

# Исследование процесса формирования плотнупакованного материала на основе глобулярного дисперсного углерода

А. А. Филиппева, Г. И. Раздьяконова, В. М. Шопин, В. А. Лихолобов

---

На основании экспериментальных данных по компактированию дисперсного порошка углерода определены эмпирические уравнения сжимаемости. Методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии изучены характеристики осажденных слоев углеродного порошка различных фракций. Подтвержден фрактальный характер распределения сфероидных частиц дисперсного углерода по высоте при послойном осаждении.

**Ключевые слова:** глобулярный дисперсный углерод, прессование, осаждение, ПАВ, координационное число укладки частиц, АСМ.

---

The empirical equations of compressibility are defined on the basis of an experimental data on stacking a disperse carbon powder. The besieged layers characteristics of a carbon powder of various fractions are study by methods of optical, raster and appearing through electronic microscopy. A fractal character of the distribution of spheroid particles of the disperse carbon on a height is confirmed at a level-by-level sedimentation.

**Key words:** a disperse globular carbon, a pressing, a sedimentation, a surfactant, the coordination number of a stacking of particles, AFM.

---

## Введение

В последние годы большое внимание уделяется развитию технологий получения плотнупакованных материалов, обеспечивающих дальний порядок в расположении сферических частиц. Среди достижений в этом направлении можно считать разработанную в [1] методику создания оптической керамики на основе наноразмерных порошков. Большой интерес также вызывают попытки создания углеродных опалов, область применения которых чрезвычайно широка — от электродов суперконденсаторов и холодных эмиттеров до мембранно-адсорбционных элементов и носителей катализаторов. Из плотнупакованных частиц дисперсного углерода можно формировать изотропные пленки, а если межглобулярные пустоты углеродной матрицы заполнить различными полупроводниковыми или сверхпроводящими металлами, ферромагнетиками, оптически активными и другими материалами, то это позволит создавать трехмерные наносистемы, обладающие

уникальными свойствами [2]. Прекурсором таких плотнупакованных углеродных материалов может служить глобулярный дисперсный углерод.

Сложность разработки технологических процессов получения плотнупакованных систем обусловлена необходимостью их проведения в условиях существования градиентов давления и электрохимических потенциалов компонентов, при этом разделить и оценить влияние каждого из этих факторов очень сложно [3–5].

С другой стороны, не меньшую сложность представляют и методические аспекты исследования плотнупакованных структур и свойств созданных на их основе материалов, в том числе расчет плотности заполнения структур из сферических частиц с заданным распределением по размерам. Наиболее распространенным методом исследования дисперсных материалов является моделирование их структуры с помощью системы твердых сфер [6, 7].

Случай монодисперсной упаковки, когда все сферы имеют одинаковый радиус, изучен достаточно

подробно, однако на практике чаще всего приходится иметь дело с полидисперсными структурами, сформированными из глобулярных частиц разного размера.

В данной работе изучено влияние степени полидисперсности глобулярных частиц углерода марки Т900 и давления прессования на плотность упаковки образующегося углеродного материала.

### Методика эксперимента

Исследования проводились с использованием глобулярных частиц дисперсного технического углерода марки Т900, полученного термическим способом в производственных условиях (рис.1). Порошок дисперсного углерода имел удельную геометрическую поверхность  $12,2 \text{ м}^2/\text{г}$  [8], оценки по методике [9] показали, что объем пор, заполняемых дибутилфталатом, составляет  $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ . Пикнометрическая плотность порошка в гелии равна  $1,8683 \text{ г}/\text{см}^3$ , в этиловом спирте —  $1,7926 \text{ г}/\text{см}^3$ , кажущаяся плотность, определенная по методике [10], составляет  $1,6065 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Порошок состоял из почти сферических частиц диаметром от 45 до 435 нм (рис. 2). Однородность

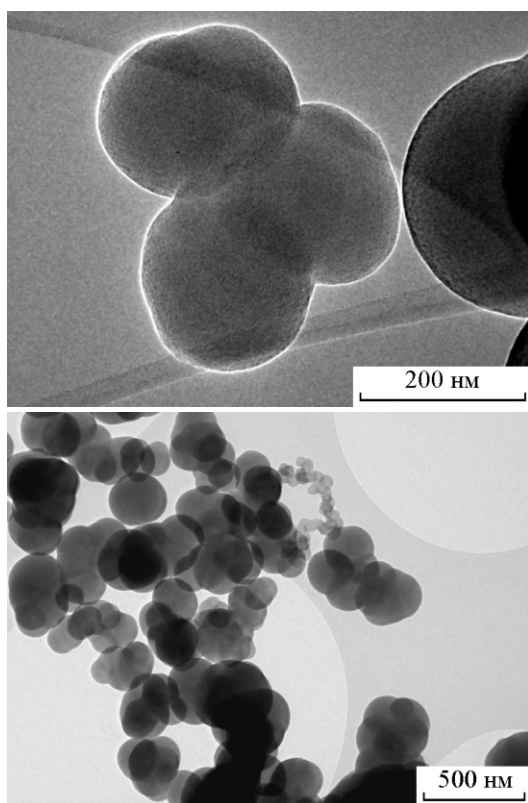


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение частиц дисперсного углерода при разном увеличении.

распределения частиц по размерам в порошковой смеси оценивали по показателю  $K$ , который рассчитывался по формуле [11]

$$K = \frac{d_{84} - d_{16}}{2d_{50}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $d$  — диаметр частиц, доля которых составляет 0,16 от общего числа ( $d_{16}$ ), 0,84 ( $d_{84}$ ) и 0,50 ( $d_{50}$ ). В нашем случае однородность порошка была невелика и  $K = 111\%$ .

Средний диаметр частиц порошка определяли путем анализа электронномикроскопических изображений (микроскоп JEM-2010) с помощью программы Image Analysis.

Перед прессованием порошок предварительно просеивали через сито с ячейкой 0,10 мм и высушивали при  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ . Образцы в виде таблеток получали прессованием навесок порошка массой от 0,3 до 0,5 г, помещенных в стальную матрицу диаметром 10 мм, пуансоном площадью  $0,785 \text{ см}^2$ , на платформе которого размещались грузы разной массы. Время прессования составляло 1 мин, давление — от 2 до 27 МПа.

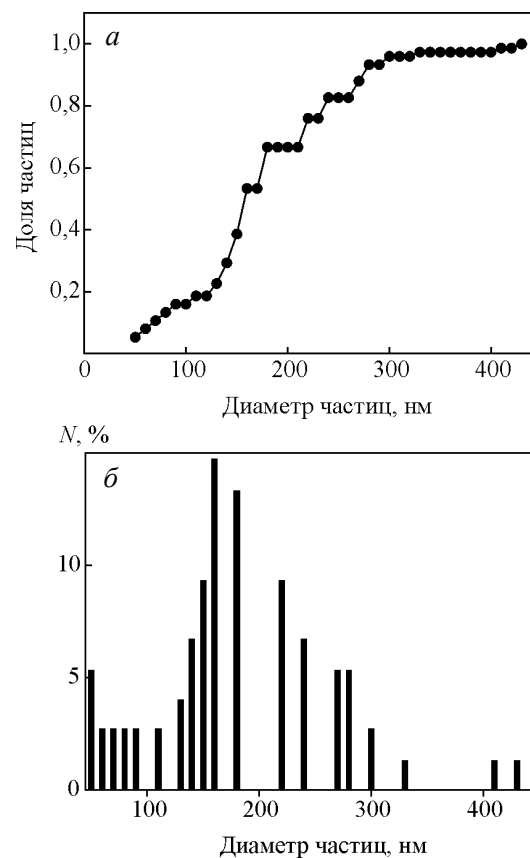


Рис. 2. Интегральная кривая (а) и гистограмма распределения частиц порошка углерода по размерам (б).

Для сравнения такие же таблетки прессовали из пасты, полученной смешиванием порошка дисперсного углерода с этиловым спиртом в объемной пропорции 4:1. В процессе смешивания пасту подсушивали, а затем помещали в матрицу и прессовали при разных нагрузках. Полученные таким образом образцы высушили (50°C/6 ч или 150°C/3 ч) до достижения постоянной массы.

По отношению массы и объема полученных таблеток рассчитывали кажущуюся плотность образцов, их пористость [12] и значения статистических координационных чисел укладки  $K_q$ . Для максимально возможной наиболее плотной гексагональной упаковки монодисперсных сферических частиц величина  $K_q = 12$  [7].

Поверхность полученных образцов исследовалась с помощью оптического микроскопа с видеонасадкой Electronic Ocular-R и сканирующего зондового микроскопа SOLVER PRO (NT-MDT) в полуконтактном режиме сканирования на воздухе с использованием кремниевого конического зонда марки NSG 10.

### Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены зависимости статистического координационного числа укладки  $K_q$  образцов, полученных прессованием пасты и сухого углеродного порошка от давления прессования. В таблице приведены значения эмпирических коэффициентов  $a$  и  $b$  аппроксимирующего уравнения

$$K_q = a \ln P + b, \quad (2)$$

описывающего эти зависимости, где  $P$  — давление прессования, МПа.

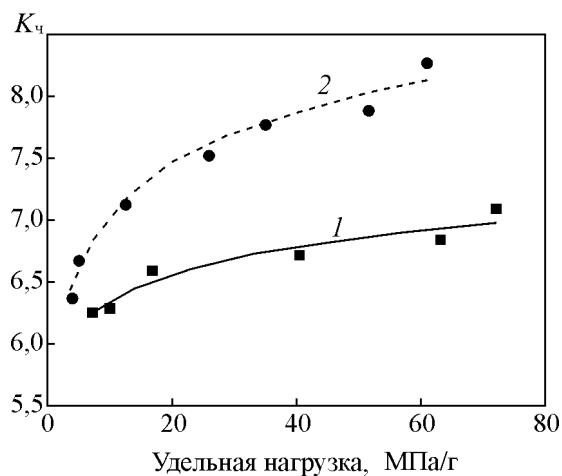


Рис. 3. Кривые сжимаемости углеродных прессовок из пасты (1) и сухого порошка (2).

Таблица

Коэффициенты аппроксимирующего уравнения сжимаемости (2) дисперсного углерода Т900

| Образец           | $a$ | $b$ | Коэффициент аппроксимации $R^2$ |
|-------------------|-----|-----|---------------------------------|
| из пасты          | 0,3 | 5,6 | 0,943                           |
| из сухого порошка | 0,6 | 5,7 | 0,978                           |

Коэффициент  $a$  определяет сжимаемость частиц в заданных условиях, а коэффициент  $b$  — среднее координационное число начальной беспорядочной упаковки частиц в заданном объеме. Как видно, значения коэффициентов  $b$  в порошковых образцах и образцах, спрессованных из пасты, близки (5,7 и 5,6, соответственно), тогда как коэффициент  $a$  для образцов, полученных прессованием порошка, в два раза больше, чем для образца, полученного из пасты (0,6 и 0,3 соответственно). Другими словами, при смачивании порошка спиртовым раствором его упаковка затрудняется, по-видимому, вследствие дополнительного расхода энергии сжатия на разрушение водородных связей между молекулами спирта, смачивающего углеродный порошок. Отсюда можно сделать вывод, что смачивание дисперсного углерода перед его прессованием нецелесообразно.

По уравнению (2) можно рассчитать давление прессования порошка дисперсного углерода, необходимое для получения значения  $K_q$ , близкого к максимально возможной для плотноупакованного материала величине  $\sim 12$ . При сжатии порошка марки Т900 это возможно при  $P \approx 35$  ГПа, что сложно реализовать на практике.

Однако результаты математического моделирования укладки полидисперсных сфер показывают возможность достижения сколь угодно близкой к максимальной плотности заполнения, при последовательной самоподобной (апполониевой) упаковке [6]. Для ее реализации в заданный объем сначала максимально плотно укладываются сферы наибольшего диаметра, а промежутки между ними заполняются наиболее подходящими по размеру более мелкими сферами. Образующиеся в такой укладке полости таким же образом заполняются еще более мелкими сферами, и т.д.

Для экспериментальной проверки возможности послойной сборки частиц углеродного порошка проводили микрофльтрацию суспензии этого порошка через фильтры НУКЛЕПОР с диаметром отверстий 100 и 200 нм в специальной камере, установленной на магнитной мешалке. Устойчивую суспензию порошка готовили на лабораторном бисерном измельчителе.

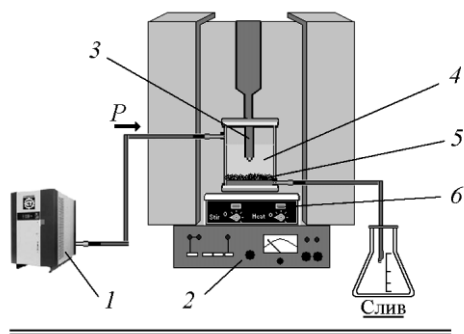


Рис. 4. Схема установки принудительного осаждения частиц из суспензии на мембране: 1 – компрессор; 2 – ультразвуковой генератор УЗДН-2Т; 3 – магнитострикционный стержень открытого типа; 4 – суспензия; 5 – мембрана с осажденным слоем; 6 – магнитная мешалка.

Для координации частиц до их осаждения применяли ПАВ-антагонисты, для чего к водным суспензиям дисперсного углерода добавляли растворы катионного (цетилпиридиния хлористого  $C_{23}H_{42}ClN$  далее кПАВ) или анионного ПАВ (Na-ди-2-этилгексилсульфосукцината  $C_{20}H_{37}O_7SNa$  далее аПАВ) в одинаковых концентрациях  $10^{-4}$  М. Полученные суспензии с кПАВ (1) и аПАВ (2) одновременно смешивали в микрофльтрационной камере, в которую помещали наконечник открытого ультразвукового излучателя (частота 44 кГц), и при акустической кавитации проводили медленный сток дисперсионной среды через мембрану при перепаде давления до 0,01 МПа (рис. 4).

Для уточнения состава смеси суспензий 1 и 2 предварительно проводили их взаимную коагуляцию

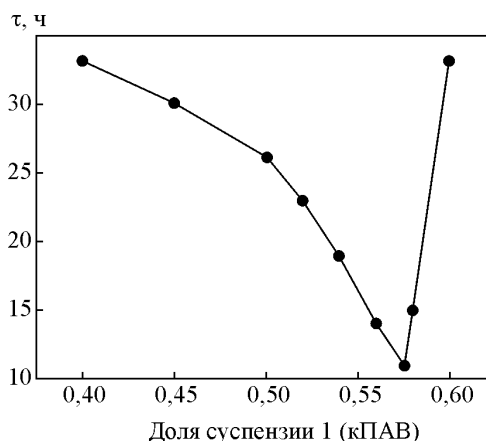


Рис. 5. Зависимость времени расслоения смеси суспензий от содержания суспензии 1 (кПАВ).

с последующей визуальной оценкой времени  $\tau$  полного осаждения дисперсного углерода за границу расслоения твердой и жидкой фаз (рис. 5).

Наименее устойчивой оказалась смесь, в которой доля суспензии 1 составляла 0,556, и все дальнейшие эксперименты проводились именно с этой смесью. Поверхность мембраны, на которой осуществлялось послойное осаждение частиц порошка, исследовалась с помощью оптического микроскопа в отраженном и проходящем свете. По известным значениям площади мембраны, среднего диаметра частиц и их плотности рассчитывалось количество частиц суспензии, обеспечивающее покрытие мембраны одним, 10, 100 и 1000 слоями. Фотографии на рис. 6 демонстрируют уменьшение отражения света с ростом толщины покрытия ( $a$  — 10 слоев;

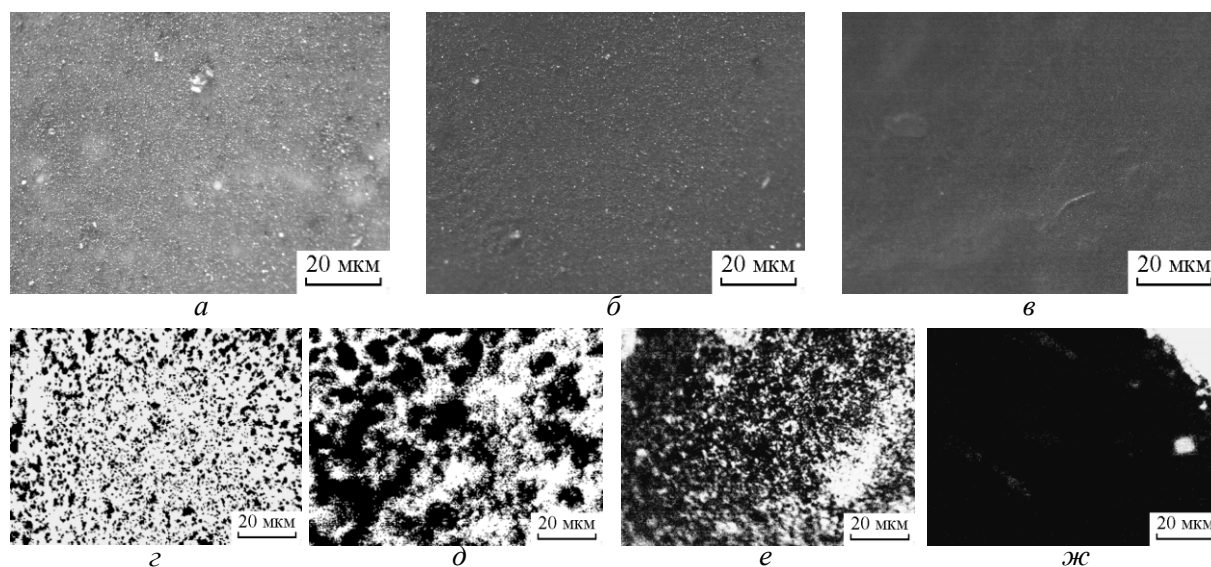


Рис. 6. Поверхность осажденного на мембране углеродного слоя. Оптическая микроскопия в отраженном ( $a - в$ ) и проходящем свете ( $г - ж$ ).

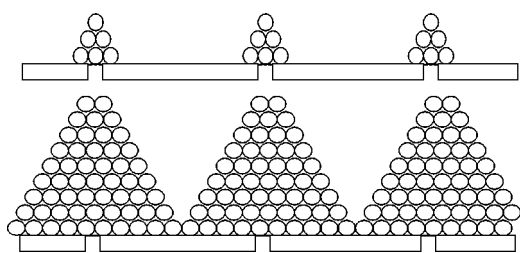


Рис. 7. Схема последовательного осаждения частиц дисперсного углерода на мембране.

$b$  — 100 слоев;  $v$  — 1000 слоев) и снижение интенсивности света, проходящего через мембраны (микрофильтры НУКЛЕПОР) с одним ( $z$ ), двумя ( $d$ ), 10 ( $e$ ) и 100 ( $ж$ ) слоями частиц дисперсного углерода.

Можно предположить, что в процессе осаждения из частиц порошка образуются конусные структуры, схема формирования которых показана на рис.7. Подобные структуры наблюдаются на микрофотографиях мембраны при малом числе покрывающих ее поверхность слоев углерода (рис.6*бд*), тогда как при увеличении числа осажденных частиц эти конусы срываются, и формируется более ровная поверхность (рис. 6*е, ж*).

Для устранения “зарастания” отверстий мембраны частицами порошка микрофильтрацию смеси

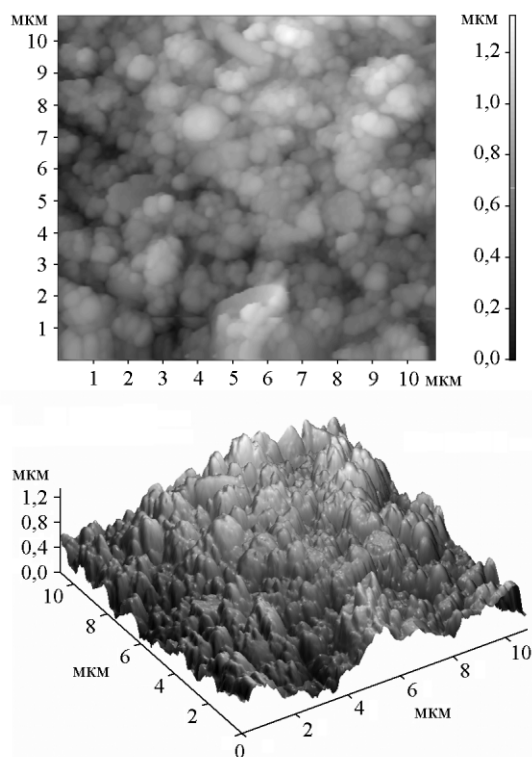


Рис. 8. АСМ-изображение рельефа поверхности слоя осажденного на мембрану полидисперсного углеродного порошка.

суспензий 1 и 2 проводили при постоянном перемешивании осадка.

Из результатов [6] в соответствии с законом седиментации частиц следует, что в нижних слоях наиболее вероятно присутствие более крупных частиц. АСМ-исследования рельефа осажденного на мембрану слоя полидисперсных частиц явно показывают присутствие над более темным слоем крупных частиц отдельных мелких частиц (конусная структура из шаров в 5–7 слоев высотой 1,3 мкм, рис.8). На самом верхнем уровне наблюдаются частицы с наименьшим диаметром.

Естественно предположить, что наблюдаемая укладка слоев происходит подобно образованию самоподобной фрактальной структуры, в которой плотность  $p$  распределения участвующих в укладке сфер по радиусам  $r$  описывается степенным законом

$$p(r) \sim r^{-b}, \quad (3)$$

где параметр  $b$  определяется моделью укладки [6].

Анализ дисперсного состава частиц поверхностного слоя показал, что их средний диаметр меньше, чем диаметр исходных частиц, что можно рассматривать как косвенное подтверждение фрактального характера укладки полидисперсных сфер. Уширение кривой распределения частиц по размерам в верхнем слое свидетельствует, что система мелких частиц на вершинах конусов также является полидисперсной, однако коэффициент однородности распределения частиц по размерам  $K$  для частиц в верхнем слое составляет 46,3% (в исходном порошке  $K = 111\%$ ), что указывает на более однородный, чем в исходном порошке, дисперсный состав частиц на вершинах конусов. Расчетная плотность упаковки 100 слоев частиц, осажденных на мембрану (высота слоя 27 мкм) составляет 0,67, что соответствует среднестатистическому координационному числу укладки  $K_q \approx 8$ .

Так как максимальная плотность упаковки монодисперсной системы равна 0,74, а плотность неупорядоченной (аморфной) упаковки сфер в объеме не превышает 0,64 [6], то экспериментально установленное промежуточное значение плотности упаковки полидисперсных частиц (0,67) указывает на нарушения дальнего порядка в расположении сфер в реальной системе частиц полидисперсного углеродного порошка. “Разрыхлению” укладки способствует и отклонение формы частиц порошка от сферической.

Теоретическое обоснование влияния начального распределения частиц по размерам на плотность их укладки отсутствует. Однако естественно предположить, что форма более мелких частиц ближе к сферической, а увеличение однородности распре-

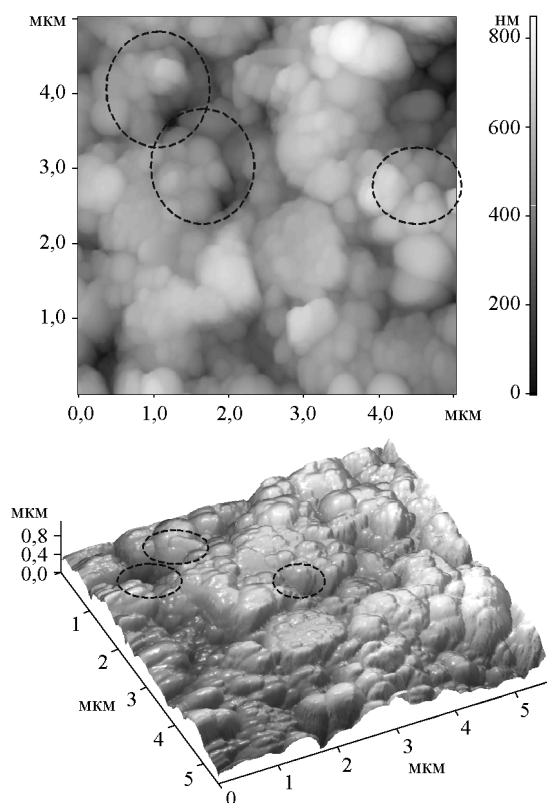


Рис. 9 АСМ-изображение рельефа поверхности слоя осажденного на мембрану углеродного порошка фракции 50 – 200 нм.

деления частиц по размерам создает более благоприятные условия для их уплотнения [13]. Для экспериментального подтверждения этих предположений полидисперсную систему частиц углеродного порошка марки Т900 разделили на две фракции через мембрану с диаметром отверстий 200 нм. Фракцию мелких частиц с размерами 50 – 200 нм осаждали на мембране с диаметром отверстий 100 нм. На представленном на рис. 9 АСМ-изображении полученной поверхности отчетливо видны плотноупакованные структуры, для которых координационное число  $K_c$  близко к максимально возможному для составленных из сфер кластеров значению  $\sim 12$ .

Таким образом, применение ПАВ-антагонистов позволяет достичь значений координационного числа  $K_c$  укладки частиц углеродного порошка марки Т900, теоретически достижимому только при давлении прессования в несколько ГПа.

## Выводы

1. Определены эмпирические уравнения, описывающие сжимаемость порошка и пасты углеродного

порошка марки Т900 под давлением. Показана нецелесообразность смачивания дисперсного углерода перед прессованием.

2. Подтвержден фрактальный характер распределения сферических частиц дисперсного углеродного порошка по высоте при послойном осаждении и показана необходимость регулирования дисперсного состава частиц для получения плотноупакованного углеродного материала.

## Литература

1. Хасанов О.Л., Копылов Ю.Л. и др. Проблемы компактирования нанопорошков для получения высокоплотных, высокопрозрачных оксидных керамик. Нанотехника. Инженерный журнал, 2008, № 2(14), с. 3 – 8.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004, 328 с.
3. Данишевский А.М., Сморгонская Э.А. и др. Комбинированное рассеяние света в нанопористом углероде, получаемом из карбидов кремния и титана. Физика твёрдого тела, 2001, т. 43, вып. 1, с. 132 – 139.
4. Кольман-Иванов Э.Э. Таблетирование в химической промышленности. М.: Химия, 1976, 200 с.
5. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994, 384 с.
6. Королев Л.В., Лупанов А.П., Придатко Ю.М. Плотная упаковка полидисперсных частиц в композитных строительных материалах. Современные проблемы науки и образования 2007, № 6, с. 94 – 97.
7. Тот Л. Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве. М.: ГИФМЛ, 1958, 364 с.
8. ГОСТ 7885-86 Углерод технический для производства резины. Технические условия. М.: Изд-во Стандартов, 1988, 19 с.
9. ГОСТ 25699.5-90 Углерод технический для производства резины. Метод определения абсорбции дибутылфталата. М.: Изд-во Стандартов, 1990, с. 34 – 36.
10. А.С. №1260739, Раздьяконова Г. И., Орехов С.В. Способ определения кажущейся плотности тонкодисперсных материалов. Заявка 3809885, 10.11.1984 Опубликовано: 30.09.1986.
11. Симбирцев Н. А., Милехин Ю.М. и др. Основы технологии подготовки дисперсных материалов при переработке энергетических конденсированных систем. Ч 1. Изучение свойств и подготовка дисперсных материалов. М.: Архитектура, 2006, с. 120 – 121.
12. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976, 190 с.
13. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Спр. Пособие. Под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевски. М.: Химия, 1981, с. 92 – 99, 736 с.

**Филиппева Анастасия Александровна** — Институт проблем переработки углеводов СО РАН (г. Омск), инженер, аспирант. Специалист в области физической и коллоидной химии. E-mail: [nasya\\_dyatlova@mail.ru](mailto:nasya_dyatlova@mail.ru).

**Раздьяконова Галина Ивановна** — Институт проблем переработки углеводов СО РАН (г. Омск), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физической химии, адсорбции и углеродных материалов. E-mail: [rgi@ihpp.oscsbras.ru](mailto:rgi@ihpp.oscsbras.ru).

**Шопин Виктор Михайлович** — Институт проблем переработки углеводов СО РАН (г. Омск), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области получения дисперсного углерода и коллоидной химии. E-mail: [shopin@ihpp.oscsbras.ru](mailto:shopin@ihpp.oscsbras.ru).

**Лихолобов Владимир Александрович** — Институт проблем переработки углеводов СО РАН (г. Омск), член-корреспондент РАН, директор. Специалист в области химического конструирования нанесенных гетерогенных катализаторов. E-mail: [val@ihcp.oscsbras.ru](mailto:val@ihcp.oscsbras.ru).