

Исследование процесса сборки дисперсного углерода в структурноупорядоченные системы

Г. И. Раздьяконова, В. А. Лихолобов, Е. А. Киселева, Т. Ю. Цибулько,
О. А. Кохановская, М. В. Тренихин

Обнаружен колебательный ход адиабат сжатия частиц дисперсного углерода, не зависящий от размеров и степени их полидисперсности. Критические давления сжатия до относительной плотности частиц 0,64 линейно возрастают с увеличением отношения длины агрегатов к диаметру частиц в них.

Ключевые слова: дисперсный углерод, механическая активация, плотноупакованный, полидисперсность, графитизация, адиабата сжатия

The oscillatory course of compression adiabatic curves of carbon black particles, not depending on sizes and degree of their polydispersity is found. Critical pressures of compression to relative density of particles 0,64 linearly increase with increase in the relation of aggregates length to primary particles diameter of in them.

Keywords: carbon black, mechanical activation, dense packing, polydispersity, graphitization, compression adiabatic curve

Введение

Одной из проблем нанотехнологии углеродных материалов является компактирование наноструктурированного дисперсного углерода с получением новых углеродных материалов, перспективных для их дальнейшего использования в области нанофотоники, электронике, энергетике, катализе и других областях [1–4]. Проблема организации, устойчивости и сложности структуры компакта напрямую связана с полезными функциями создаваемой системы, в том числе с возможностью заполнения межглобулярных пустот матрицы с размерами 10–200 нм разными материалами. Для решения обозначенных задач в качестве типовых матричных материалов в настоящее время используют керамические глобулы, однако их замена на углеродные открывает перспективы создания новых видов изделий миниатюрной техники, поскольку углерод обладает не только в 1,5 раза меньшей плотностью, но и электропроводными свойствами.

Сложность использования выпускаемых видов технического углерода для подобных целей определяется его структурностью, обусловленной простран-

ственной разветвлённостью его первичных агрегатов, неизбежно образующейся в процессе его синтеза.

Технический углерод состоит из глобул, сросшихся в процессе их синтеза в единые параграфитовые структуры сфероидной, эллипсоидной, линейной или разветвлённой формы [5]. Для получения плотных его упаковок наиболее пригодна линейная форма агрегатов, то есть его низкая структурность. Такой формой в наибольшей степени обладают первичные агрегаты низкоструктурного технического углерода Термокс П161. Но из-за их высокой протяженности образование упорядоченной структуры затруднено [6], и для достижения высокой относительной плотности упаковки требуется значительное в 3–5 раз сокращение длины его агрегатов. По шкале твёрдости материалов технический углерод характеризуется средней твердостью, равной 6–7 единиц шкалы Мооса [7]. Перспективным методом для снижения его структурности является механическая активация с помощью различного рода активаторов (дезинтеграторов, атриторов и других устройств) [8, 9], использованная в данной работе. Малоизученным является и процесс упаковки технического углерода в структурноупорядоченные

системы, то есть системы с ближним или дальним порядком расположения частиц.

Цель работы — исследование процесса сборки в структурноупорядоченные системы наноструктурированного дисперсного углерода с разным отношением длины агрегата к диаметру его частиц.

Экспериментальная часть

Использовали низкоструктурный технический углерод марки Термокс — П161, полученный в ИППУ СО РАН из углеводородного сырья, и технический углерод марки Т900, полученный путём термического разложения природного газа на Туймазинском заводе технического углерода. Физико-химические свойства образцов П161 и Т900 приведены в таблице.

Таблица

Свойства	Технический углерод марки	
	П161	Т900
Удельная поверхность (NSA) по ASTM D 6556, м ² /г	225	9
Удельная поверхность (STSA) по ASTM D 6556, м ² /г	181	9
Абсорбция дибутилфталата по ГОСТ 25699.5-90, см ³ /100г	55	36
Среднеарифметический диаметр частиц в первичных агрегатах, нм	18	250
Средний ситовой диаметр первичных агрегатов, нм	180	250

Низкая структурность П161 обусловлена условиями получения. Предотвращение коагуляции и последующего структурирования его наноглобул осуществляется за счет электростатического фактора путем введения в сырьевую смесь калия хлористого.

Механическую активацию порошка дисперсного углерода П161 проводили по циклическому режиму помола методом “сухого” измельчения с помощью планетарной мельницы Pulverisette 6 (FRITSCH) в агатовом размольном стакане радиусом 0,05 м с частотой вращения агатовых шаров 450 об./мин в течение заданного (от нескольких минут до 3 ч) времени.

Стабилизацию частиц при механической активации осуществляли с помощью поверхностно-активных веществ цетилапиридиния хлористого (ЦПХ) и стеариновой кислоты (СК) с содержанием основного вещества не менее 99,5 %. Дозу стабилизатора рассчитывали из условия его поверхностной концентрации 1 мг/м².

Методы исследования

Средний ситовой диаметр D_w первичных агрегатов определяли ультрамикрофильтрацией через мембраны Нуклепор [10]. Среднеарифметический диаметр частиц в первичных агрегатах — методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM 2100 “JEOL” по методике [11]. Удельную поверхность (полную NSA и внешнюю STSA) определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе Gemini 2380 по методике [12]. Интенсивности полос D, D_a и G, характеризующих аморфную (D-полоса) микрокристаллическую (D_a-полоса) и кристаллическую (G-полоса) фазы в дисперсном углероде, исследовали методом комбинационного рассеяния (КР) света на спектрометре RFS-100/s (“Bruker”) с квазиобратной геометрией при возбуждении лазером с длиной волны 785 нм, мощностью до 200 мВт и спектральным разрешением 3 см⁻¹. Определяли отклонения в параметрах индивидуальных компонент — интенсивность, положение максимума, полуширину, площадь под компонентой. Разложение сложных контуров проводили с помощью программы Origin 6.5, используя модель Lorentz, о близком соответствии к которой указывали коэффициенты корреляции — не менее 0,9.

Результаты и их обсуждение

Исходный образец технического углерода Т900 состоял преимущественно из единичных глобул с диаметрами 50 – 400 нм, а образец П161 — из связанных глобул с диаметрами 15 – 20 нм (рис. 1).

На рис. 1 видно, что глобулярные частицы объединены в параграфитовые структуры цепочечного строения — первичные агрегаты длиной около 200 нм преимущественно линейного типа [7].

При механической активации на воздухе образца технического углерода П161 наблюдали снижение размера агрегатов D_w в зависимости от энергии E по уравнению

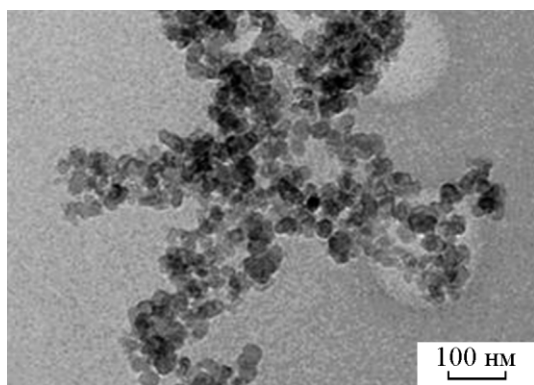
$$D_w = 180 - 9,6 \cdot \lg E (R^2 = 0,96).$$

Среднюю удельную энергию E , затраченную на размол 1 г порошка в течение 1 с в (МДж·с)/г вычисляли по формуле

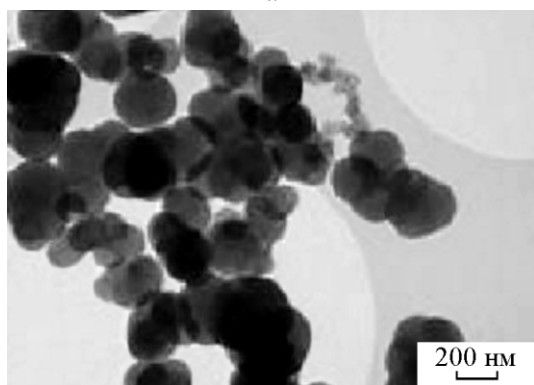
$$E = 2mr^2\pi^2\nu^2\tau,$$

где r — радиус размольного стакана, м; ν — частота вращения, с⁻¹; τ — время механоактивации, с; m — масса образца, г.

В ходе механоактивации оптический диаметр D_v первичных агрегатов приближается к ситовому D_w ,



a



б

Рис. 1. ПЭМ: *a* – агрегат технического углерода П161, *б* – углеродные глобулы Т900.

как показано на рис. 2, что обусловлено расколом агрегатов наноструктурированного технического углерода.

При механической активации образца технического углерода П161 в присутствии ПАВ происходило ещё большее снижение размера агрегатов D_w от 180 до 80 нм (рис. 3), но изменений размеров глобулярных частиц, связанных в первичные агрегаты, не наблюдали.

В ходе механической активации происходила частичная графитизация наноструктурированного дисперсного углерода. На рис. 4 показаны доли углеродных фаз в образцах дисперсного углерода П161 исходного (образец 1) при его активировании в течение 40 мин (образец 2), рассчитанные из отношения площадей каждого пика в КР-спектре к сумме площадей пиков всех фаз.

На рис. 4 приведены типичные КР-спектры образцов 1 и 2. Во всех спектрах присутствовали две основные хорошо выраженные полосы в области частот 1250–1350 (D) и 1500–1600 (G) см^{-1} . Каждая из полос на всех спектрах ассиметрична относительно максимума, что указывает на неоднородный характер их уширения. На КР-спектрах сравниваемых образцов

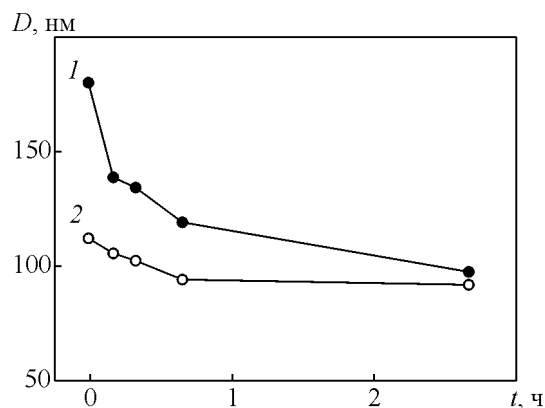


Рис. 2. Изменение среднего ситового (D_w) (1) и оптического (D_v) (2) диаметров первичных агрегатов технического углерода П161 от продолжительности его активации на воздухе.

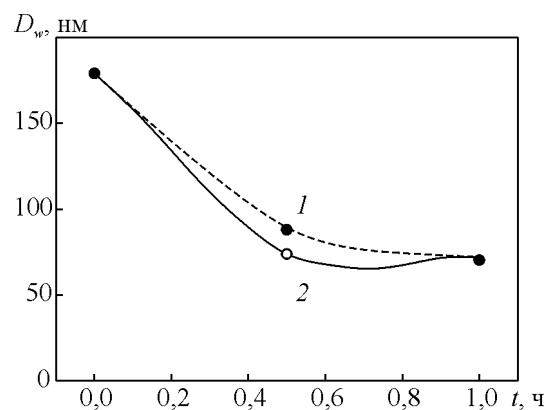


Рис. 3. Изменение среднего ситового диаметра первичных агрегатов технического углерода П161 в ходе его механоактивации на воздухе в присутствии: 1 – СК, 2 – ЦПХ, от продолжительности измола t .

на фоне D-полосы механоактивированного образца появляются дополнительные пики в области частот 1450–1500 см^{-1} (D_a). В процессе механоактивации в частицах дисперсного углерода П161 происходит рост долей кристаллической G и микрокристаллической D_a фаз, изменения структуры технического углерода направлены в сторону графитации наночастиц. По данным электронной микроскопии в результате механоактивации исходного образца П161 в его глобулах происходит заметное упорядочение графеновых слоёв, возрастает степень их взаимной параллельности и пространственной протяжённости. Среднее расстояние между графеновыми слоями в глобулах механоактивированного образца составило $0,365 \pm 0,010$ нм (рис. 5), что несколько ниже диапазона 0,37–0,38 нм, типичного для технического углерода, полученного печным способом [13, 14].

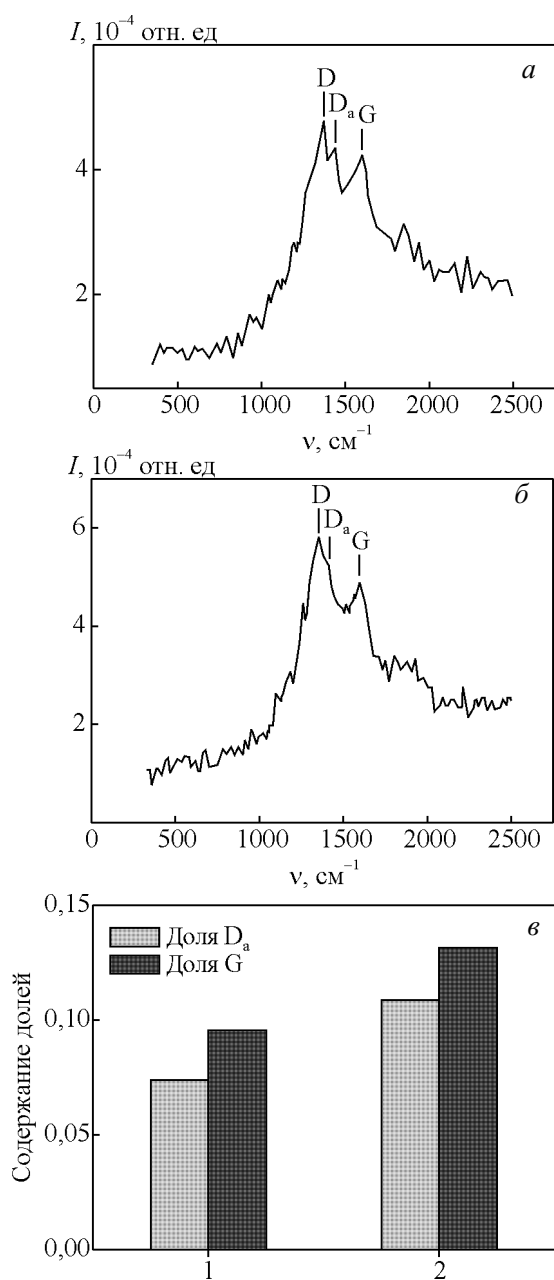


Рис. 4. Полные КР-спектры образцов дисперсного углерода исходного (а) и механоактивированного (б) и соотношение долей компонентов D_a- и G-фаз в образце 1 (а) и образце 2 (б) относительно содержания D-фазы (в), принятого за 1.

Полученные образцы механоактивированного дисперсного углерода П161, а также глобул технического углерода Т900, свойства которого описаны нами ранее в [15], подвергали одноосному сжатию с помощью лабораторного прессы при комнатной температуре в матрице из закалённой стали до давления 0,5 ГПа. С целью установления оптимальной

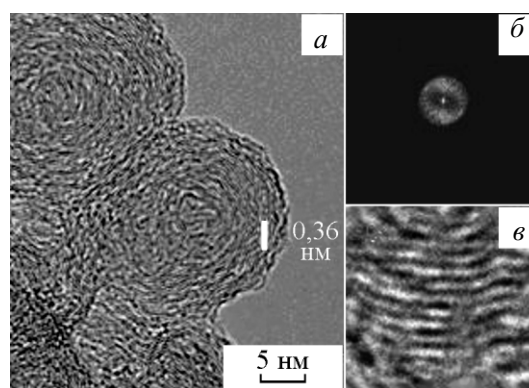


Рис. 5. ПЭМ-изображение глобул (а), электронограмма (б) и изображение графеновых слоёв (в) технического углерода П 161, механоактивированного на воздухе.

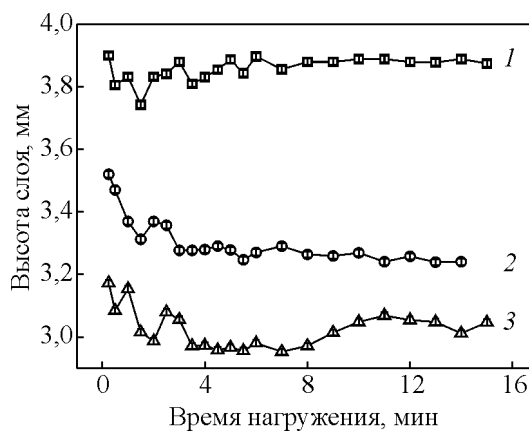


Рис. 6. Изменение хода пуансона от продолжительности выдержки образцов технического углерода П161 (1, 2) и Т900 (3) при давлении 0,08 ГПа (1, 3) и 0,31 ГПа (2).

продолжительности сжатия оценивали осевое смещение пуансона методом последовательной фотосъёмки с обработкой снимков в редакторе векторной графики компьютерной программы CorelDRAW.

Ход смещения пуансона при компактировании технического углерода П161 (структурированного в агрегаты) и Т900 (глобул), измеренный с относительной погрешностью 0,2%, показан на рис. 6.

В течение наблюдаемого времени сжатия углеродных частиц обнаружен колебательный ход движения частиц независимо от их формы (Т900 — сферические частицы, П161 — агрегаты) и приложенного давления. Возможной причиной замедленного изменения структуры частиц в компактах является их трение, сила которого может быть соизмерима с давлением сжатия. Поверхность углеродных частиц состоит из изогнутых графеновых

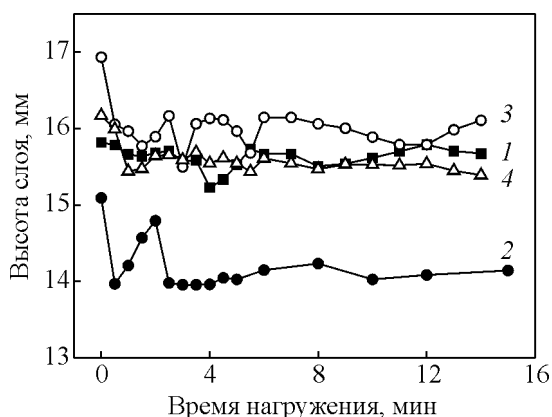


Рис. 7. Динамика изменения высоты слоя стеклосфер диаметром 2,5 мм (1) и 1,8 мм (2) и их смеси с содержанием мелкой фракции 75% (3) и 50% (4) под нагрузкой 1,2 кг (1, 2) и 1,6 кг (3, 4) во времени.

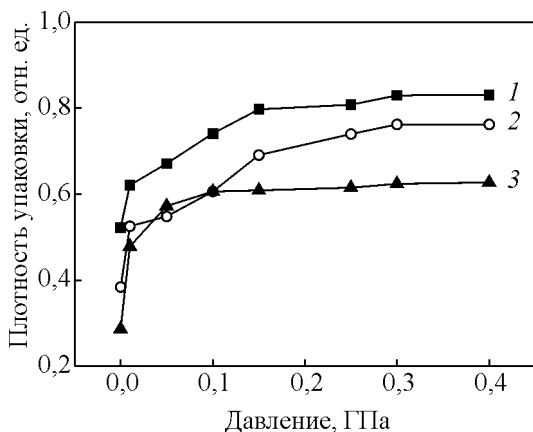


Рис. 8. Экспериментальные данные зависимости плотности упаковки глобул Т900 (1) и агрегатов П161 протяженностью 80 (2) и 180 нм (3) от давления сжатия.

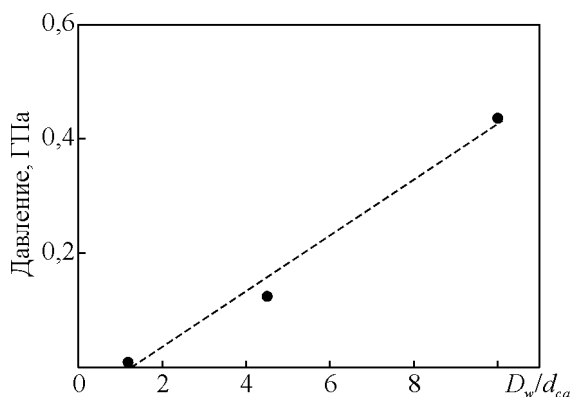


Рис. 9. Экспериментальная зависимость критических давлений (P) сжатия до относительной плотности 0,64 (рис. 8) от соотношения линейных размеров первичных агрегатов углеродных частиц.

слоев (рис. 5), что придаёт ей шероховатость. Для выяснения влияния рельефа поверхности частиц на указанные явления проведен подобный эксперимент со стеклосферами — стеклянным бисером диаметром 1,8 мм и 2,5 мм, который имеет гладкую поверхность. Высоту слоя стеклосфер подбирали с учетом одинакового соотношения высоты и диаметра реальных таблеток технического углерода, получаемых в пресс-форме.

На поверхность стеклосфер, помещённых в цилиндр, устанавливали груз заданной массы и через интервалы времени производили съемку его осевого смещения при нагрузке от 0,6 до 1,2 кг.

Выявлен аналогичный колебательный характер изменения высоты слоя стеклосфер при одноосном сжатии (рис. 7), который также обусловлен перераспределением стеклосфер не только внутри слоёв, наблюдаемый в иных сыпучих средах [16], но и между слоями.

При исследовании стеклосфер интересными оказались следующие факты. Из рис. 7 видно, что мелкие стеклосферы (1,8 мм) переупаковываются дольше во времени, чем крупные (2,5 мм). Амплитуда колебаний слоя полидисперсных стеклосфер выше, чем монодисперсных. Следовательно, плотность упаковки будет зависеть от продолжительности процесса сжатия, размера частиц и фракционного состава порошка.

Из похожего колебательного характера движения сжатых углеродных глобул и их агрегатов, а также стеклосфер следует вывод, что, независимо от формы частиц, размера и полидисперсности, их упаковка протекает по одинаковому механизму. В области небольших давлений сжатия происходит упругая деформация частиц между слоями. Наблюдаемые явления смещения верхних границ компактов связаны со сближением частиц дисперсной системы, перемещением и скольжением их друг относительно друга (на кривой компактирования появляется нижний экстремум), при этом возможно появление расклинивающего давления на соседние частицы в верхнем ряду, что приводит к удалению их друг от друга (на кривой компактирования появляется верхний экстремум). Амплитуда вынужденных колебаний высоты слоя частиц в сжатом слое затухает постепенно, при этом система частиц медленно приближается к постоянной плотности их упаковки.

Относительную плотность ρ определяли компактам технического углерода, полученным вблизи их постоянной плотности упаковки, по формуле

$$\rho = 1 - \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \cdot \rho_2,$$

где $\rho_2 = \frac{m}{hs}$, m — масса пробы, г; h — высота

таблетки, см; s — площадь основания таблетки, см². Значения рентгеновской плотности ρ_1 технического углерода принимали равной 2,09 г/см³ [17].

Кривые сжатия испытуемых углеродных порошков (рис. 8) имели подобный вид, но различались по порядку их расположения на графике.

Полученные экспериментальные результаты в целом согласуются с модельными адиабатами сжатия нанопорошков [15, 16]. В соответствии с номограммой получение характерной для опаловой матрицы относительной плотности от 0,64 до 0,74 возможно при давлении на компакт от 0,2 до 1,3 ГПа. Однако сжатие структурированных частиц углерода давлением 0,165 ГПа приводит к необратимой деформации глобулярных углеродных микрочастиц [18] и первичных агрегатов наночастиц [19, 20]. Экспериментальные данные критических давлений сжатия дисперсного углерода для достижения плотности упаковки 0,64, характерной для появления в компакте структуры опаловой матрицы, зависят от отношения длины первичных агрегатов D_w к среднеарифметическому диаметру частиц d_{ca} , входящих в агрегаты (рис. 9).

Таким образом, компактирование структурированных частиц технического углерода с получением предельных плотных его упаковок затруднено. Критические давления сжатия при относительной плотности частиц в компакте, характерной для структуры опаловой матрицы, линейно возрастают с увеличением отношения длины агрегатов к диаметру частиц в них.

Выводы

1. Показана возможность диспергирования первичных агрегатов наноразмерных частиц технического углерода механической активацией при средней удельной энергии удара в активаторе более 0,3 (МДж·с)/г в присутствии ионогенных ПАВ в качестве стабилизаторов.

2. Выявлена частичная графитизация наночастиц технического углерода при их механической активации.

3. Обнаружен колебательный ход адиабат сжатия глобулярных частиц, не зависящий от природы, размеров и степени полидисперсности частиц.

4. Показано, что критические давления сжатия при получении предельно плотноупакованных углеродных частиц линейно возрастают с увеличением отношения длины агрегатов к диаметру частиц в них.

Литература

1. Khasanov O.L., Pokholkov Yu.P., Dvilis E.S. Particularities of powerful ultrasound action on nanostructured powder. Abstracts of the materials research society "Spring Meeting", 13 – 17 april 1998 San-Francisco, San-Francisco: MRS, 1998, p. 274.
2. Khasanov, O.L., Pokholkov, Yu.P., Ivanov, Yu.F., Ljubimova, L.L. and Makeev, A. A., Effect of ultrasonic compaction of nanopowder on structure and fracture character of zirconia nanoceramics. Fracture mechanics of ceramics. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2002, v. 13, p. 503 – 512.
3. Khasanov, O.L., Dvilis, E.S., Sokolov, V.M., Pokholkov, Yu.P. A compaction method to make uniformly dense ceramic bodies of complex shape. Key Engineering Materials, 2004, v. 264 – 268, no. 1, p. 241 – 244.
4. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Sokolov V.M. Compressibility of the structural and functional ceramic nanopowders. Journal of the European Ceramic Society, 2007, v. 27, no. 2 – 3, p. 749 – 752.
5. Herd, C. R., Mc Donald, G. C., Hess, W. M. Morphology of carbon-black aggregates: fractal versus euclidean geometry. Rubber chemistry and technology, 1991, v. 65, no. 1, p. 107 – 129.
6. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие. Под ред Каца Г.С. и Милевски Д.Е. М.: Химия. 1981, 736 с.
7. Иванов В.Н. Словарь-справочник по литейному производству. М.: Машиностроение, 1990, 384 с.
8. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986, 305 с.
9. Аввакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, 2009, 342 с.
10. Stacy, C.J., Johnson P.H., Kraus G. Effect of carbon black structure aggregate size distribution on properties of reinforced rubber. Rubb. Chem. Technol., 1975, v. 48, no. 2, p. 538 – 547.
11. ASTM D3849-89 Standart Test Methods for Carbon Black. Primary Aggregate Dimensions from Electron Microscope Image Analysis Rubber. Book of ASTM, Volume 09.01 "Rubber, Natural and Synthetic - General Test Methods; Carbon Black". Easton: American society for testing and materials, 1990, 858 p.
12. ASTM D6556-04 Standard Test Method for Carbon Black. Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption. Book of ASTM, Volume 09.01 "Rubber, Natural and Synthetic — General Test Methods; Carbon Black". Easton: American society for testing and materials, 2004, 1250 p.
13. Филиппева А.А., Раздьяконова Г. И., Шопин В. М., Лихолобов В. А. Исследование процесса формирования плотноупакованного материала на основе глобулярного дисперсного углерода. Перспективные материалы, 2010, № 3, с. 84 – 90.
14. Протасова О.В. и др. Исследование особенностей структуры некоторых углеродных наноматериалов.

- Тр. всеросс. научн. молод. школы-конф. "Химия под знаком "СИГМА". Исследования, инновации, технология", 14 – 22 мая 2012 Омск, Омск: ИК СО РАН, 2012, с. 97 – 98.
15. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. Моделирование процесса компактирования нанопорошков в рамках гранулярной динамики. Ж. технич. физики, 2011, т. 81, вып. 7, с. 18 – 29.
16. Болтачев Г.Ш. и др. Модель динамического прессования гранулированной среды. Прикладная механика и техническая физика, 2008, т. 49, № 2, с. 211 – 215.
17. Печковская, К.А. Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968, 368 с.
18. Раздьяконова Г.И., Цибулько Т.Ю. Закономерности диспергирования технического углерода при механической активации. Тр. всеросс. научн. молод. школы-конф. "Химия под знаком "СИГМА". Исследования, инновации, технология", 14 – 22 мая 2012 Омск, Омск: ИК СО РАН, 2012, с. 121 – 122.
19. Patel A.C. Der nächste Schritt auf dem Gebiet der Strukturmessung an Russen. Gummi, Asbest, Kunstst., 1978, v. 31, no. 10, p. 781 – 784.
20. Medalia A.I. Morphology of aggregates. I. Calculation of shape and bulkiness factors; application to computer-simulated random flocs. J. colloid int.sci., 1967, v. 24, no. 3, p. 393 – 404.

Статья поступила в редакцию 17.09.2012 г.

Раздьяконова Галина Ивановна — Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской Академии наук (ИППУ СО РАН) (г. Омск), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физической химии углеродных материалов. E-mail: rgi@ihpp.oscsbras.ru, galina-omsk@mail.ru.

Лихолобов Владимир Александрович — Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской Академии наук (ИППУ СО РАН) (г. Омск), директор ИППУ СО РАН, член-корреспондент РАН. Специалист в области химического конструирования нанесенных гетерогенных катализаторов. E-mail: val@ihcp.oscsbras.ru.

Киселева Евгения Алексеевна — Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской Академии наук (ИППУ СО РАН) (г. Омск), кандидат химических наук, инженер. Специалист в области коллоидной химии углеродных материалов. E-mail: e.kiseleva157@yandex.ru.

Цибулько Татьяна Юрьевна — Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской Академии наук (ИППУ СО РАН) (г. Омск), инженер. Специалист в области исследования углеродных материалов. E-mail: kokhanovskaya@ihpp.oscsbras.ru.

Кохановская Ольга Андреевна — Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской Академии наук (ИППУ СО РАН) (г. Омск), кандидат химических наук, инженер. Специалист в области физической химии углеродных материалов. E-mail: kokolga@yandex.ru.

Тренихин Михаил Викторович — Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской Академии наук (ИППУ СО РАН) (г. Омск), кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области исследования материалов электронной микроскопией. E-mail: tremv@ihcp.oscsbras.ru.