

Изучение условий получения плотноупакованных материалов из наноглобулярного углерода с различной морфологией агрегатов

В. М. Шопин, С. А. Змейков, К. И. Дмитриев, В. А. Лихолобов

Получен углеродный материал с плотной упаковкой частиц (ПУМ) методом прессования. Показано, что плотность упаковки и прочность таблеток ПУМ при давлениях прессования от 260 до 660 МПа тем выше, чем меньше структурность по абсорбции дибутилфталата (ДБФ) дисперсного углерода и выше давление прессования. Плотность упаковки не зависит от температуры прокаливания образца в диапазоне от 600 до 1200 °С. Предварительная подготовка образцов дисперсного углерода заключающаяся в дезагрегации порошка в высокоскоростной струе с получением аэрозольного потока с последующими процессами фильтрации в слое углеродных гранул и осаждения в водной суспензии позволяет сузить диапазон размеров и снизить медианный размер агрегатов частиц дисперсного углерода для получения ПУМ. Механическая активация порошков при ускорении 100g благоприятствует получению прочных таблеток ПУМ.

Ключевые слова: дисперсный углеродный материал, прессование, осаждение, ПУМ, координационное число укладки частиц.

Carbon material with close-packed particles (CPM) was obtained by compressing. The pack density and strength of CPM tablets at compressing pressures from 260 to 660 MPa were shown to increase with the decreasing of the structural properties (of dibutylphthalate absorption) of carbon particles and increasing of compaction pressure. The packing density is independent from the sample calcination temperature in the range from 600 to 1200 °C. Carbon black pre-treatment consists of powder disaggregation in high-speed stream with the aerosol stream formation, its filtrations in a carbon granules layer and sedimentation in aqueous suspension. This treatment allows to narrow the size range and to reduce the median size of carbon particles aggregates to CPM obtaining. The powders mechanical activation at 100 g acceleration promotes the obtaining of CPM strong tablets.

Key words: a disperse carbon material, a pressing, a sedimentation, CPM, the coordination number of a stacking of particles.

Введение

В последние годы растет интерес к наноразмерным углеродным материалам и композициям на их основе. Это обусловлено уникальностью физико-химических свойств указанных материалов и расширяющимся диапазоном их применения [1 – 6]. В этой связи особый интерес представляют плотноупакованные материалы на основе наноглобулярного углерода. Заполнение межглобулярных пустот углеродной матрицы полупроводниковыми или

проводящими металлами, ферромагнетиками и другими материалами позволит создать уникальные трехмерные наносистемы, в которых могут проявиться наномасштабные эффекты [1].

Цель данной работы — изучение условий получения ПУМ на основе наноглобулярного углерода с различной морфологией агрегатов, рассмотрение методических подходов к условиям получения ПУМ на основе дисперсного углерода с различной степенью внутренней упорядоченности.

Методическая часть

Для исследований использовали образцы технического углерода N 326, П 161 и Т 900, полученные в промышленных условиях.

Для определения удельной площади поверхности по адсорбции азота при 77,4 К образцов технического углерода использовали объемную вакуумную статическую автоматизированную установку “Sorptomatic-1900”, позволяющую проводить измерения при отношении давления P/P_0 в диапазоне 0,001 – 0,990.

Основные характеристики пористой структуры (текстуры) технического углерода представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства порошков технического углерода			
Показатели	N 326	П 161	Т 900
Размер глобул, нм	25 – 30	23	100 – 300
Средний размер агрегатов частиц, нм	≥ 150	180	—
Среднее расстояние между графеновыми слоями, d_{002} , нм	0,35 – 0,40	0,38 – 0,43	0,36 – 0,37
Удельная площадь поверхности по адсорбции азота, m^2/g	72,3	216,0	7,65
Общий объем пор, cm^3/g	0,206	0,596	0,022
Структурность по абсорбции ДБФ, мл/100г	69	55	30
Насыпная плотность, g/cm^3	0,24	0,28	0,33

Структурность агрегатов образцов дисперсного углерода определяли по ГОСТ 25699.5-90 (Метод определения абсорбции дибутилфталата).

Распределение частиц по размерам образцов технического углерода изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 2100 “JEOL” с ускоряющим напряжением 200 кВ (разрешение по кристаллической решетке 0,14 нм, разрешение по точкам 0,23 нм). Образец растирали в агатовой ступке, затем проводили диспергирование в суспензии этилового спирта на частоте 44 кГц (ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т) с последующим распылением на тонкую полимерную пленку с углеродным покрытием (толщиной около 10 нм), размещенной на медной сеточке — подложке для образцов. При помощи специального держателя сеточку с образцом вводили внутрь микроскопа через шлюз предварительной откачки. Результаты исследова-

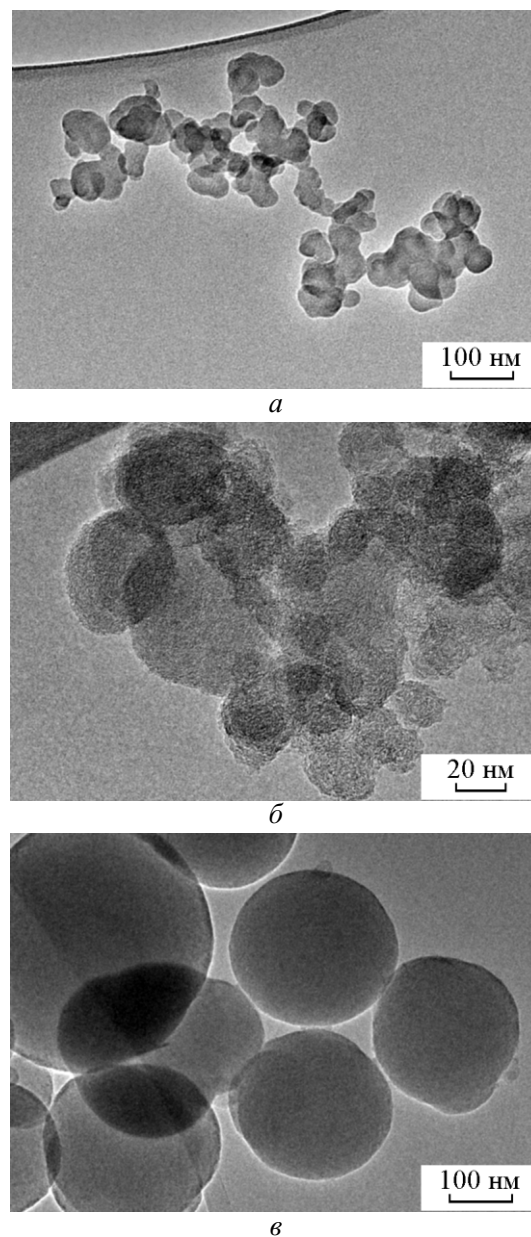


Рис. 1. Микроструктура агрегатов и частиц технического углерода: а – N 326; б – П 161; в – Т 900.

ований представлены в табл. 1. На рис. 1 представлены микроструктуры образцов.

Из исследованных образцов технический углерод N 326 обладает большей, чем П 161 и Т 900 структурностью по абсорбции ДБФ (69 мл/100 г, крупные разветвленные агрегаты), при умеренной удельной площади поверхности по адсорбции азота, его первичные частицы со средним размером глобул 25 – 30 нм меньше напоминают сферы, чем глобулы технического углерода П 161, у которого агрегаты

имеют структурность по абсорбции ДБФ 55 мл/100 г и вытянуты в “соломку”, удельная площадь поверхности по адсорбции азота значительно больше, а размер глобул меньше, чем у N 326.

Т 900 — термический технический углерод со средним размером первичных агрегатов до 240 нм. Образец технического углерода Т 900 имеет правильные сферические частицы практически не образующие агрегаты (структурность по абсорбции ДБФ 30 мл/100 г), что положительно влияет на создание плотной упаковки при получении ПУМ. Однако размеры отдельных частиц слишком велики (200 – 300 нм), что препятствует получению ПУМ с высокими значениями плотности.

На первом этапе исследований проводили предварительную подготовку образцов порошков для получения плотноупакованного материала.

Осуществляли диспергирование исходного порошка технического углерода в аэрозольном потоке при скорости воздушной струи в сопле эжектора не менее 300 м/с. Частицы аэрозоля с размерами выше 1,5 мкм удаляли из потока в фильтрующем слое углеродных гранул с размерами 0,7 – 1,0 мм и насыпной плотностью 0,35 г/см³. Тонкодисперсный аэрозольный поток после фильтра осаждался с образованием водной суспензии дисперсного углерода с добавками анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) марки СВ-1019 и катионного ПАВ цетил-пиридинийхлорид (ЦПХ) для осаждения крупных агрегатов дисперсного углерода. После смешения суспензии дисперсного углерода с добавками анионного ПАВ СВ-1019 и катионного ПАВ ЦПХ, коагуляции, осаждения в течении 24 ч, фильтрации и сушки порошка получали образец дисперсного углерода для ПУМ. Определение дисперсного состава агрегатов технического углерода в аэрозольном потоке проводили с помощью ротационного анализатора дисперсности РАД, а в суспензии — с помощью лазерной дифрактометрии на приборе SALD-2101.

Для подготовки исходных порошков технического углерода П 161 и N 326 использовали также механическую активацию материала в шаровой мельнице при ускорении 100g.

Для повышения прочности образцов ПУМ проводили модификацию исходных порошков технического углерода связующим веществом — мелассой. Образцы со связующим получали тщательным смешиванием 1 г порошка дисперсного углерода и 0,5 г мелассы.

На втором этапе исследований получали образцы ПУМ путём прессования (давление от 260 до 660 МПа) подготовленных порошков в инертной среде.

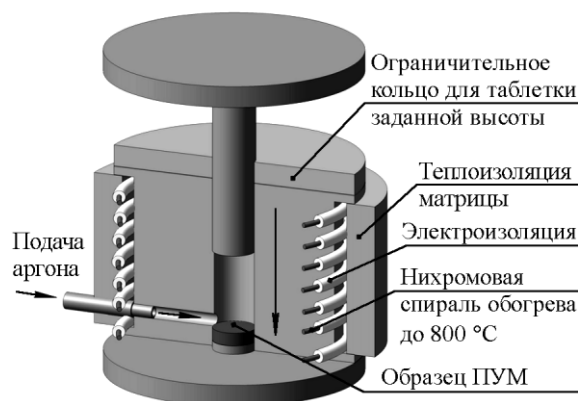


Рис. 2. Схема электрообогреваемой пресс-формы с подачей аргона в область прессования.

Для получения ПУМ при температуре до 1200°C создана компактная пресс-форма из жаростойкой инструментальной стали 4Х4ВМФС (рис. 2). При этом для электрообогрева пресс-формы применён нихром диаметром 1,0 мм в фарфоровых бусах и теплоизоляция, выполненная из смеси 50% шамота и 50% глинозёма с ортофосфорной кислотой и покровным слоем из стеклоткани. В зону прессования ПУМ предусмотрена подача инертного газа (аргона) через патрубков с отверстием в корпусе пресс-формы.

Для получения образцов ПУМ использовали гидравлический пресс ППР-4.

Время выдержки образца в матрице пресс-формы при определённых значениях температуры и давления составляло 1 ч. После извлечения таблетки измеряли её массу и высоту, по полученным данным рассчитывали плотность образца ПУМ.

Для определения предела прочности на разрушение ПУМ использовали прибор CRUSH – ВК, при этом прочность ПУМ оценивали по давлению разрушения образца в МПа.

Результаты и обсуждение

Предварительная подготовка образцов дисперсного углерода для создания ПУМ позволяет получить тонкие порошки с узким распределением агрегатов частиц по размерам. При диспергировании исходных порошков технического углерода (Т 900, П 161 и N 326) с образованием аэрозоля было установлено, что с увеличением скорости потока воздушной струи от 300 до 350 м/с для исследованных образцов дисперсного углерода наблюдается сужение диапазона размеров агрегатов частиц и снижение медианного размера как в аэрозоле, так и в суспензии (рис. 3). Получены образцы ПУМ из предварительно подго-

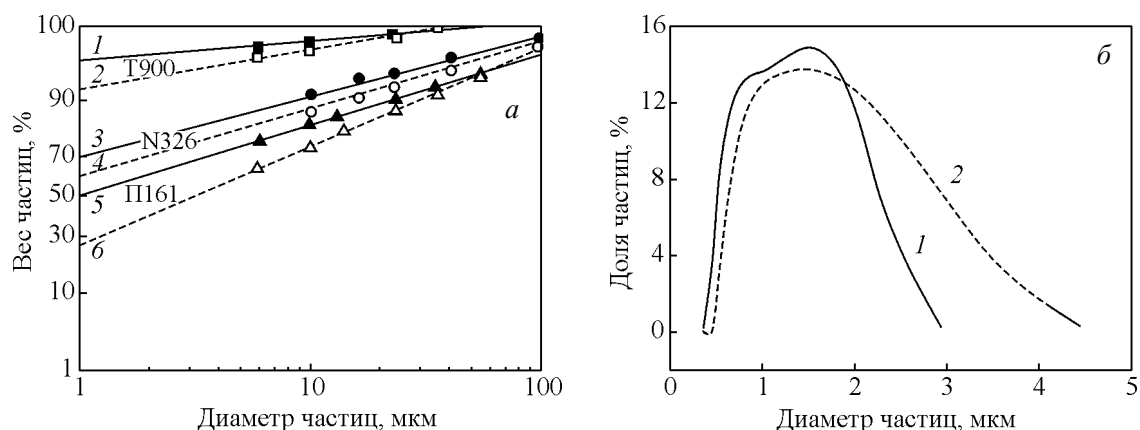


Рис. 3. Дисперсный состав агрегатов частиц углерода при разных скоростях диспергирования, м/с: а – в аэрозоле: 1, 3, 5 – 350, 2, 4, 6 – 300 м/с; б – П161 в суспензии: 1 – 350; 2 – 300. а: 1, 2 – Т 900, 3, 4 – N 326, 5, 6 – П 161.

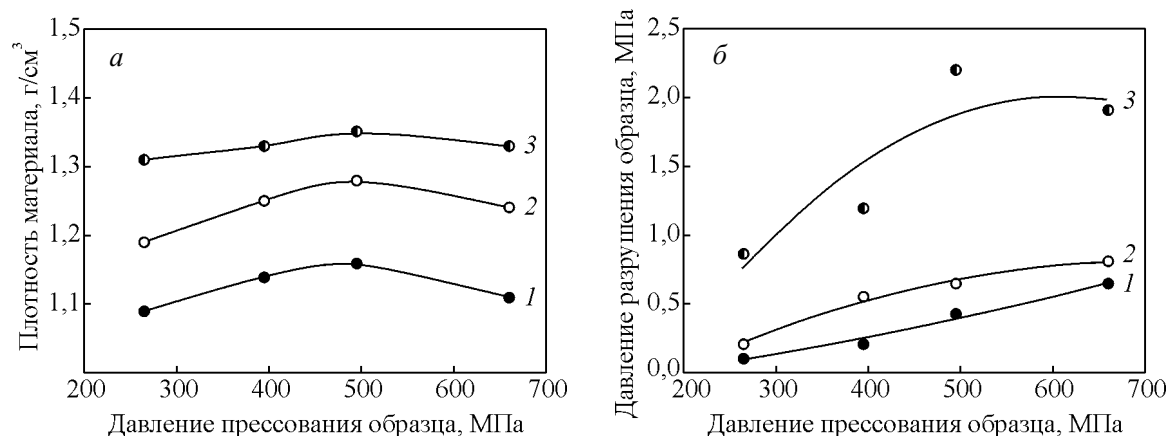


Рис. 4. Зависимость плотности (а) и прочности (б) ПУМ на основе нанодисперсного углерода: 1 – N 326, 2 – П 161; 3 – Т 900, от давления прессования в среде аргона при 600 °С.

товленных порошков дисперсного углерода при температуре от 20 до 1200 °С и давлении от 260 до 660 МПа.

Установлено, что плотность ПУМ при равных условиях тем выше, чем ниже показатель структурности по абсорбции ДБФ образца дисперсного угле-

рода, то есть чем меньше разветвлённость агрегатов. При этом зависимость плотности ПУМ от давления прессования для всех образцов имеют явно выраженный максимум при давлении около 500 МПа (рис. 4а).

Сравнение характеристик образцов ПУМ на основе исходных порошков дисперсного углерода

Таблица 2

Характеристика образцов ПУМ с наивысшей плотностью материала (давление прессования 500 МПа)

№	Образцы ПУМ	Плотность материала, г/см ³	Координационное число (КЧ)*	Давление разрушения образца, МПа
1	N 326	1,16	7	0,075
2	N 326 механически активированный при 100 g	1,25	8	0,100
3	N 326 со связующим мелассой	1,25	8	0,800
4	П 161	1,28	8	0,085
5	П 161 механически активированный при 100 g	1,30	8	0,098
6	П 161 со связующим мелассой	1,33	8	0,640
7	Т 900	1,35	8	0,106
8	Т 900 со связующим мелассой	1,32	8	1,900

* — КЧ — среднее число соседних наноглобул непосредственно примыкающих к выбранной наноглобуле (максимальное значение КЧ для плотноупакованных одноразмерных шаров равно 12).

П 161 и N 326 и порошков с механической активацией показывает, что ПУМ на основе механически активированных образцов имеют более высокие значения плотности и координационного числа укладки частиц КЧ (табл. 2).

Прочность образцов ПУМ растёт с увеличением давления прессования и снижением показателя структурности дисперсного углерода по абсорбции ДБФ исходных порошков (рис. 4б).

Выводы

1. Получены порошки дисперсного углерода Т 900, N 326 и П 161 ПУМ с относительно узким распределением частиц по диаметрам методом дезагрегации в высокоскоростном (>300 м/с) аэрозольном потоке.

Последующее гравитационное осаждение из водной суспензии позволяет сузить диапазон размеров и снизить медианный размер агрегатов частиц дисперсного углерода для получения ПУМ. Механическая активация порошков при ускорении $100g$ создаёт благоприятные условия для получения ПУМ.

2. Получены ПУМ из порошков дисперсного углерода в обогреваемой пресс-форме при температуре прокалики образца до 1200°C с подачей инертного газа в зону прессования и давлением до 1500 МПа.

Установлено, что плотность упаковки при давлениях прессования от 260 до 660 МПа тем выше, чем ниже показатель структурности дисперсного углерода по абсорбции ДБФ, а прочность таблеток ПУМ тем выше, чем ниже показатель структурности дисперсного углерода по абсорбции ДБФ и выше давление прессования.

Плотность упаковки не зависит от температуры прокалывания образца в диапазоне от 600 до 1200°C .

3. Установлено, что применение в качестве связующего мелассы и дополнительная термообработка позволяет в $10-20$ раз увеличить прочность образцов ПУМ на основе дисперсного углерода.

Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005, 363 с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, 592 с.
3. Волков Г.М. О критических параметрах нанотехнологии. Нанотехника, 2006, № 1, с. 3-9
4. Хасанов О.Л. и др. Проблемы компактирования нанопорошков для получения высокопрозрачных оксидных керамик. Нанотехника. Инженерный журнал, 2008, № 2 (14), с. 3 – 8.
5. Шопин В.М., Дмитриев К.И. Исследование фильтрации аэрозоля в слое пористых углеродных гранул. Каучук и резина, 2009, № 4, с. 22 – 26.
6. Кольман-Иванов Э.Э. Таблетирование в химической промышленности. М.: Химия, 1976, 200 с.

Статья поступила в редакцию 17.12.2012 г.

Шопин Виктор Михайлович — Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (г.Омск), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области получения дисперсного углерода и коллоидной химии. E-mail: shopin@ihpp.oscsbras.ru.

Змейков Сергей Александрович — Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (г.Омск), инженер, аспирант, специализируется в области физической и коллоидной химии.

Дмитриев Константин Игоревич — Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (г.Омск), кандидат технических наук, инженер, специалист в области физической и коллоидной химии.

Лихолобов Владимир Александрович — Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (г.Омск), член-корреспондент РАН, директор, специалист в области химического конструирования нанесённых гетерогенных катализаторов. E-mail: val@ihcp.ru.