

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ГАЗОФАЗНЫМ СПОСОБОМ

А.И. Николаев[@], доцент

*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Баикирова*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 117571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: nicolaevai@mail.ru

Показано, что, варьируя условия проведения пироуплотнения углеродных нановолокон и активации образующихся углеродных композитов, можно получать углерод-углеродные композиционные материалы с широким диапазоном характеристик. Предложены математические модели процессов пироуплотнения исходного материала и активации полученного композита, позволяющие определить область протекания процесса.

Ключевые слова: *углерод-углеродные композиционные материалы, углеродные композиты, пироуплотнение, активация.*

THE PRODUCTION OF CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS BASED ON CARBON NANOFIBERS BY THE GAS-PHASE METHOD

A.I. Nikolaev[@]

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 117571 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: nicolaevai@mail.ru

It is shown that by varying the conditions of pyrolytic carbon coating of carbon nanofibers and activating the resulting carbon composites it is possible to obtain carbon-carbon composite materials with a wide range of characteristics. Mathematical models of processes of pyrolytic carbon coating of the source material and the activation of the obtained composite allow to determine the area of the process.

Keywords: *carbon-carbon composition materials, carbon composites, pyrolytic carbon coating, activation.*

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) благодаря сочетанию физико-химических и прочностных характеристик находят широкое применение в химической промышленности, металлургии, медицине, авиационной и ракетно-космической технике.

Получение УУКМ может осуществляться жидкофазным или газофазным способом. Жидкофазный способ основан на пропитке исходного материала связующим с последующей карбонизацией смеси. В качестве исходного материала рассматривают углеродные волокна, кокс, а в качестве связующего – смолы или пек. Газофазный способ основан на осаждении пироуглерода на углеродную основу. В качестве основы для получения УУКМ рассматривают углеродные нановолокна (УНВ), технический углерод и другие углеродные материалы.

Источником пироуглерода могут являться жидкие и газообразные углеводороды [1], а также их смеси с инертным газом или водородом [2–4]. Наибольшее предпочтение отдают газообразным углеводородам. Это связано с тем, что образующийся пироуглерод характеризуется однородностью, прочностью и не содержит минеральных примесей.

На образование пироуглерода оказывает влияние не только используемое сырье, но и условия проведения пироуплотнения. Так, в работах [5, 6] отмечено, что пироуглерод может образовываться на внешней поверхности исходного материала и в его порах. В зависимости от того, в какой области материала происходит образование пироуглерода, можно получать композиционные материалы с различной структурой и характеристиками.

В табл. 1 представлены условия получения композитов и их характеристики. В качестве исходного материала при получении УУКМ использовались УНВ, характеризующиеся удельной адсорбционной поверхностью 130 м²/г, плотностью 1.6023 г/см³,

зольностью 0.1 % мас. Пироуплотнение проводили газом электрокрекинга дизельной фракции нефти [7], содержащем (% об.): водород – 49.0, ацетилен – 29.9, газообразные углеводороды C1–C4 – 21.1.

Таблица 1. Условия получения УУКМ и их характеристики

№ образца	Температура, °С	Степень пироуплотнения, %	Плотность, г/см ³	Активность по метилловому оранжевому, мг/г	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г
ПУНВ1	300	50	1.6924	55	90
ПУНВ2	300	150	1.6812	50	70
ПУНВ3	300	300	1.6789	47	50
ПУНВ4	450	50	1.7991	48	80
ПУНВ5	450	150	1.7895	45	60
ПУНВ6	450	300	1.7827	41	45
ПУНВ7	650	50	1.7945	40	45
ПУНВ8	650	150	1.7945	40	40
ПУНВ9	650	300	1.7945	40	40

Видно, что по мере увеличения степени пироуплотнения и температуры процесса, сорбционная способность образующихся композитов уменьшается. При этом, для образцов ПУНВ7–ПУНВ9, полученных при температуре 650°С, изменение значений удельной адсорбционной поверхности и активности по метилловому оранжевому (характеризует способность материала сорбировать из жид-

ких сред) не зависят от степени пироуплотнения.

Полученный результат может быть объяснен тем, что в зависимости от области отложения пироуглерода изменение удельной адсорбционной поверхности будет происходить по-разному. Для определения области отложения пироуглерода были рассмотрены две модели (рис. 1).

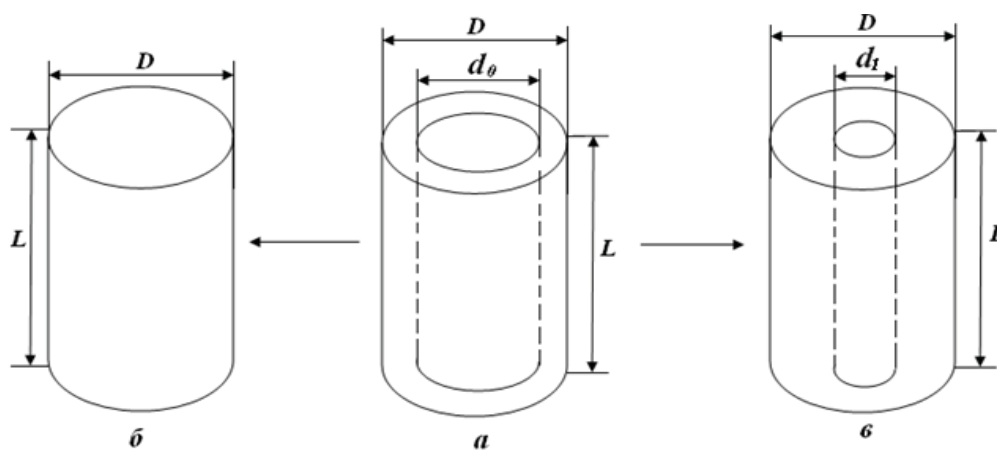


Рис. 1. Модели процесса отложения пироуглерода при пироуплотнении:
а – исходный материал; б – отложение пироуглерода на поверхности (модель 1);
в – отложение пироуглерода в поре (модель 2).

Модель 1: Отложение пироуглерода происходит на поверхности пироуплотняемого материала (рис. 1б). В этом случае размеры пор, за счет их капсулирования (закупорки), остаются неизменными, а увеличиваются внешние размеры материала.

Модель 2: Отложение пироуглерода происходит в порах пироуплотняемого материала (рис. 1в). В этом случае происходит уменьшение размеров пор, при этом внешние размеры материала не изменяются.

При рассмотрении моделей были сделаны следующие допущения:

1. Пироуплотняемый материал имеет форму цилиндра диаметром D и высотой L , при этом высота цилиндра превосходит его диаметр (рис. 1а).

2. Поры материала рассматривались как отверстие в цилиндре диаметром d_0 , проходящее вдоль его оси по всей высоте.

3. В модели 1 при закупоривании поры после

начала пироуплотнения ее поверхность принималась равной нулю.

4. Плотность пироуплотняемого материала и пироуглерода равны.

С учетом сделанных допущений, относительную удельную поверхность образующегося композита при отложении углерода на поверхности пироуплотняемого материала (модель 1) можно рассчитать по следующей формуле:

$$S_{м1} = \frac{S_1^{уд}}{S_0^{уд}} \quad (1)$$

где $S_{м1}$ – относительная поверхность образовавшегося композита;

$S_1^{уд}$ – удельная поверхность образовавшегося композита;

$S_0^{уд}$ – удельная поверхность исходного образца.

Значение удельной поверхности образовавшегося композита и исходного материала можно рассчитать по формулам (2) и (3):

$$S_1^{уд} = \frac{4}{\rho D \sqrt{\sigma + 1}} \quad (2)$$

где σ – степень пироуплотнения;

$$S_0^{уд} = \frac{4}{\rho(D - d_0)} \quad (3)$$

В рассматриваемой модели при образовании пироуглерода входное отверстие поры закупоривается пироуглеродом, поэтому в формуле (3) исходным диаметром поры (d_0) можно пренебречь.

В случае, когда процесс отложения углерода происходит в порах пироуплотняемого материала (модель 2), относительная поверхность образовавшегося композита рассчитывается по формуле:

$$S_{м2} = \frac{S_2^{уд}}{S_0^{уд}} \quad (4)$$

где $S_{м2}$ – относительная поверхность образовавшегося композита;

$S_2^{уд}$ – удельная поверхность образовавшегося композита.

Значение удельной поверхности образовавшегося композита рассчитывается по формуле:

$$S_2^{уд} = \frac{4}{\rho D(1 - \sqrt{\sigma})} \quad (5)$$

На рис. 2 представлены расчетные кривые, полученные по формулам (1) и (4), а также экспериментальные результаты, полученные при пироуплотнении образца кокса.

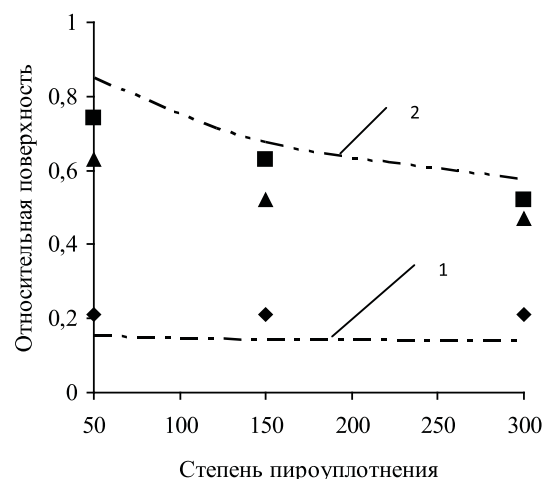


Рис. 2. Влияние степени пироуплотнения образца на его относительную поверхность.

1, 2 – расчетные зависимости, моделирующие отложение углерода по моделям 1 и 2 соответственно. Экспериментальные точки, полученные при разных температурах пироуплотнения: ■ – 300°C; ▲ – 450°C; • – 650°C.

Видно, что к кривой 2, моделирующей отложение пироуглерода в порах исходного материала (модель 2), ближе расположены экспериментальные точки, характеризующие относительную поверхность материала, полученного при температуре 300°C, а к кривой 1, моделирующей отложение пироуглерода на поверхности исходного образца (модель 1), – точки, характеризующие относительную поверхность материала, полученного при 650°C. Это свидетельствует о том, что при невысоких температурах пироуплотнения отложение пироуглерода происходит в пористом пространстве исходного материала. В то же время повышение температуры процесса способствует отложению пироуглерода на поверхности пироуплотняемого образца.

Зависимость характера отложения пироуглерода при разных температурах пироуплотнения позволяет объяснить результаты, представленные в табл. 1. Для композитов, полученных при температурах до 450°C, отложение пироуглерода происходило в пористом пространстве исходного материала. Поэтому, с увеличением степени пироуплотнения было отмечено постепенное снижение удельной адсорбционной поверхности. При температуре 650°C происходило отложение пироуглерода на поверхности УНВ, что приводило к их капсулированию пироуглеродом; в результате, независимо от степени пироуплотнения, полученные образцы обладали одинаковой удельной адсорбционной поверхностью, равной 40 м²/г.

Полученные УУКМ характеризуются невысокими значениями удельной адсорбционной поверх-

ности и активности по метиловому оранжевому. Это затрудняет их применение в качестве сорбентов или носителей катализаторов. Поэтому для повышения сорбционной способности материала его подвергали активации – частичной газификации углерода.

В табл. 2 показано влияние температуры и степени окисления в процессе активации УУКМ (образец ПУНВ6) на характеристики активированного материала. В качестве газифицирующего агента использовали диоксид углерода.

Таблица 2. Условия активации УУКМ и характеристики активированных образцов

№ образца	Температура, °С	Степень окисления, %	Активность по метиловому оранжевому, мг/г	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г
АПУНВ1	300	10	59	400
АПУНВ2	300	30	62	550
АПУНВ3	300	60	70	690
АПУНВ4	450	10	65	350
АПУНВ5	450	30	70	480
АПУНВ6	450	60	75	510
АПУНВ7	650	10	180	220
АПУНВ8	650	30	200	300
АПУНВ9	650	60	210	370

Следует отметить, что процесс активации композиционного материала может протекать на всей доступной поверхности материала, включая поры, или только на его внешней поверхности.

Определить область протекания газификации можно по изменению удельной адсорбционной поверхности материала. Были рассмотрены две модели (рис. 3).

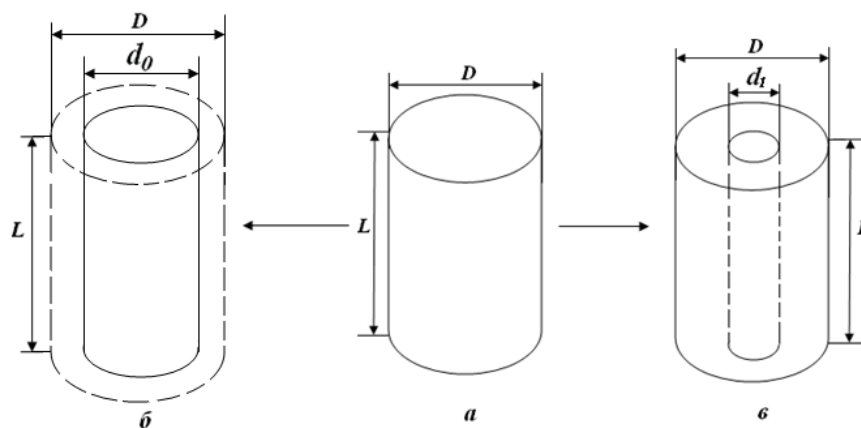


Рис. 3. Модели процесса газификации углерода композиционного материала:
а – исходный материал; б – окисление на поверхности (модель 3);
в – окисление в поре (модель 4).

Модель 3: Газификация углерода происходит на поверхности композиционного материала с уменьшением его внешних размеров.

Модель 4: Газификация углерода происходит с образованием пор.

При рассмотрении моделей были сделаны следующие допущения:

1. Композиционный материал имеет форму цилиндра диаметром D и высотой L , при этом высота цилиндра превосходит его диаметр (рис. 3а).

2. При протекании газификации углерода по модели 3 происходит изменение исходного диаметра D до d_0 .

3. При протекании газификации углерода по модели 4 в исходном теле происходит образование

поры в форме цилиндра диаметром d_l и высотой L .

С учетом сделанных допущений при газификации углерода, происходящей на поверхности композита (модель 3), относительную поверхность активированного композита можно рассчитать по формуле:

$$S_{м3} = \frac{S_4^{уд}}{S_3^{уд}} \quad (6)$$

где $S_{м3}$ – относительная поверхность активированного композита;

$S_4^{уд}$ – удельная поверхность активированного композита;

$S_3^{уд}$ – удельная поверхность композита.

Значение удельной поверхности активированного композита и исходного материала можно рассчитать по формулам (7) и (8):

$$S_3^{yd} = \frac{4}{\rho D} \quad (7)$$

$$S_4^{yd} = \frac{4}{\rho D \sqrt{1-\alpha}} \quad (8)$$

где α – степень активации углеродного материала.

В случае, когда газификация углерода происходит с образованием пор (модель 4), относительную поверхность активированного композита можно рассчитать по следующей формуле:

$$S_{м3} = \frac{S_5^{yd}}{S_3^{уд}} \quad (9)$$

$S_5^{уд}$ – удельная поверхность активированного композита:

$$S_5^{yd} = \frac{4}{\rho(D - D\sqrt{\alpha})} \quad (10)$$

На рис. 4 представлены расчетные кривые, полученные по формулам (6) и (9), а также экспериментальные результаты, полученные при активации композиционного материала.

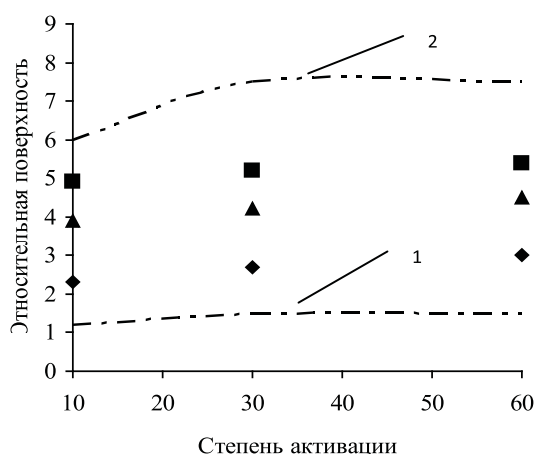


Рис. 4. Влияние степени активации образца на его относительную поверхность.

1, 2 – расчетные зависимости, моделирующие протекание газификации углерода по моделям 3 и 4 соответственно. Экспериментальные точки, полученные при разных температурах активации: ■ – 300°C; ▲ – 450°C; • – 650°C.

Видно, что к кривой 2, моделирующей протекание активации композита с образованием пор (модель 4), ближе находятся экспериментальные точки, характеризующие относительную поверхность материала, полученного при 300°C, а к кривой 1,

моделирующей протекание активации композита с газификацией углерода на его поверхности (модель 3), – точки, характеризующие относительную поверхность материала, полученного при 650°C. Это свидетельствует о том, что выбор направления протекания активации зависит от температуры процесса. При низких температурах активации газификация углерода происходит во всем объеме материала, что приводит к получению продукта, обладающего развитой поверхностью и пористой структурой. Повышение температуры активации способствует тому, что газификация углерода протекает на поверхности материала, что затрудняет формирование пористой структуры и поверхности материала.

Таким образом, можно говорить о том, что область отложения пироуглерода при получении композиционного материала и область газификации углерода при активации композита зависит от температуры. Варьируя температуру и степень активации пироуплотненного композита, можно получить материал, характеризующийся удельной адсорбционной поверхностью в диапазоне 22–400 м²/г и активностью по метиловому оранжевому от 59 до 210 мг/г.

Список литературы:

1. Федоров Н.Ф. // Рос. хим. журн. 1995. Т. 39. С. 73–82.
2. Пат. 2264253 РФ. Заявл. 29.01.2004; опубл. 20.11.2005, Бюл. № 32. 3 с.
3. Фенелонов В.Б. Ведение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 414 с.
4. Пат. 2303568 РФ. Заявл. 12.08.2005; опубл. 27.07.2007, Бюл. № 21. 3 с.
5. Досеев Д.В., Внуков С.Н. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 5. С. 1162–1165.
6. Dieffendorf R.J. // J. Chem. Phys. 1960. V. 57. № 10. P. 815–821.
7. Николаев А.И., Пешнев Б.В., Трофимова Н.Н. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 6. С. 60–63.

References:

1. Fedorov N.F. // Ros. Khim. Zhurn. (Russian Journal of General Chemistry). 1995. V. 39. P. 73–82.
2. Pat. 2264253 Russian Federation. Appl. 29.01.2004; publ. 20.11.2005.
3. Fenelonov V.B. Vedenie v fizicheskuyu khimiyu formirovaniya supramolekulyarnoj struktury adsorbentov i katalizatorov (Introduction in physical chemistry of formation of the supramolecular structure of adsorbents and catalysts). Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2002. 414 p.
4. Pat. 2303568 Russian Federation. Appl. 12.08.2005; publ. 27.07.2007.

5. Doseev D.V., Vnukov S.N. // Dokl. AN SSSR (Reports of AS USSR). 1973. V. 209. № 5. P. 1162–1165.

6. Dieffendorf R.J. // J. Chem. Phys. 1960. V. 57. № 10. P. 815–821.

7. Nikolaev A.I., Peshnev B.V., Trofimova N.N. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2012. V. 7. № 6. P. 60–63.