

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

А.С. Филимонов, аспирант, Б.В. Пешнев, профессор,

\*Н.Ю. Асилова, доцент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* кафедра Органической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: filimonov999@mail.ru

**В**ысказана гипотеза механизма образования пироуглерода на поверхности сажи при разложении низших углеводородов в газовой фазе. Механизм предполагает возникновение в газовой фазе продуктов уплотнения, их адсорбцию на активных центрах поверхности сажи, которыми являются дефекты кристаллической решётки, возникающие на границах контактов кристаллитов, и последующую карбонизацию. Гипотеза основывается на результатах математического моделирования и экспериментальных данных.

**Ключевые слова:** сажа, технический углерод, пироуглерод, пироуплотнение, сажевая частица.

Формирование слоя пироуглерода на поверхности дисперсных углеродных материалов активно используется для изучения высокопористых дисперсных материалов, достижения максимального уплотнения углерод-углеродных композитов, при производстве углеродных носителей катализаторов и сорбентов типа сибунит [1 – 3]. Несмотря на это, механизм образования пироуглерода на поверхности технического углерода (сажи) изучен недостаточно, он требует уточнения и проведения дополнительных исследований. Так, до настоящего времени отсутствует объяснение своеобразной, полиэкстремальной зависимости изменения удельной адсорбционной поверхности дисперсного углеродного материала в процессе его уплотнения пироуглеродом, образующимся при разложении газообразных углеводородов C1–C2\*. Типичные зависимости показаны на рис. 1. Такой характер изменения удельной адсорбционной поверхности фиксировали в разных научных группах [4, 5]. Отмечались также различия в уплотнении высокоактивного, среднеактивного и низкоактивного технического углерода [6].

Они проявлялись в форме кривых; абсолютных значениях удельных поверхностей, до которых происходит их первоначальное снижение и последующее возрастание; в степени уплотнения, при которой достигаются эти значения; конечной степени уплотнения технического углерода, при которой его удельная поверхность близка к нулю.

Предложено несколько математических моделей, описывающих процесс отложения пироуглерода на поверхности технического углерода. Во всех случаях принимались следующие допущения:

- технический углерод – монодисперсный, все его частицы имеют сферическую форму с диаметром  $d_0$ ; в этом случае удельная адсорбционная поверхность частицы технического углерода равна:

$$S = \frac{\pi d_0^2}{\frac{1}{6} \pi d_0^3 \rho} = \frac{6}{d_0 \rho} \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность технического углерода, г/см<sup>3</sup>;

- структура технического углерода рассматривается как набор контактирующих шаров; касание происходит в точке, поэтому площадь контактов равна нулю. Следовательно, адсорбционная поверхность структуры технического углерода до начала пироуплотнения равна сумме адсорбционных поверхностей составляющих её частиц;

- плотности частиц технического углерода и образующегося пироуглерода равны.

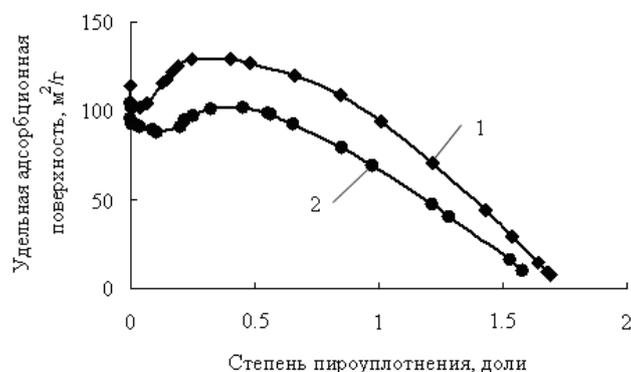


Рис. 1. Типичные зависимости изменения удельной адсорбционной поверхности технического углерода в процессе его уплотнения пироуглеродом:

1 – технический углерод П234;

2 – технический углерод N375.

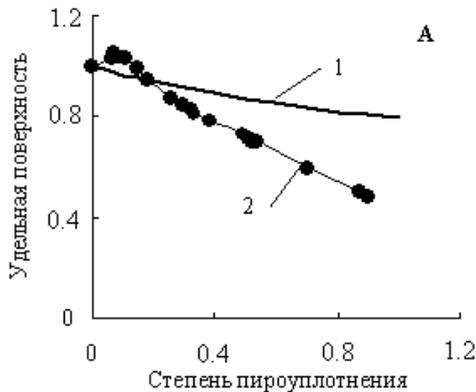
Степень пироуплотнения рассчитывали как отношение массы образовавшегося пироуглерода к массе исходной частицы технического углерода и выражали её в долях.

\* Авторы благодарны Р.И. Эстрину, проработавшему на кафедре ТНХСиИЖТ с 1962 по 2012 гг. и собравшему огромный статистический материал о характеристиках технического углерода и их изменении в процессе пироуплотнения, за предоставленные данные.

$$\sigma = \frac{m_{пу}}{m_{сажи}} \quad (2)$$

Для нивелирования влияния абсолютных значений диаметров частиц технического углерода и плотностей технического углерода и пироуглерода изменение удельной адсорбционной поверхности рассматривали в относительных единицах (отношении текущего значения поверхности к исходному).

Первая из моделей рассматривала пироуплотнение термического технического углерода (термической сажи), характерной особенностью которого является отсутствие структур технического углерода (сажевых структур) [7]. Предполагалось, что образование пироуглерода на поверхности частицы технического углерода протекает по механизму, предложенному в работах [8, 9]. Этот механизм включает стадии адсорбции капель высокомолекулярных углеводородов, образовавшихся в газовой фазе, на поверхности частицы технического углерода, объединения их в тонкий поверхностный слой и последующее протекание реакций полимеризации и дегидрогенизации углеводородов. В результате на поверхности частицы технического углерода формируется слой углерода, аналогичный графеновому, а диаметр частицы технического углерода увеличивается.



Для этого случая степень пироуплотнения определяется из уравнения

$$\sigma = \frac{\frac{1}{6}\pi d_i^3 \rho - \frac{1}{6}\pi d_0^3 \rho}{\frac{1}{6}\pi d_0^3 \rho} \quad (3)$$

где  $d_i$  – диаметр частицы технического углерода после формирования на нем слоя пироуглерода.

$$\text{Тогда } d_i = d_0 \sqrt[3]{1 + \sigma}$$

Взаимосвязь между удельной поверхностью технического углерода (относительной) и степенью его пироуплотнения выражается уравнением:

$$S_{\text{отн}} = \frac{S_i}{S_0} = \frac{d_0}{d_i} = \frac{1}{\sqrt[3]{1 + \sigma}} \quad (4)$$

На рис. 2 представлены результаты расчётов по данной модели, а также экспериментальные данные, полученные при пироуплотнении термического технического углерода Т900. Видно, что модель не только не описывает увеличение удельной поверхности технического углерода при малых степенях его пироуплотнения, но и неудовлетворительно описывает ее последующее снижение.

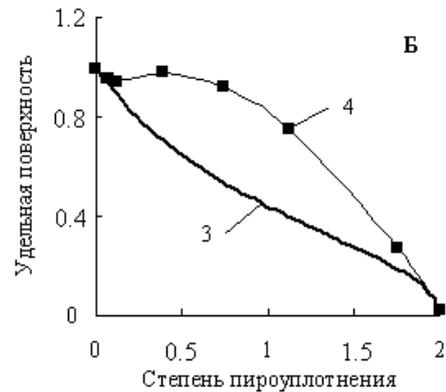


Рис. 2. Изменение относительной удельной поверхности технического углерода в процессе его пироуплотнения. А – технический углерод Т900, Б – технический углерод ПЗ24: 1 – результаты расчёта по модели 1; 2 – экспериментальные данные; 3 – результаты расчёта по модели 2; 4 – экспериментальные данные.

Неудовлетворительное описание изменения удельной поверхности технического углерода при степени пироуплотнения выше 0.2 может быть объяснено тем, что хотя термический технический углерод и не образует структур, в нем присутствуют агрегаты, состоящие из двух – трех частиц технического углерода. При уплотнении таких агрегатов отложение пироуглерода в точке касания невозможно. В результате частица при уплотнении трансформируется, превращаясь из сферической в сферу большего диаметра, но с отсечёнными сегментами. Количество таких сегментов равно числу касаний частицы технического углерода с соседними.

Схематичное изображение одной из частиц структуры технического углерода до и после пироуплотнения показано на рис. 3.

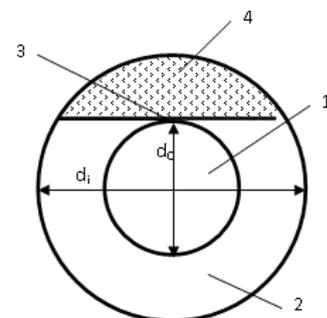


Рис. 3. Частица структуры технического углерода до и после пироуплотнения: 1 – частица до пироуплотнения; 2 – частица после пироуплотнения; 3 – точка касания частицы с соседними частицами структуры; 4 – сегмент необразовавшегося пироуглерода в точке касания частиц (выделено штриховкой).

Учесть такие изменения формы сферической частицы в процессе уплотнения структуры технического углерода должна была вторая из рассмотренных моделей.

Приняв, что  $d_i = ad_0$ , степень пироуплотнения и удельную поверхность можно рассчитать по формулам:

$$\sigma = a^3 - 1 - \frac{N}{4} \cdot (a - 1)^2 \cdot (2a + 1) \quad (5)$$

$$S_{\text{отн}} = \frac{2a \cdot (2a - N \cdot (a - 1))}{4a^3 - N \cdot (a - 1)^2 \cdot (2a + 1)}, \quad (6)$$

где  $a$  – коэффициент, показывающий, во сколько раз диаметр пироуплотненной частицы больше диаметра исходной;

$N$  – количество точек касания частицы технического углерода с соседними; при условии монодисперсности частиц  $N$  не может превышать 12.

Зная среднее число касаний частиц в структуре технического углерода и используя уравнения (5) и (6), можно определить конечную степень пироуплотнения. Этот же показатель ( $\sigma_{\text{max}}$ ) можно определить на основе формул, предложенных А.П. Карнауховым [10].

С целью проверки адекватности рассматриваемой модели результаты расчёта  $\sigma_{\text{max}}$ , определённые по нашей модели и по уравнениям, выведенным на основе [10], были сопоставлены с экспериментальными результатами, полученными Р.И. Эстриным (данные о числе касаний частиц технического углерода получены им же). Из 52 рассмотренных образцов различия между нашими и экспериментальными результатами зафиксированы только в 6 случаях, причём только в 2-х из них ошибка превышает 15%. При сопоставлении экспериментальных данных с результатами расчётов, выполненных по уравнениям А.П. Карнаухова, различия фиксировались у всех образцов. В 13 случаях ошибка превышала 10%, в 5 - более 15%. В подавляющем большинстве случаев значения  $\sigma_{\text{max}}$ , определённые экспериментально и рассчитанные по предлагаемой модели, превышали значения, полученные на основе уравнений [10]. Это вполне объяснимо, т.к. А.П. Карнаухов рассматривал только начальную пористость материала, поэтому используя его уравнения для расчёта  $\sigma_{\text{max}}$ , невозможно учесть пироуглерод, отлагающийся на поверхности частиц внешнего слоя структуры технического углерода.

Несмотря на то, что сходимость значений конечной степени пироуплотнения, определённых экспериментально и расчётным методом, была очень высокой, модель 2 не объясняла увеличения удельной поверхности технического углерода (кривые 3 и 4 на рис.2).

Таким образом, результаты расчётов показывают, что механизм, предполагающий одновре-

менное, равномерное осаждение пироуглерода по всей поверхности частицы технического углерода, не может адекватно описать характер изменения удельной поверхности технического углерода в процессе его пироуплотнения.

Известен механизм, который рассматривает образование пироуглерода как процесс достраивания имеющихся кристаллитов углерода [11]. О влиянии кристаллитов подложки на процесс образования пироуглерода указывается и в работе [12]. При этом следует отметить работу [13], в которой среди моделей строения частиц технического углерода приведены предполагающие выход на поверхность частицы торцов базисных плоскостей графеновых слоёв или наличие на их поверхности границ контактов кристаллитов углерода. Совокупность этих данных позволяет предполагать, что формирование пироуглерода начинается не одновременно по всей поверхности частицы, а локально. Затем образовавшиеся на начальном этапе зародыши пироуглерода увеличиваются в размерах и покрывают всю частицу целиком. Такое предположение согласуется с данными работ [14 – 16], авторы которых выявили в слоях пироуглерода отдельные глобулы, которые объясняли как сросшиеся фрагменты первоначальных образований.

В соответствии с такими представлениями о механизме образования пироуглерода была построена ещё одна математическая модель. В отличие от двух первых она предполагала, что отложение пироуглерода происходит не на всей поверхности частицы, а только в нескольких центрах, расположенных на её поверхности. В дополнение к предыдущим, были сделаны следующие допущения:

- число активных центров ( $M$ ), на которых происходит отложение пироуглерода, постоянно и не меняется во времени;
- пироуглерод отлагается на подложке в виде полусфер, диаметры ( $D_i$ ) которых столь незначительны, что искривлением поверхности частицы технического углерода в точке отложения можно пренебречь;
- в процессе отложения пироуглерода происходит только увеличение  $D_i$ .

С учётом сделанных допущений взаимосвязь между степенью пироуплотнения частицы технического углерода и её удельной поверхностью выражается уравнением:

$$S_{\text{отн}} = \frac{(4 + \sqrt[3]{4\sigma^2 M})}{4(1 + \sigma)} \quad (7)$$

Результаты расчётов, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что данная модель удовлетворительно описывает принципиальный характер изменения удельной поверхности технического углерода в процессе его уплотнения пироуглеродом. Следует указать, что модель не

описывает снижения удельной поверхности технического углерода на первых этапах его уплотнения, которое объясняют заполнением (блокировкой) микропор [6].



Рис. 4. Изменение удельной поверхности частицы технического углерода в процессе его пироуплотнения по модели 3. 1 – число центров роста пироуглерода  $M=5$ ; 2 – число центров роста пироуглерода  $M=20$ .

Обращает на себя внимание факт, что с увеличением числа активных центров, на которых происходит образование пироуглерода, возрастает абсолютное превышение текущих значений удельной поверхности над исходной величиной.

Суммируя представления о механизме образования пироуглерода, представленные в работах [8, 9, 14 – 16], а также результаты расчётов, можно предположить, что высокомолекулярные продукты уплотнения, образовавшиеся в газовой фазе, сорбируются на поверхности частиц технического углерода и, карбонизируясь, формируют зародыши пироуглерода. В дальнейшем сорбция высокомолекулярных продуктов происходит уже на образовавшихся зародышах, которые увеличиваются в размерах и, в итоге, образуют на поверхности частицы технического углерода сплошной слой пироуглерода.

В [17] высказано предположение, что активными центрами могут являться дефекты кристаллической решётки, возникающие на границах контактов кристаллитов. Для технического углерода это могут быть границы контактов углерода турбостратной структуры, а также места локализации функциональных групп. В таком случае можно предположить, что при увеличении диаметров частиц технического углерода отношение максимального значения удельной поверхности к первоначальному значению будет снижаться. Предположение основывается на том, что при увеличении диаметра частицы технического углерода снижается «удельная дефектность» его поверхности. В таблице представлены некоторые из

экспериментальных данных, подтверждающие высказанное предположение.

Влияние диаметра частицы технического углерода (ТУ) на увеличение его удельной поверхности в процессе пироуплотнения

Марка ТУ	Средний диаметр частиц, нм	$\frac{S_{\max}}{S_{\text{исх.}}}$
П245	25.0	1.58
N234	28.3	1.46
P1250	42.9	1.36
N762	90.1	1.19

Сопоставление результатов, полученных при пироуплотнении исходного и графитированного технического углерода, подтверждает предположение о том, что активными центрами, на которых начинается сорбция продуктов уплотнения и первоначальное образование пироуглерода, являются границы контактов его кристаллитов. Известно [13], что после термообработки технического углерода при температурах выше  $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$  размеры кристаллитов углерода увеличиваются, в результате чего протяжённость границ их контактов сокращается, и, следовательно, должно уменьшиться и отношение максимального значения удельной поверхности к исходному. Действительно, после графитации технического углерода N234 это соотношение снизилось от 1.46 до 1.22.

Таким образом, представленные результаты математического моделирования и экспериментальные данные подтверждают предположение о том, что механизм образования пироуглерода на поверхности технического углерода включает стадии:

- адсорбции высокомолекулярных продуктов разложения на активных центрах поверхности, которыми являются дефекты кристаллической решётки, возникающие на границах контактов кристаллитов углерода турбостратной структуры;
- карбонизации этих продуктов с образованием зародышей пироуглерода;
- увеличения размеров зародышей (роста) до объединения в сплошной слой, полностью блокирующий исходную поверхность.

Установленное влияние подложки на закономерности отложения пироуглерода на поверхности углеродных материалов может отразиться и на его свойствах. Это необходимо учитывать при синтезе композиционных материалов пироуплотнением углеродной матрицы.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Печуро Н.С., Песин О.Ю., Эстрин Р.И., Ройтер Л.А. Метод комплексного анализа саж (метод «КомпАС») // Промышленность синтетического каучука, шин и резиновых технических изделий. 1987. №2. С.16-19.
2. Костиков В.И. Углерод-углеродные композиционные материалы // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. №5. с. 492-501.

3. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО РАН, 1995. 308с.
4. Песин О.Ю., Эстрин Р.И. Метод комплексного анализа саж (КомПАС) и перспективы его использования // Химия твердого топлива. 1997. № 3. С.14–28.
5. Плаксин Г.В. Разработка и исследование новых типов углеродных носителей катализаторов: дис. ... канд. хим.наук. Новосибирск, 1991. 339 с.
6. Эстрин Р.И. Разработка метода комплексного анализа саж (технического углерода): дис. ... канд. тех. наук. М., 1988. 173 с.
7. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. М.: Химия, 1965. 328 с.
8. Grisdale R. O. The formation of black carbon // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. № 9. P. 1082–1091.
9. Grisdale R. O. The formation of carbon black // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. № 9. P. 1288–1296.
10. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
11. Теснер П.А., Городецкий А.Е., Бородина Л.М., Денисевич Е.В., Ляхов А.Г. Двухстадийная модель образования пироуглерода и ее экспериментальная проверка // ДАН СССР. 1977. Т. 235. № 2. С. 410–413.
12. Федосеев Д.В., Внуков С.Н. Гетерогенное разложение метана на поверхности сажи при низких давлениях // Химия твердого топлива. 1973. Т. 209. № 5. С. 1162–1165.
13. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Издательство Александр Рутман, 2002. 512 с.
14. Sablet P.E., Aurioi A.G. Propriétés structurales des carbones pyrolytiques déposés entre 1100 et 1800°C // Carbon. 1964. V. 2. № 2. P.139–143.
15. Syskov K.I., Jelikhovskaya E.I. On the formation and composition of pyrolytic carbon // Carbon. 1967. V 5. № 3. P.201–203.
16. Желиховская Э.И. Оптические исследования структуры пироуглерода // Химия твердого топлива. 1970. № 5. С. 93–97.
17. Пешнев Б.В., Николаев А.И., Кузьмичева Г.М., Асилова Н.Ю., Подлесная М.В. Формирование углеродных нановолокон диспропорционированием СО // Химия твердого топлива. 2007. № 4. С. 66–70.

## MECHANISM OF PYROCARBON FORMATION ON THE SOOT SURFACE

A.S. Filimonov<sup>@</sup>, B.V. Peshnev, N.Yu. Asilova

*Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: vdcenr@rambler.ru*

*In the article a mechanism of pyrocarbon formation on the soot surface by the decomposition of hydrocarbon gases is suggested. The mechanism involves the formation of decomposition products in the gas phase and their adsorption on the active centers of the soot. The defects of a crystal lattice formed on the contact borders of crystallites can be these active centers. Three models of pyrocarbon formation on the surface of a single soot particle and on the surface of soot structures are considered in detail. The results of mathematical calculations and experimental data are also given in the article. We explained the reason of polyextreme dependence of specific surface changing of technical carbon during the pyrocarbon formation process. Substrate influence on the pyrocarbon deposition regularities on the carbon material surface is also established. These regularities must be taken into account at the production of carbon materials if the stage of pyrocarbon formation is available.*

**Key words:** soot, technical carbon, pyrocarbon, hydrocarbon gas, specific surface.