  $m_0$  колец полигонов и  $g_0$  атомов (связь  $m_0$  и  $g_0$  выписана в [2], в случае плоской границы расплава  $g_0 = 6m_0(m_0 + 2)$ ), определяется оптимальным характером изменения свободной энергии Гиббса  $G$  при дополнительном выделении в островок некоторого количества атомов  $\Delta g = g - g_0$ , т.е. величиной  $G_{g_0+\Delta g} - G_{g_0}$ . Приращения числа атомов  $\Delta g$  и колец полигонов  $\Delta m = m - m_0$  должны задаваться так, чтобы можно было говорить о дополнительном кольце гексагонов в случае EX, появлении целого „внутреннего“ островка в случае DW и выделении одного яруса гексагонов в случае SW (термин „ярус“ имеет для трубчатой части УНТ тот же смысл, что и кольцо гексагонов для островка).

Если не рассматривать МНТ, а ограничиться сравнением случаев SW и EX, число ярусов гексагонов  $m_L$  в трубчатой части зародыша ОНТ следует положить равным единице и подбирать увеличение числа колец  $\tilde{m} - m_0$  в EX под число дополнительно выделившихся атомов углерода, которые сформировали этот ярус в ОНТ.

Так как при сравнении разности  $G_{g_0+\Delta g} - G_{g_0}$  для двух объектов с конечным числом атомов  $g$  сдвиг на  $G_{g_0}$  ничего не меняет, проще сравнивать изменения  $G_g$  от „нуля“ — уровня пересыщенного расплава — как функции  $g_0$ . Эти изменения записывались в [1] в виде

$$\Delta G_g \approx \Delta E_g - T\Delta S_g - gTw, \quad (2)$$

где энергетическое  $\Delta E_g$  и энтропийное  $\Delta S_g$  слагаемые учитывали краевые эффекты островка по сравнению с бесконечным графитом ( $\Delta E_g$  определена как положительная величина);  $w = \ln \zeta$ ;  $\zeta$  — пересыщение расплава углеродом. Последнее слагаемое в (1) для всех случаев перехода от  $g_0$  к  $g$  одинаково, и при сопоставлении  $\Delta G_g^{(EX)}$  и  $\Delta G_g^{(SW)}$  его можно не учитывать.

Существенно следующее. Пересыщение рассматривалось для расплава углерода в металле, не содержащего карбидов. Как показывают данные эксперимента, как ОНТ, так и ДНТ формируются при температурах выше  $800^\circ\text{C}$ . В этих условиях из анализа карбидного цикла в [15] следует, что карбиды на поверхности наноклапты не образуются для всех катализаторов групп железа

и палладия даже в качестве промежуточного продукта. Другим предположением является жидкий характер каталитической частицы (наноклапты). Это позволяет не задумываться о кристаллографической привязке УНТ к граням решетки и не рассматривать возможность образования закрученных УНТ в результате выделения углерода с разных граней [16]. Основанием является то, что для наноклапты размером в десятки  $\text{ \AA}$  снижение температуры плавления по сравнению с объемной фазой может быть очень значительно и достигать нескольких сотен К.

В предложенной в [1,2] модели величина  $\Delta E_g$  приближенно разделялась на несколько независимых слагаемых. В плоском случае  $\Delta G_g^{(EX)}$  и  $\Delta G_g^{(SW)}$  равны соответственно

$$\Delta G_g^{(SW)} = (\beta + 6\Delta E_{Me-C})m_0 + \alpha_{NT}m_L + A_{\text{graph-gas}}g_0 - wTg, \quad (3)$$

$$\Delta G_g^{(EX)} = (\beta + 6\Delta E_{Me-C})\tilde{m} - g(A' + wT), \quad (4)$$

где  $A' = A_{Me-\text{graph}} + A_{Me-\text{gas}} - A_{\text{graph-gas}}$ ;  $A_{Me-\text{gas, graph-gas}}$  — поверхностные натяжения соответствующих поверхностей раздела в расчете на площадь, занимаемую одним атомом графеновой плоскости,  $A_{Me-\text{graph}}$  — свободная энергия ВдВ-взаимодействия атома расплава с графеновой плоскостью; первые слагаемые учитывают сфероидальные участки поверхности УНТ и искажение валентных углов на участке перехода от островка к поверхности наноклапты;  $\alpha_{NT} \approx 1 \text{ eV}$  — энергия искажения валентных углов по сравнению с графитом, приходящаяся на один ярус гексагонов в нанотрубке;  $\beta = \alpha_{NT}\pi\Psi/3$ . Слагаемые, пропорциональные  $\Delta E_{Me-C}$ , учитывают отличие энергетики радикалов и внутренних атомов островка;  $\Delta E_{Me-C}$  — разность энергий связи между радикалом ( $-E_{\text{melt-C}}$ , где  $E_{\text{melt-C}} > 0$ ) и атом углерода в графите ( $-E_{C-C}$ , где  $E_{C-C} > 0$ ):  $\Delta E_{Me-C} \approx 3E_{C-C} - (2E_{C-C} + E_{\text{melt-C}})$ . В пределе малых мольных долей углерода  $X \rightarrow 0$ :  $\Delta E_{Me-C} \rightarrow \Delta E_{Me-C}^{(0)} \approx E_{C-C} - kE_{Me-C}$ , где  $k$  может составлять 1 или 2 (рис. 1, b). Слагаемые, пропорциональные величинам  $A$ , учитывают изменения поверхностной энергии. Полностью формулы для  $\Delta G_g$  для вариантов EX, SW, DW с учетом искривления поверхности наноклапты выписаны в [2].

Таким образом, катализатор характеризуется двумя параметрами:  $\Delta E_{Me-C}$  и  $A \equiv A' \approx A_{Me-\text{graph}}$ , позволяющими оценить его эффективность. Будем для определенности говорить о зарождении ОНТ. Такая нанотрубка может возникать, если существует диапазон размеров островка  $m_0 < m_0^{\text{max}}$ , такой что в нем одновременно выполняются два условия:

1) „отрыв“ термодинамически выгоднее, нежели распространение островка по поверхности наноклапты,

$$\Delta G_{g_0 \rightarrow g_0+\Delta g}^{(SW)} < \Delta G_{g_0 \rightarrow g_0+\Delta g}^{(EX)}; \quad (5)$$

2) выделение каждого нового яруса островка термодинамически выгоднее, нежели его растворение в наноклапеле [2] („критерий роста“),

$$m_0 > \alpha_{NT}/12Tw. \quad (6)$$

Так как ОНТ тяготеют к малым размерам, а условие (6) при всех рассчитанных пересыщениях удовлетворяет условию  $m_0 \geq 2$  (минимального размера любой нанотрубки), условия (5) и (6) удобно сформулировать так: в точке  $m_0$ , удовлетворяющей условию (6), выполняется критерий (5), который можно привести к виду

$$\frac{\alpha_{NT} + 6m_0^2(A_{Me-graph} + A_{Me-gas})}{\beta + 6\Delta E_{Me-C} - 12A'm_0} < 1. \quad (7)$$

Таким образом, для оптимального катализатора в точке „роста“ (6) должно выполняться условие (7) при минимальном значении максимума кривой (3)

$$(\Delta G_g^{(EX)})_{max} = \frac{\Omega^2}{24(wT + A')}, \quad (8)$$

где  $6\Omega = \beta - 12(wT + A') + 6\Delta E_{Me-C}$ .

Следует отметить, что условия, способствующие распространению островка, и условия, способствующие образованию из него нанотрубки, противоположны. Расширение происходит тем легче, чем больше модуль отрицательного  $\Delta E_{Me-C}$ , а отрыв центральной части островка, напротив, диктует требование  $\Delta E_{Me-C} > 0$ .

В качестве пересыщения  $\zeta$  и его логарифма  $w$ , входящих в (6) и (7), должны в первую очередь проверяться максимальное пересыщение  $\zeta_m$  и его логарифм  $w_m$ , полученные в результате решения кинетической задачи [17]. Как показано в [17],  $\zeta_m$  и тем более  $w_m$  меняются в весьма узких пределах. То же самое относится к последующим моментам времени, если (5) или (6) в момент максимального пересыщения не выполняются. В этом случае „условие роста“ может оказаться справедливым при меньшем пересыщении и большем размере островка. Так или иначе, слабую функцию  $w$  при анализе конкретного катализатора можно просто варьировать.

Из (8) следует, что для роста УНТ оптимальные катализаторы с минимальной энергией ВдВ-взаимодействия металл-графеновая плоскость ( $A$ ) и значением  $\Delta E_{Me-C}$  в узком диапазоне вблизи нуля. Зависимости энергии связи углерод-металл и параметра  $A$  от положения атома в Периодической таблице даны на рис. 3 и 4. Величины энергии связи металл-углерод оценивались путем построения кривой потенциальной энергии в зависимости от расстояния между атомами с помощью метода ZINDO пакета прикладных квантово-химических программ HyperChem [18], энергии ВдВ-взаимодействия — с помощью программ молекулярной механики того же пакета. Как видно из рис. 3, с точки зрения минимальности  $A$  оптимальны элементы не только групп железа (Fe-Co-Ni) и палладия (Ru-Rh-Pd), но и близкие к ним Cu-Zn в IV периоде и Ag в V периоде. Неэффективность

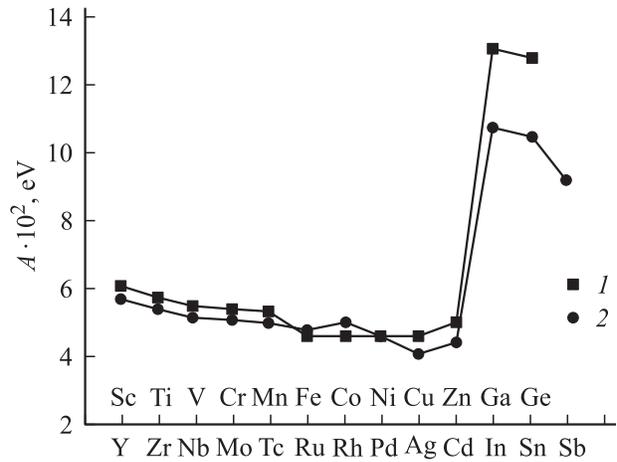


Рис. 3. Энергия ВдВ-взаимодействия атомов IV (1) и V (2) периодов с графеновой плоскостью.

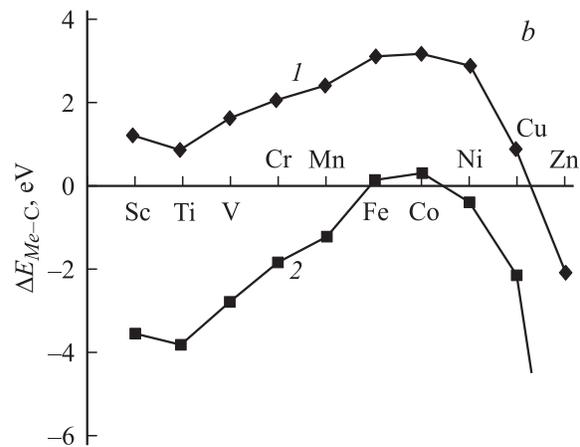
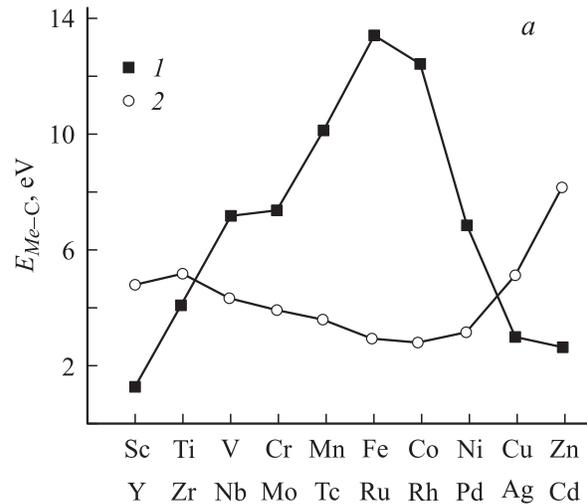
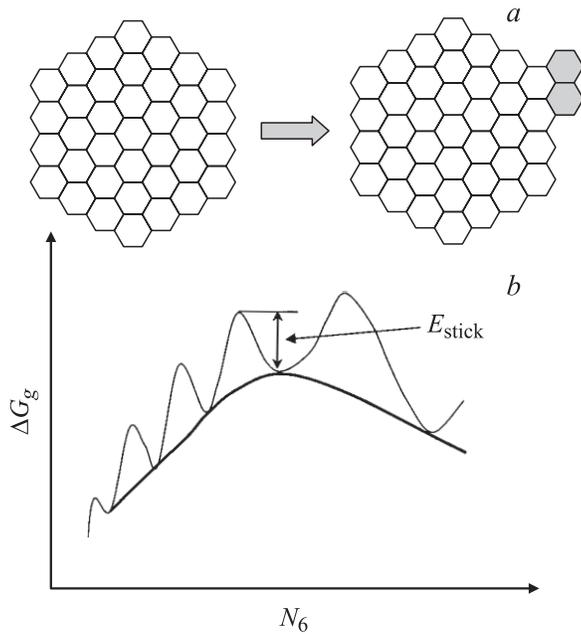


Рис. 4. а) Энергия связи металл-углерод в методе ZINDO. 1 — IV период, 2 — V. б) Величина  $\Delta E_{Me-C}$ , определенная методом ZINDO.  $k = 1$  (1), 2 (2).



**Рис. 5.** Начальный этап формирования следующего кольца гексагонов в островке (а) и осциллирующий вид истинной кривой изменения энергии Гиббса как функции числа гексагонов  $N_6$  (или числа атомов  $g$ ) в островке (b).

этих элементов для роста УНТ связана, по-видимому, с их неэффективностью как катализаторов разложения газофазных углеродных носителей.

С точки зрения оптимального  $\Delta E_{Me-C}$  минимальным значением максимума  $(\Delta G_g^{(EX)})_{max}$  из элементов IV периода обладают лишь Fe, Co и Ni (если  $\Delta E_{Me-C} = E_{C-C} - 2E_{Me-C}$ ; рис. 4), а также Cu (при  $\Delta E_{Me-C} = E_{C-C} - E_{Me-C}$ ). Так как выбор  $k = 1$  или  $2$  в определении  $\Delta E_{Me-C} = E_{C-C} - kE_{Me-C}$  неоднозначен, необходимо исследовать оба варианта. Параметр  $\beta$  в (8) составляет 1–1.4, т.е. он того же порядка, что и произведение  $12wT$ . Поэтому для элементов с  $E_{Me-C} > E_{C-C}$  максимум (8) формально перемещается в область отрицательных размеров. Это не означает, что островки возникают на поверхности наноклапты безбарьерно. Как уже отмечалось, выражение (8) получено из рассмотрения сглаженной кривой  $\Delta G_g^{(EX)}$ , когда игнорируются локальные максимумы, связанные с началом заполнения следующего кольца гексагонов (рис. 5), и еще более тонкие детали функции  $\Delta G_g^{(EX)}$ , связанные с разрывом связей углерод–металл. Поэтому необходимо учитывать добавку к  $(\Delta G_g^{(EX)})_{max}$  вида  $\gamma E_{Me-C}$

$$(\Delta G_g^{(EX)})_{max} = \frac{\Omega^2}{24(wT + A')} + \gamma E_{Me-C}, \quad (9)$$

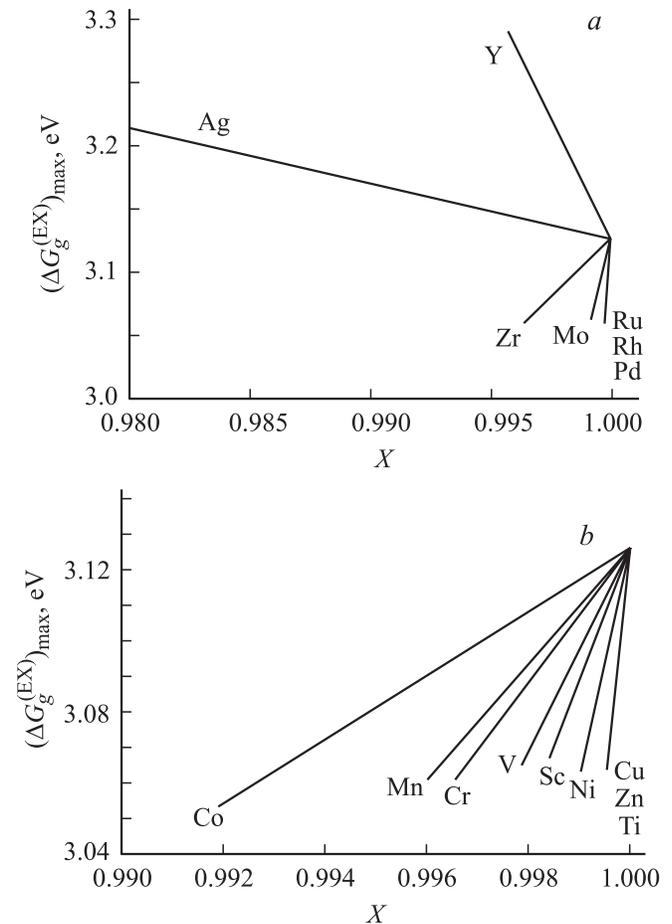
где  $0 < \gamma < 1$  — подгоночный параметр. Формула (9) верна при  $\Omega > 0$ , в противном случае первый член в ней должен быть попросту опущен.

Для Fe, Co и Ni  $\Delta E_{Me-C} > 0$  минимально среди элементов IV периода при  $k = 2$ , для меди также положительно при  $k = 1$ . Для группы палладия  $\Delta E_{Me-C} < 0$ .

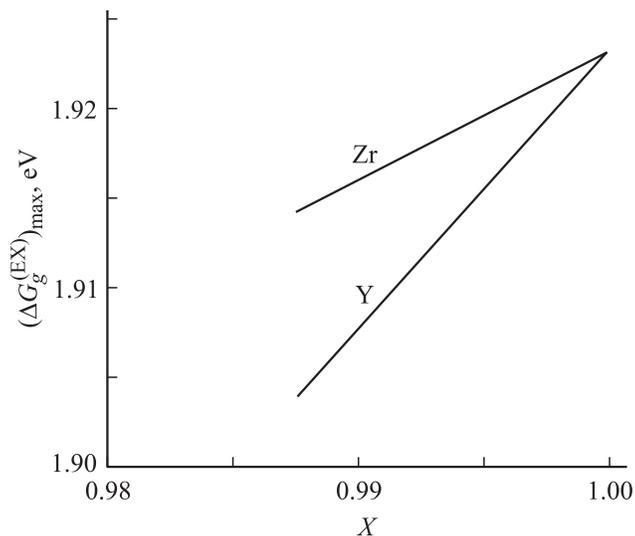
### 3. Техника расчета оптимального сокатализатора

При поиске оптимального соотношения компонентов в бинарном катализаторе мы исходили из того, что основным компонентом должен быть катализатор группы железа, а другие элементы будут играть роль малых добавок. Поэтому при расчете  $\Delta G_g^{(EX)}$  рассматривались комбинации Fe, Ni, Co с элементами IV и V периодов. При этом считалось, что параметры  $\Delta E_{Me-C}$  и  $A$  линейно соответствуют соотношению катализаторов:  $(\Delta E_{Me-C}, A) = (\Delta E_{Me-C}^{(1)}, A_1)X + (\Delta E_{Me-C}^{(2)}, A_2)(1 - X)$ , где 1 — основной компонент (железо, кобальт, никель) с мольной долей  $X$ , 2 — сокатализатор.  $X$  может быть любой, но такой, чтобы выполнялся критерий (7).

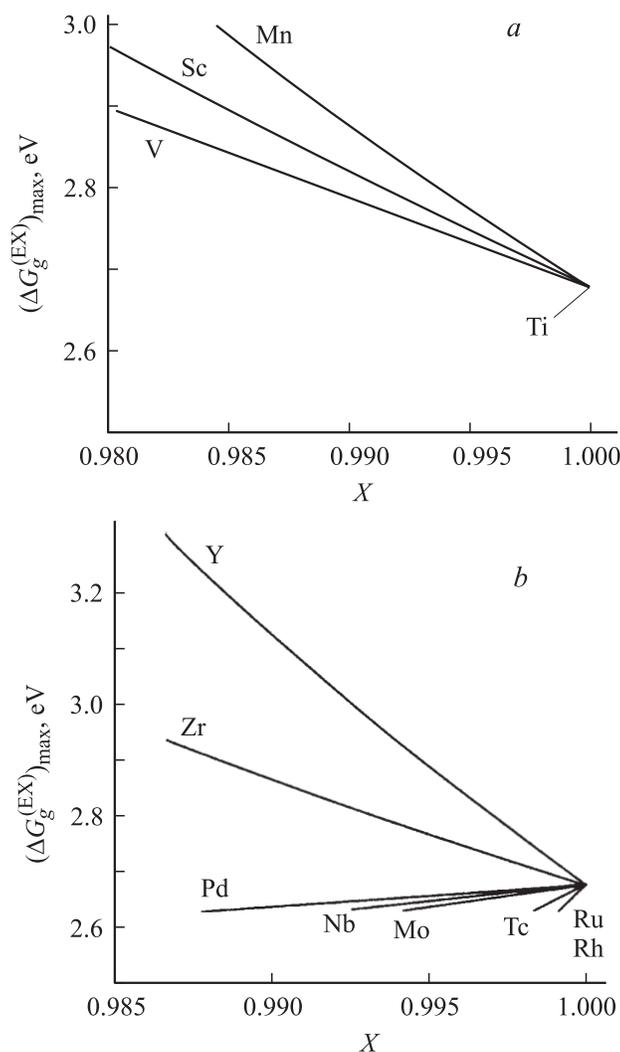
На рис. 6–8 построены зависимости максимума  $(\Delta G_g^{(EX)})_{max}$  от  $X$  для разных сокатализаторов с железом



**Рис. 6.** Максимум энергии Гиббса при зарождении графенового островка на катализаторе железо–элементы V (а) и IV (b) периодов.  $X$  — мольная доля Fe.



**Рис. 7.** Максимум энергии Гиббса при зарождении островка на катализаторе никель–элементы V периода.  $X$  — мольная доля Ni.  $\Omega < 0$ .



**Рис. 8.** Максимум энергии Гиббса при зарождении островка на катализаторе никель–элементы IV периода (a) и V периода (b).  $X$  — мольная доля Ni. Случай  $\Omega > 0$ .

и никелем при условии  $\beta - 12wT + \Delta E_{Me-C} > 0$ . Расчет велся на основе выражения (9). Графики обрываются при таких  $X$ , когда перестает выполняться (7).

При анализе этих графиков следует отметить, что ординаты нижних краев кривых (границы критерия (7)) близки и не дают основания считать один сокатализатор лучше или хуже другого. Более важна относительная величина добавки, необходимая для снижения барьера образования критического островка. Эта величина ниже для атомов с большей энергией химической связи с углеродом, если только их энергия ВдВ-взаимодействия с графеновой плоскостью не слишком велика, в противном случае переход от островка к нанотрубке невозможен.

При рассмотрении сокатализаторов железа привлекает внимание сочетание Fe–Ti (рис. 6, b), а для кобальта — Co–Mo. Это сочетание, найденное эмпирически, лежит в основе методов CoMoCat [19]. Рис. 6, a ставит Mo как сокатализатор в один ряд с „классическими“ катализаторами (Ru, Rh, Pd) и для железа. Существует, однако, точка зрения, что роль Mo лишь в том, его оксиды и карбиды способствуют выделению ароматических соединений, ускоряющих образование УНТ [1]. С нашей точки зрения, более вероятно следующее: как для Fe, так и для Co (в качестве чистых катализаторов) величина  $\Delta E_{Me-C} > 0$  и кривая  $\Delta G_g^{(EX)}$  имеет максимум, пропорциональный  $\Omega^2$ , при  $m_0 = \Omega / (12(wT + A)) > 0$ . Оптимизация может состоять в добавлении сокатализатора с большей по величине  $E_{Me-C}$  и не слишком большим  $A$ . При этом уменьшается и максимум  $(\Delta G_g^{(EX)})_{max}$ , и его положение  $(m_0)_{max}$ , однако  $(m_0)_{max}$  остается положительным. Резюмируя результаты по железу и кобальту, можно предположить, что для железа оптимальны Ti, Zn, а для кобальта (наряду с Mo) — ванадий.

В случае никеля  $\Delta E_{Me-C} \sim 0$ , и, если параметр  $\beta \sim \alpha_{NT}$  занижен или величина  $wT$  несколько выше, чем в случае железа, максимум  $(\Delta G_g^{(EX)})_{max}$  должен определяться из (9) без первого слагаемого. В этом случае производная  $d(\Delta G_g^{(EX)})_{max}/dX$  при  $X = 1$ , определяющая эффективность сокатализатора, равна  $d(\Delta G_g^{(EX)})_{max}/dX = \gamma(E_{Me-C}^{(1)} - E_{Me-C}^{(2)})$ . Оптимальным сокатализатором тогда должен быть атом элемента с минимальной энергией связи (а не максимальной, как в случае железа и кобальта). Таким элементом является иттрий (рис. 4, 7) в полном соответствии с экспериментом. Атомы остальных элементов (за исключением Zr) лишь ухудшают действие Ni-катализатора:  $d(\Delta G_g^{(EX)})_{max}/dX < 0$ . Особенно явно такая ситуация должна проявляться именно в дуге, когда температура  $T$  велика. Напротив, если  $\Omega > 0$ , добавка иттрия лишь ухудшает работу Ni-катализатора (рис. 8, b); оптимальными сокатализаторами в V периоде являются элементы группы палладия, а в IV периоде — цинк и титан.

В целом же революционных результатов использование сокатализаторов не дает — снижение барьера образования критического островка не превышает десятых eV, т.е. масштаба температуры, и увеличения

скорости роста УНТ можно ожидать в разы, но не на порядки.

#### 4. Интерпретация некоторых экспериментов по выращиванию УНТ в дуге с позиций предложенной модели

При небольших дополнительных предположениях модель позволяет „уведеть“ все дополнительные сокатализаторы, повышающие эффективность производства УНТ как в CVD-методе, так и в дуге. Это дает основание критически проанализировать альтернативы механизма ПЖК при зарождении нанотрубок в условиях дуги.

При дуговом методе производства ОНТ в толщу испаряемого графитового электрода (анода) добавляется катализатор. Горение дуги происходит, как и при дуговом синтезе фуллеренов, в атмосфере инертного буферного газа — гелия, но при несколько более высоком давлении — около 500 Torr. При этом до уровня  $\sim 5 \text{ mol.}\%$  рост содержания катализатора в аноде ведет к росту количества нанотрубок, далее — к снижению этого количества.

Возражения, предъявляемые к модели ПЖК в условиях дуги [8,13], сводятся при этом к следующему: 1) ОНТ эффективно образуются, когда испаряется большое количество углерода и незначительное количество металла, т. е. условия роста нанотрубок противоположны условиям их выращивания CVD-методами; 2) если источник углерода для роста аморфный (фуллереновая сажа), „перекачка“ его в УНТ связана с большим проигрышем в энтропии, и неочевидно, что выигрыш в энергии более существен [8]. По мнению авторов [8,13], так может быть лишь для нанотрубок с диаметром  $\geq 1 \text{ nm}$ , хотя в дуге синтезируются и ОНТ меньшего размера. Рассмотрим каждый из этих аргументов.

Квантово-химическое (КХ) моделирование показывает, что при конденсации углерода по пути фуллеренов атомы металла, захваченные кластерами типа кольца-цепочки, перемещаются на периферию этих кластеров. К сожалению, моделирование атомов переходных металлов методами КХ требует расширения количества базисных функций, и согласовать эти атомы с углеводородами в рамках одного КХ-метода весьма сложно. Одним из методов, описывающих металлы группы железа, является уже упоминавшийся метод ZINDO [18], указывающий, что в поверхностных углеродных кластерах атомы металла стремятся занять положения, максимально удаленные от поверхностей углеродных атомов („вывернутые положения“ [20]). Метод дает сильно искаженные конфигурации углеродных атомов, однако косвенным подтверждением факта „сбегания“ атомов металла на периферию являются сами эндофуллерены, в которых отношение числа „объемных“ атомов металла к числу „поверхностных“ атомов углерода мало.

Таким образом, атомы металла, с одной стороны, могут свободно испаряться с поверхности углеродных

кластеров, а с другой — не мешают сборке этих кластеров. К моменту, когда металл может начать конденсироваться, большая часть углерода заключена в поверхностных углеродных кластерах типа фуллеренов или недостроенных фуллеренов [21]. Детальный расчет соотношения концентраций таких кластеров (условно —  $n_{60}$ ) и свободных атомов металла  $n_{Me}$  весьма сложен и в данный момент еще не проведен. В зависимости от деталей этого расчета отношение  $n_{60}/n_{Me}$  может варьироваться от  $\sim 1/1$  до  $1/10$ . В первом случае возможен специфический механизм роста нанотрубок на недостроенных фуллеренах с участием атомов катализатора в газовой фазе [22], во втором — „классическая“ конденсация металла (скорее всего, гетерогенная). При этом фуллерен как поверхностный кристалл может частично или полностью растворяться в наноклапте металла (объемной структуре).

Возможно, что реализуются оба механизма одновременно. Если все же доминирует второй механизм, то при частичном растворении нерастворенная часть фуллереновой молекулы может стать зародышем роста УНТ. При движении в дуговой камере наноклапте может растворять много фуллеренов и трансформировать содержащийся в них углерод в нанотрубки. При этом иногда возникают конструкции типа морских ежей [23].

Вопрос изменения энтропии при трансформации углеродных частиц в нанотрубки требует детального понимания структуры сажи. Как показывают электронные фотографии „отмытой“ сажи [24,25] (т. е. сажи, полученной после экстраполяции фуллеренов) и наше численное моделирование [21,26], большая часть сажи — недостроенные фуллереноподобные конструкции, обладающие весьма низкой энтропией. Поэтому можно предполагать, что изменение энтропии при трансформации их в наночастицы „скозъ“ наноклапте катализатора минимально.

Наконец, весомым аргументом в пользу применимости модели роста УНТ из пересыщенных наноклапель к условиям дуги является то, что оптимальные катализаторы роста нанотрубок в дуге удовлетворительно предсказываются расчетной моделью, приспособленной к механизму ПЖК.

Таким образом, механизм роста УНТ из пересыщенных углеродом каталитических частиц не исключает других механизмов, но выглядит полностью применимым к условиям дуги. При этом находит, в частности, объяснение тот экспериментальный факт, что с ростом содержания металла в электроде выше некоторого значения выход нанотрубок падает. Причина его состоит в том, что атомы металла начинают мешать конденсации углерода „по фуллереновому пути“ — эти атомы не успевают переместиться на периферию кластера за характерное время между столкновениями и остаются внутри кластера. Структура кластеров углерод-металл хаотизируется, и они эффективно удерживают внутри себя атомы металла. За счет этого концентрация несвязанных металлических атомов, способных конденсироваться в капли, снижается. Температура конденсации

металла в наноклапте также снижается. Растворимость сложных углеродных структур в образовавшихся каплях оказывается невысокой. В результате не образуется ни фуллеренов, ни нанотрубок, зато формируется большое количество аморфного углерода.

При еще большем росте концентрации металла „фуллереновый путь“ оказывается перекрыт. Малые железо-углеродные кластеры должны иметь топологию, сходную с топологией металлических кластеров, а по мере роста числа атомов приобретать свойства металлических капель. Такой случай и его возможное применение к выращиванию ОНТ рассмотрены в [1,27].

## 5. Выводы

1) Развита в работе модель подтверждает эффективность известных катализаторов групп железа и палладия при выращивании УНТ. Эффективность катализатора связана не только с разложением углеродных носителей на поверхности каталитических частиц, но и с характеристиками взаимодействия каталитических частиц с зародышами нанотрубок: энергией ВдВ-взаимодействия  $A$  атом катализатора–графит и разностью энергий  $\Delta E_{Me-C}$  связи углерод–углерод и углерод–катализатор.

2) Модель предсказывает оптимальные сокатализаторы к железу и кобальту, эмпирически найденные в ходе экспериментов: добавки-платиноиды и молибден существенно понижают эффективный барьер образования критического зародыша, не меняя значительно эффективного значения параметра  $A$ . В случае никеля оптимальным сокатализатором оказывается иттрий (также в соответствии с экспериментом).

## Приложение

Максимальный угловой сегмент поверхности наноклапте данного радиуса, на который может опираться нанотрубка, оценивался следующим образом.

При малом угловом размере нанотрубки  $\varphi$  (рис. 9) можно аналитически рассчитать число ярусов гексагонов в области перехода нанотрубка–наноклапте, радиус кривизны  $R_c$  и энергию деформации. Число гексагонов  $M_6$  в полоске определяет длину купола, формируемого всей совокупностью полосок. Как нетрудно видеть из рис. 9, соотношение между параметрами  $r_{NT}$ ,  $R_c$ ,  $\varphi$  имеет вид

$$R_c = \frac{r_{NT} - R_{ND} \sin \varphi}{1 - \cos \varphi},$$

а угловая ширина полоски купола на рис. 2

$$\varepsilon = \frac{r_{NT} - R_{ND} \sin \varphi}{R_c \varphi} = \frac{R_c(1 - \cos \varphi)}{R_c \varphi} \approx \frac{\varphi}{2}$$

(угол  $\varepsilon$  показан на рис. 2). Геометрические соотношения, определяющие нарастание искажения углов  $\varphi_1^{(N)}$ ,  $\varphi_4^{(N)}$

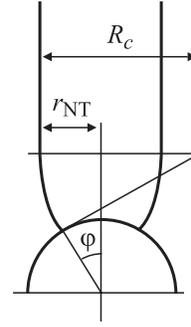


Рис. 9. Нанотрубка, наноклапте и область перехода от нанотрубки к наноклапте.

при переходе от гексагона с номером  $N$  к гексагону с номером  $N + 1$ , как нетрудно установить, имеют вид

$$\sin \varphi_4^{(N)} = \sin \varphi_1^{(N)} - \sin \varepsilon,$$

$$\sin \varphi_4^{(N)} = \sin(\varphi_4^{(N-1)} + \varepsilon) - \sin \varepsilon,$$

$$\sin(\varphi_1^{(N)} - \varepsilon) = \sin \varphi_1^{(N-1)} - \sin \varepsilon, \text{ причем } \varphi_1^{(1)} = \pi/3.$$

Длина образующей купола, равная  $R_c \varphi$ , составляет

$$l = a \left( \sum_{N=1}^{M_6} \frac{\sin(\varphi_4^{(N)} + \frac{\varphi_1^{(N)} - \varepsilon}{2})}{\sin(\frac{\varphi_1^{(N)} - \varepsilon}{2})} - \sum_{N=2}^N \cos \varphi_1^{(N)} \right) + l_{Me-C}.$$

При малых  $\varepsilon$

$$\varphi_4^{(1)} = \pi/3 - 2\varepsilon; \varphi_4^{(2)} = \pi/3 - 3\varepsilon; \varphi_4^{(3)} = \pi/3 - 4\varepsilon \text{ и т.д.}$$

$$\varphi_1^{(N)} = \varphi_4^{(N-1)} + \varepsilon,$$

$$l \approx Na \left( 2 + \frac{N+3}{4} \varepsilon \sqrt{3} \right) - \frac{a}{2} + l_{Me-C}.$$

Будем считать, что энергии искажения валентных углов для связей между углеродными атомами сосредоточены на атомах.

На рис. 2 темными кружками отмечены атомы углерода, которые надо учесть в пределах данной полоски, чтобы не дублировать эти атомы в соседних полосках.

Полагая, что на каждый такой атом приходится энергия искажения  $\gamma \sum_{k=1}^3 (\psi_k - 2\pi/3)^2$  (где  $\psi_k$  — валентные углы между связями данного атома, близкие к  $2\pi/3$ ), нетрудно показать, что суммарная энергия искажения углов в каждой полоске составляет в зависимости от длины полоски

$$\frac{\delta U}{6\gamma} = \sum_{N=1}^{M_6} \left[ \left( \varphi_4^{(N)} - \frac{\pi}{3} \right)^2 + \left( \varphi_4^{(N)} + \varepsilon - \frac{\pi}{3} \right)^2 \right].$$

При малых  $\varepsilon$

$$\frac{\delta U}{6\gamma} \approx \varepsilon^2 ((M_6 + 1)^2 + 1 + 2(2^2 + \dots + M_6^2))$$

$$= \frac{M_6}{3} \varepsilon^2 (2M_6^2 + 6M_6 + 7).$$

Суммарная энергия искажения  $\delta U_{\Sigma}$  получается умножением этого результата на число полосок

$$\frac{\delta U_{\Sigma}}{6\beta} = \frac{M_6}{3} \varepsilon^2 (2M_6^2 + 6M_6 + 7) \frac{2\pi r_{\text{NT}}}{a\sqrt{3}},$$

где

$$r_{\text{NT}} \approx \varphi \left( R_{\text{ND}} + M_6 a \left( 1 + \frac{M_6 + 3}{16} \varphi \sqrt{3} \right) - \frac{a}{4} + \frac{l_{Me-C}}{2} \right).$$

При заданном угле  $\varphi$  выражение для  $\delta U_{\Sigma}$  минимально при  $M_6 = 1$  и приближенно пропорционально  $\varphi^3$ . В то же время энергия искажения валентных углов на участке перехода от островка к наноклапте определена выше в виде  $E^{(1)} = \beta m$ , или

$$E^{(1)} = \beta R_{\text{ND}} \varphi / a \Psi.$$

Считая тогда, что  $\delta U_{\Sigma}^{(\text{max})} = f E^{(1)}$  (где  $f$  равно, например, числу  $e$ ), получаем для  $\varphi_{\text{max}}$  уравнение

$$\begin{aligned} \frac{15\pi}{\sqrt{3}} \gamma \varphi_{\text{max}}^3 (R_{\text{ND}} + a(3 + \varphi \sqrt{3})/4 + l_{Me-C}/2) \\ = f \beta \frac{(R_{\text{ND}} + h)\varphi}{\Psi}, \end{aligned}$$

откуда следует, что для достаточно больших наноклапте

$$\varphi_{\text{max}} \approx f^{1/2} \left( \frac{\beta \sqrt{3}}{15\pi \gamma \Psi} \right)^{1/2}.$$

При использовании брэннеровского потенциала C–C взаимодействия [28] параметр  $\gamma \approx 0.02$  eV,  $\beta = 1.2$  eV и угол  $\varphi_{\text{max}}$  близок к  $\pi/3$ .

Для получения более точного значения предельного угла было проведено моделирование с использованием брэннеровского потенциала. В этом случае при заданном угле  $\varphi$  с помощью метода Монте-Карло определялось положение атомов  $A, B, C, D$ , отвечающее минимальной энергии искажения, а также положение радикалов (атомов на границе заштрихованной области „NT“ на рис. 2, обозначающей границу „невозмущенной“ части нанотрубки) по отношению к наноклапте. Число гексагонов  $M_6$  в полоске купола (на рис. 2 оно составляет  $M_6 = 2$ ) при этом варьировалось, и величина  $\delta U_{\Sigma}$ , определенная численно, считалась верной, если она не менялась далее с ростом  $M_6$ . Практически для этого всегда было достаточно считать  $M_6 = 2$ .

Зависимость  $\delta U_{\Sigma}(\varphi)$  оказывается при этом более крутой, чем при проведении аналитической оценки, однако зависимость  $\varphi_{\text{max}}$  от размера наноклапты, рассчитанная из тех же соображений, что и раньше, по-прежнему является весьма слабой.

## Список литературы

- [1] Н.И. Алексеев. ЖТФ **74**, 45 (2004).
- [2] Н.И. Алексеев. ФТТ **48**, 1518 (2006).
- [3] Н.И. Алексеев. ФТТ **48**, 1527 (2006).
- [4] S. Sato, A. Kawabata, D. Kondo, M. Nihei, Y. Awano. Chem. Phys. Lett. **402**, 149 (2005).
- [5] A. Okamoto, H. Shinohara. Carbon **43**, 431 (2005).
- [6] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, M.A. Minke, S.W.T. Yadav, J.C. Withers. Chem. Phys. Lett. **217**, 191 (1994).
- [7] C.J. Lee, J. Park, J.M. Kim, Y. Huh, J.Y. Lee, K.S. No. Chem. Phys. Lett. **327**, 277 (2000).
- [8] A.V. Krestinin, M.B. Kislov, A.G. Ryabenko. J. Nanosci. Nanotechnol. **4**, 390 (2004).
- [9] Е.И. Гиваргизов. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. Наука, М. (1977). 304 с.
- [10] G.O. Tibbets. J. Cryst. Growth **66**, 632 (1984).
- [11] A. Thess, R. Lee, P. Nicolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J. Fischer, R.E. Smalley. Science **273**, 483 (1996).
- [12] C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nicolaev, R.E. Smalley. Appl. Phys. A **72**, 573 (2001).
- [13] А.В. Крестинин. Рос. хим. журн. XLVIII, 21 (2004).
- [14] V.V. Kovalevski, A.N. Safronov. Carbon **36**, 963 (1998).
- [15] Р.А. Буянов. Закоксывание катализаторов. Наука, Новосибирск (1983). 578 с.
- [16] S. Amelinkx, X.B. Zhang, D. Bernaert, X.F. Zhang, V. Ivanov, J.B. Nagy. Science **265**, 635 (1994).
- [17] Н.И. Алексеев, Н.А. Чарыков, Е.В. Кустова. ФТТ, в печати.
- [18] Ж. Попл. УФН **172**, 349 (2002).
- [19] Э.Г. Раков. Рос. хим. журн. XLVIII, 12 (2004).
- [20] Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев. ЖТФ **75**, 112 (2005).
- [21] Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев. ЖТФ **71**, 71 (2001).
- [22] Н.И. Алексеев, Б.М. Филиппов. ФТТ, в печати.
- [23] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi. Jap. J. Appl. Phys. **33**, L 526 (1994).
- [24] П. Харрис. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М. (2003). 336 с.
- [25] P.J.E. Harris, S.C. Tsang, J.B. Claridge, M.L. Green. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **90**, 2799 (1994).
- [26] Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев. ЖТФ **72**, 121 (2002).
- [27] Н.И. Алексеев. ЖТФ **74**, 51 (2004).
- [28] D.W. Brenner. Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).