

М. А. Трофимович¹ (✉), А. А. Галигузов^{1,2}, Н. А. Тихонов²,
К. Х. Н. А. П. Малахо^{1,2}, А. Д. Rogozin³

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

² ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий», Москва, Россия

³ ФКП «Алексинский химический комбинат», г. Алексин Тульской обл., Россия

УДК 441.44

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ НАНОАЛМАЗА И НАНОЛУКОВИЧНОГО УГЛЕРОДА

Представлены результаты исследования влияния температуры обработки на кинетику окисления частиц наноалмаза. Проведено сравнение кинетических моделей кислородного окисления порошка наноалмаза, предварительно подвергнутого температурной обработке при различных температурах. Установлено, что в зависимости от температуры обработки (600 и 1400 °С) кинетические модели окисления различаются. Для образца, обработанного при 600 °С, наилучшей оказалась модель двух параллельных реакций. Окисление образца, обработанного при 1400 °С, протекает согласно модели одностадийной реакции окисления n -го порядка. Различия в моделях и кинетических параметрах реакции окисления обусловлены изменением природы и морфологии образцов, что связано с трансформацией наноалмаза в нанолуковичный углерод при термической обработке при более высокой температуре.

Ключевые слова: наноалмаз, окисление, нанолуковичный углерод.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные наноструктурированные материалы широко используются в качестве модифицирующих аддитивов при получении различных углеродных материалов конструкционного, авиакосмического и фрикционного назначения. Стадия модификации включает совмещение связующего с аддитивом, в качестве которого используются сажа [1–3], нанографен [4], углеродные нанотрубки [5, 6], нанолуковичный углерод и наноалмаз [7, 8]. Различные свойства материалов улучшаются в зависимости от используемого аддитива. Например, введение нанолуковичного углерода в матрицу углерод-углеродных композиционных материалов позволяет увеличить прочность, снизить линейный износ композитов фрикционного назначения [9].

При эксплуатации углеродных материалов различного назначения важным показателем является их окислительная стойкость. Так, температура на поверхности трения авиационных тормозных дисков при посадке в плановом и аварийном режимах составляет 500–600 и 1300–1500 °С соответственно [10–11], в результате чего параллельно протекают процессы абразивного и окислительного износа. В данном случае критическую роль играет окислительная стойкость отдельных компонентов композиционных материалов.

Процесс окисления углеродных материалов — гетерогенный процесс, проходящий на границе раздела фаз твердое вещество – газ. Процесс состоит из следующих стадий [12, 13]:

1. Диффузия молекул кислорода к углеродной поверхности — стадия внешней диффузии.
2. Диффузия молекул кислорода в поры частиц, в межчастичное и в межплоскостное пространство — стадия внутренней диффузии (стадия проходит более медленно, чем стадия внешней диффузии).
3. Физическая адсорбция кислорода углеродной поверхностью.
4. Химическая адсорбция (образование промежуточного С–О поверхностного комплекса).
5. Разложение поверхностного комплекса.
6. Десорбция продуктов реакции.
7. Отвод газообразных продуктов реакции от углеродной поверхности в объем, т. е. это стадия, обратная диффузии, разделяющаяся на стадии внутренней и внешней диффузии.
8. Стадии 4 и 5 процесса являются лимитирующими скорость, а значит, определяют кинетику химической реакции на поверхности [12, 13].

В работах [14–16] показано, что процесс физической адсорбции молекул газообразного окислителя проходит на активных центрах углеродной поверхности. При температурах выше 300 °С физическая адсорбция переходит в необратимую химическую адсорбцию кислорода с образованием ковалентных связей углерод – кислород [17] и возникновением так называемых поверхностных кислородсодержащих комплексов. Эти комплек-



М. А. Трофимович
E-mail: faust-arp@ya.ru

сы разрушаются с образованием продуктов реакции CO и CO₂, являющихся первичными продуктами окисления, соотношение которых зависит от типа углеродного материала и температуры, при которой происходит окисление. Этим определяются химизм и кинетика процесса.

Окисление различных типов углеродных материалов протекает по-разному. При взаимодействии графита с кислородом в неизотермических условиях на ДТГ-кривой в работе [18] наблюдается один четко выраженный максимум, формальный порядок реакции равен единице. Эффективная энергия активации процесса окисления 251,1 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса $8,8 \cdot 10^{11} \text{ мин}^{-1}$. При окислении сажи наблюдается разброс эффективной энергии активации между величинами 102 и 210 кДж/моль [19–22]. Наиболее часто встречающиеся значения лежат в пределах между 140 и 170 кДж/моль. Во всех исследованиях порядок реакции по кислороду, определяющийся скоростью адсорбции окислителя, равен единице. Кинетика окисления кристаллов природного алмаза также хорошо изучена. Механизмы реакции окисления и энергии активации различаются для разных граней кристалла и составляют ~230 кДж/моль для грани [100] и 100–190 кДж/моль для граней [111] и [110] в зависимости от степени превращения (меньшая энергия активации при большей степени превращения). При частичном окислении на гранях [111] и [110] наблюдается слой неупорядоченного углерода, т. е. хемосорбция кислорода на этих гранях приводит к разрушению кристаллической решетки алмаза и значительному падению энергии активации [23]. Для наноалмаза кинетика и механизмы окисления мало изучены. Однако были определены энергии активации для реакции окисления наноалмаза кислородом воздуха: 200 кДж/моль для $T < 480^\circ\text{C}$ и 373 кДж/моль для $T > 480^\circ\text{C}$ [24]. Для нанолуковичного углерода исследования кинетики окисления пока не проводились.

Известно, что при 1400 К наблюдается частичный переход частиц наноалмаза в нанолуковичный углерод, процесс полностью завершается в температурном интервале 1800–1900 К. При более высоких температурах происходит образование полых структур нанолуковичного углерода [25].

Целью настоящей работы было определение кинетики процессов окисления частиц наноалмаза и нанолуковичного углерода, полученного из исходных частиц наноалмаза, и сопоставление их кинетических параметров в зависимости от температуры обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали ультрадисперсную, полученную детонационным методом алмазную шихту производства

ЗАО «Алмазный Центр» (Санкт-Петербург). Размер частиц порошка $< 500 \text{ нм}$.

Для получения целевых образцов исходный материал подвергали температурной обработке в термовакuumной печи при следующих условиях: скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; конечная температура в реакционной зоне 600 (порошок ND600) и 1400 (порошок ND1400) $^\circ\text{C}$; изотермическая выдержка 30 мин; остаточное давление в рабочей камере печи 6,7 Па.

Анализ распределения частиц модифицированных образцов по размерам был проведен с помощью метода лазерной дифракции на анализаторе размера частиц «Cilas 1180 LD». Для предотвращения слипания частиц в ходе всего анализа использовалась обработка ультразвуком, а непосредственно перед проведением анализа проводилась 10-с обработка для разрушения уже имеющихся агломератов (рис. 1).

Частицы исследовали также с помощью растрового двухлучевого электронного микроскопа «Quanta 3DFEG» с ускоряющим напряжением 2 кВ. Снимки показаны на рис. 2.

Термогравиметрический анализ (ТГА) был проведен на термовесах «NETZSCH TG 209 F3 Tarsus» в корундовых тиглях в потоке воздуха 150 л/мин , навеска около 10 мг, скорость нагрева 5, 10 и 15 К/мин, интервал температур $40\text{--}900^\circ\text{C}$. Результаты термического анализа представлены на рис. 3. На основании приведенных зависимостей

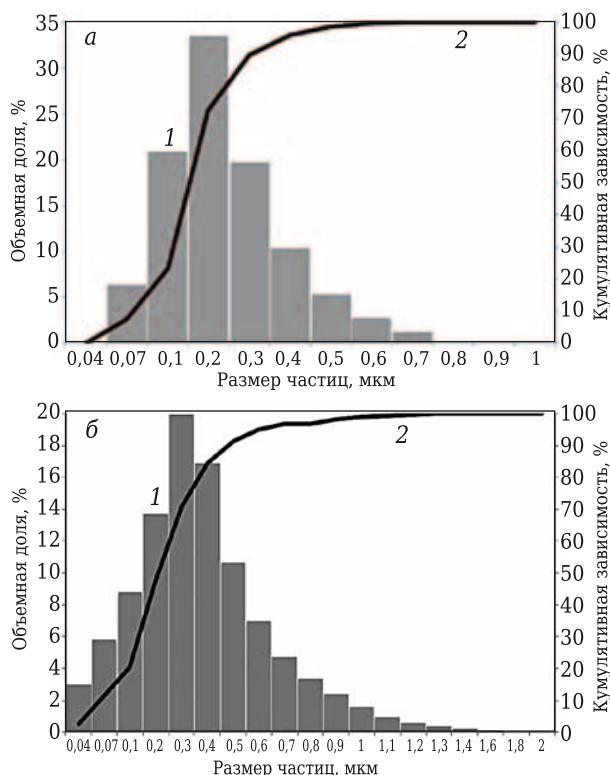


Рис. 1. Распределение частиц по размерам: а — ND600; б — ND1400; 1 — объемная доля; 2 — кумулятивная зависимость

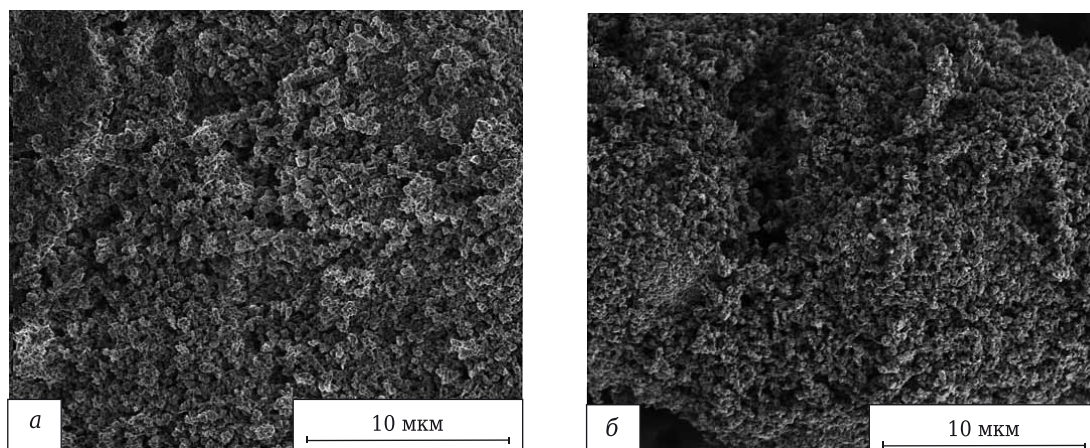


Рис. 2. Микроструктура (РЭМ) термообработанных частиц: а — ND600; б — ND1400

при помощи аналитического программного обеспечения Netzsch Thermokinetics были рассчитаны кинетические параметры реакций окисления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В образце ND600 преобладают частицы размерами 100–200 нм, в образце ND1400 — частицы размерами 300–400 нм.

По данным о распределении размеров частиц можно примерно оценить удельную поверхность образца. Плотность частиц ND600 прием равной плотности алмаза — 3,47–3,55 г/см³, плотность частиц ND1400 — равной плотности графита — 2,09–2,23 г/см³. Также будем считать, что частицы имеют форму сферы. Тогда

$$V_{\text{part}} = \frac{4}{3}\pi r^3, m = V_{\text{vol}}\rho,$$

где V_{part} — объем частиц; $r = d/2$ — радиус частиц; m — масса; V_{vol} — объем частиц в единице массы; ρ — плотность частиц. Отсюда

$$N_{\text{part}} = \frac{V_{\text{vol}}}{V_{\text{part}}}, S = 4\pi r^2,$$

где N_{part} — число частиц в единице массы; S — площадь частиц.

Из этих уравнений можно выразить $S_{\text{уд}}$, приняв $m = 1$ г. Для ND600 $S_{\text{уд}} = 324917$ см²/г, для ND1400 $S_{\text{уд}} = 81478$ см²/г.

В публикации [25] указывается, что формирование луковичной структуры начинается при температуре выше 1200 °С. На основании этого можно сделать вывод, что ND600 — это наноалмаз, сохранивший свою структуру, с частично удаленными при термообработке поверхностными группами, ND1400 — это нанолуковичный углерод, который, возможно, содержит ядро наноалмаза.

Из полученных ТГА-кривых методом Фридмана [26] были рассчитаны зависимости энергии активации от степени превращения (рис. 4, а, б). Видно, что энергия активации образца ND600 значительно изменяется в зависимости от степени превращения. Это свидетельствует о том, что в данном случае протекают две последовательные или параллельные реакции с сильно различающимися энергиями активации. Это коррелирует с имеющимися литературными данными по окислению наноалмазов. Энергия активации образца ND1400 значительно не изменяется, за исключением начального участка для низких степеней превращения. Таким образом, для образца ND600 была выбрана двухстадийная кинетическая модель, для образца ND1400 — одностадийная.

Дальнейшее уточнение кинетических параметров реакции осуществляли методом нелинейной регрессии, параметры подбирали для различных моделей так, чтобы минимизировать отклонение

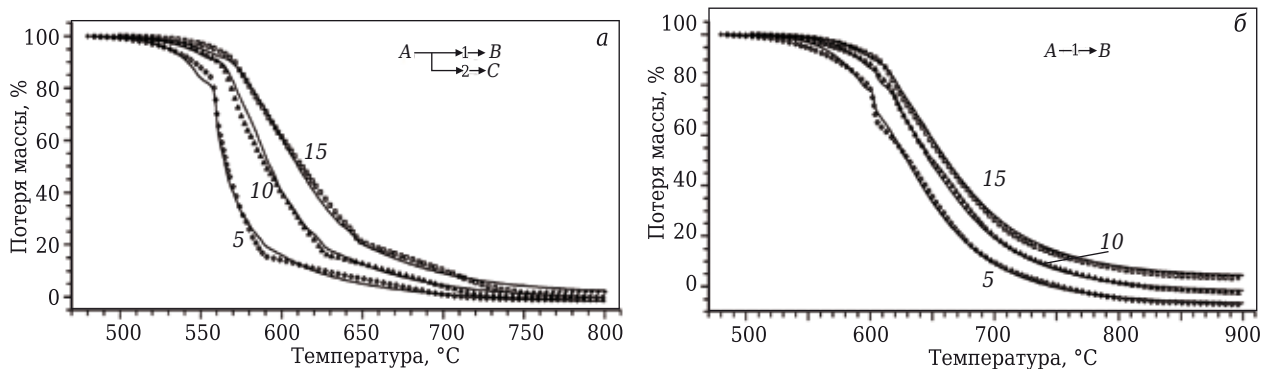


Рис. 3. ТГА-кривые окисления образцов: а — ND600; б — ND1400. Скорость нагрева, К/мин, указана на кривых

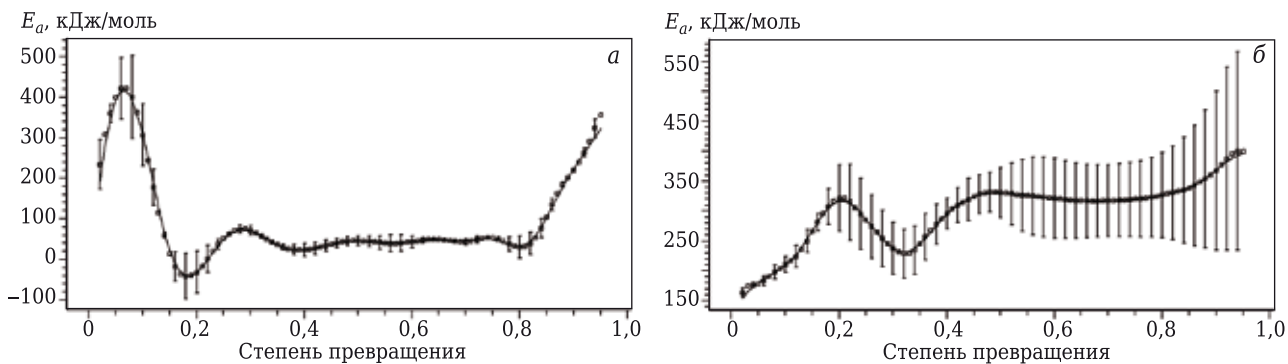


Рис. 4. Зависимость энергии активации от потери массы для образцов ND600 (а) и ND1400 (б) по модели Фридмана

квадрата разности теоретических и экспериментальных значений. В качестве начальных значений энергии активации использовали величины, полученные методом Фридмана. В результате выбирали модель, которая наилучшим образом описывает экспериментальные ТГА-кривые.

Для образца ND600 наилучшей оказалась модель двух параллельных реакций. Одна из реакций протекает по механизму реакции n -го порядка, вторая — по цепному автокаталитическому механизму, описываемому уравнением Праута – Томкинса. Скорости окисления для данных реакций в приближении выбранных моделей описываются следующими уравнениями:

$$\frac{da}{dt} = -A_1 e^{-E/RT} f_1(a,b) - A_2 e^{-E/RT} f_2(a,c),$$

$$\frac{db}{dt} = -A_1 e^{-E/RT} f_1(a,b), \quad c = 1 - a - b,$$

где a, b, c — содержание компонентов в текущий момент времени; $a_0 = 0,99995$, $b_0 = 0,000025$, $c_0 = 0,000025$ — начальные условия; A_1, A_2 — предэкспоненциальные множители.

Для образца ND1400 лучше подошла модель одностадийной реакции окисления n -го порядка. При попытке описать ТГА-кривые для образца ND1400 моделью с двумя параллельными реакциями оба уравнения вырождаются в уравнения для реакции n -го порядка с одинаковыми кинетическими параметрами. Скорость окисления для данной модели выглядит следующим образом:

$$\frac{da}{dt} = -A_1 e^{-E/RT} f_1(a,b), \quad b = 1 - a,$$

где a, b — содержание компонентов в текущий момент времени; $a_0 = 0,99995$, $b_0 = 0,00005$ — начальные условия; A_1 — предэкспоненциальный множитель.

Подобранные кинетические параметры составили:

ND600: для реакции n -го порядка $E_1 = 290$ кДж/моль, $\lg(A_1) = 15,31$ с⁻¹, порядок реакции — 3, для автокаталитической реакции $E_2 = 136$ кДж/моль, $\lg(A_2) = 1,20$ с⁻¹, $\lg(K_{\text{кат}}) = 5,79$, порядок реакции — 3.

ND1400: для реакции n -го порядка $E_1 = 272,7$ кДж/моль, $\lg(A_1) = 13,41$ с⁻¹, порядок реакции — 3.

Рассчитанные энергии активации коррелируют с литературными данными.

Объяснение различий в схемах протекания реакций окисления для образцов ND600 и ND1400 можно дать на основании морфологии частиц. Нанолуковичный углерод имеет фуллереноподобную форму, состоящую из шестиугольников и 12 пятиугольников. Окисление начинается на пятиугольниках и далее продолжается на образующихся при разрушении пятиугольников дефектах. Для наноалмаза окисление начинается с граней [111] и [110], при этом образуется неупорядоченный углерод, который в силу своей сильнодефектной природы окисляется значительно легче, поэтому кинетика одной из двух параллельных реакций описывается уравнением автокаталитической реакции с низкой энергией активации. При повышении температуры алмаз начинает окисляться с грани [100], т. е. параллельно наблюдается вторая реакция с большей энергией активации, и доля этой реакции резко растет с повышением температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы, касающиеся различной кинетики реакций окисления. Данные различия обусловлены:

- различной структурой частиц ND600 и ND1400, что связано с частичным переходом наноалмаза в луковичный наноуглерод при повышении конечной температуры обработки;
- различной поверхностной активностью частиц наноалмаза и нанолуковичного углерода, что связано с остаточным содержанием кислородных групп на поверхности наноалмаза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России) в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от 5 июня 2014 г.) Постановления Правительства России от 9 апре-

ля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологического производства». Номер контракта 02.G36.31.0006.

Работа выполнена в рамках договора между ФКП «Алексинский химический комбинат» и МГУ имени М. В. Ломоносова по теме «Разработка технологии и организация производства термостой-

ких композиционных пресс-материалов для серийного изготовления облегченных деталей сложной формы, используемых в авиационной технике, наземном и морском транспорте» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологического производства». Договор № 02.G36.31.0006.

Библиографический список

1. **Fitzer, E.** Carbon reinforcements and carbon/carbon composites / E. Fitzer, L. Manocha. — New York : Springer Berlin Heidelberg, 1998. — P. 131–132.
2. **Bhatia, G.** Influence of processed carbon black in the filler composition on the characteristics of baked carbon mixes / G. Bhatia, R. Aggarwal // J. Mater. Sci. — 1981. — Vol. 16, № 7. — P. 1757–1762.
3. **Menendez, R.** The role of carbon black/coal-tar pitch interactions in the early stage of carbonization / R. Menendez, J. Fernandez, J. Bermejo [et al.] // Carbon. — 1996. — Vol. 34, № 7. — P. 895–902.
4. **Bansal, D.** Nanographite-reinforced carbon/carbon composites / D. Bansal, S. Pillay, U. Vaidya // Carbon. — 2013. — Vol. 55. — P. 233–244.
5. **Gao, X.** Fabrication and mechanical/conductive properties of multi-walled carbon nanotube (MWNT) reinforced carbon matrix composites / X. Gao, L. Liu, Q. Guo [et al.] // Mater. Lett. — 2005. — Vol. 59, № 24/25. — P. 3062–3065.
6. **Lim, D.** Effect of carbon nanotube addition on the tribological behavior of carbon/carbon composites / D. Lim, J. An, H. Lee // Wear. — 2002. — Vol. 252, № 5/6. — P. 512–517.
7. **Shenderova, O.** Detonation nanodiamond and onion-like carbon: applications in composites / O. Shenderova, C. Jones, V. Borjanovic [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). — 2008. — Vol. 205, № 9. — P. 2245–2251.
8. **Rakha, S.** Reinforcement effect of nanodiamond on properties of epoxy matrix / S. Rakha, R. Raza, A. Munir // Polym. Composite. — 2013. — Vol. 34, № 6. — P. 811–818.
9. **Galiguzov, A.** Use of onion-like carbon to reinforce carbon-carbon composites / A. Galiguzov, A. Malakho, V. Kulakov [et al.] // 8th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Xi'an, China, September 22–26, 2013. — P. 368.
10. **Morgan, P.** Carbon fiber and their composites / P. Morgan. — Boca Raton, Florida : Taylor & Francis Group, 2005. — P. 1011–1200.
11. **Awasthi, S.** Carbon/carbon composite materials for aircraft brakes / S. Awasthi, J. Wood // Ceramic Engineering and Science Proceedings. — 1988. — Vol. 9, № 7/8. — P. 553–560.
12. **Уолкер, П.** Реакция углерода с газами / П. Уолкер ; пер. с англ. — М. : Изд-во иностр. лит., 1963. — С. 125.
13. **Канторович, Б. В.** Введение в теорию горения и газификации твердого топлива / Б. В. Канторович. — М. : Metallurgizdat, 1961. — 356 с.
14. **Hoffman, W.** The importance of active surface-area in the heterogeneous reactions of carbon / W. Hoffman // Carbon. — 1991. — Vol. 29, № 6. — P. 769–776.
15. **Яворский, И.** О взаимосвязи между строением углеродных материалов и их реакционной способностью / И. Яворский // IV Всесоюзная конференция «Горение твердого топлива», Новосибирск, 19–21 марта 1974 г. — С. 136–147.
16. **Boehm, H.** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H. Boehm // Carbon. — 2002. — Vol. 40, № 2. — P. 145–149.
17. **Лавров, Н.** Физико-химические основы горения и газификации топлива / Н. Лавров. — М. : Metallurgizdat, 1957. — 288 с.
18. **Родькин, С.** Дериватографическое исследование углеродистых восстановителей / С. Родькин, Я. Белых-маер // Химия твердого топлива. — 1978. — № 2. — С. 82–85.
19. **Stanmore, B.** The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models / B. Stanmore, J. Brilhac, P. Gilot // Carbon. — 2001. — Vol. 39, № 15. — P. 2247–2268.
20. **Lahaye, J.** Influence of cerium oxide on the formation and oxidation of soot / J. Lahaye, P. Boehm, P. Chambion [et al.] // Combust Flame. — 1996. — Vol. 104, № 1/2. — P. 199–207.
21. **Neeft, J.** Kinetics of the oxidation of diesel soot / J. Neeft, T. Nijhuis, E. Smakman [et al.] // Fuel. — 1997. — Vol. 76, № 12. — P. 1129–1136.
22. **Ahlstrom, A.** Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines / A. Ahlstrom, C. Odenbrand // Carbon. — 1989. — Vol. 27, № 3. — P. 475–483.
23. **Evans, T.** The kinetics of diamond-oxygen reaction / T. Evans, C. Phaal // Proc. 5th Carbon Conf. Vol. 1. Pergamon Press, 1962. — P. 147.
24. **Guillou, C.** Experimental graphitization and oxidation of nanodiamond and implication for nebular thermal processing / C. Guillou, J. Rouzaud, N. Findling [et al.] // 40th Lunar and Planetary Science Conference, Woodlands, Texas, March 23–27, 2009. — P. 2070.
25. **Kuznetsov, V.** Nanodiamond graphitization and properties of onion-like carbon. Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond / V. Kuznetsov, Y. Butenko // NATO Science Series. — 2005. — Vol. 192. — P. 199–216.
26. **Friedman, H.** New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data / H. Friedman // J. Polym. Sci., Polym. Lett. — 1969. — Vol. 7, № 1. — P. 41–46. ■

Получено 28.07.15

© М. А. Трофимович, А. А. Галигузов, Н. А. Тихонов,
А. П. Малахо, А. Д. Rogozin, 2015 г.