

05

Исследование термического окисления углеродных наноматериалов

© Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, Ю.А. Кукушкина, В.В. Соколов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 декабря 2010 г.

Исследованы процессы термического окисления углеродных материалов, таких как многостенные углеродные нанотрубки, углеродная сажа, нанопористый углерод и графит, используемых в каталитических слоях электрохимических установок преобразования энергии (электролизеры, топливные элементы). Определена их термическая стабильность. Методами дифференциально-термического и адсорбционно-структурного анализов исследована взаимосвязь между структурными характеристиками материалов и кинетикой их термического окисления на воздухе.

Углеродные наноструктурированные материалы (УНМ) широко используются в качестве носителя катализатора устройств электрохимического преобразования энергии (электролизеры, топливные элементы). Также есть работы по использованию УНМ в качестве функциональных и структурных элементов каталитических слоев [1–3]. Очевидно, что практическое внедрение этих материалов ставит ряд задач исследовательского, материаловедческого, технологического толка.

Целью работы явилось:

- комплексное исследование углеродных материалов, таких как многостенные углеродные нанотрубки, сажеподобные материалы и графит, методами дифференциально-термического (ДТА) и адсорбционно-структурного (АСА) анализов;
- выявление связи между результатами, полученными методом АСА, и кинетикой термического окисления материала;
- установление возможности использования метода ДТА для оценки дисперсной однородности, степени развитости поверхности, диффузионного сопротивления, устойчивости к термическому окислению.

Исследованы углеродные материалы, относящиеся к классам многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ), углеродной сажи и графита,

а именно: МСУНТ, полученные CVD-методом (корейские МСУНТ и МСУНТ типа Таунит, (Тамбов); МСУНТ, полученные электродуговым методом по оригинальной технологии [4,5] (МСУНТ типа Плазмас, (Санкт-Петербург); углеродная сажа типа Вулкан; нанопористый углерод (НПУ), полученный термической обработкой хлором карбида титана, дисперсностью 2.5 мкм при 800°C спектральный графит и графит типа Carborack F60. МСУНТ в некоторых случаях предварительно механически размалывали с целью попытки увеличения удельной площади поверхности.

Термическое окисление методом ДТА на воздухе в режиме равномерного подъема температуры со скоростью 10 K/min на дериватографе типа Mettler-Toledo TGA/DSC 1 с программным обеспечением STARe System (Швейцария). Продувку воздуха через камеру дериватографа осуществляли со скоростью 30 см³/min.

Морфологию материалов исследования методом АСА (снятие низкотемпературной (–196°C) изотермы адсорбции-десорбции азота) на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США). Удельную площадь поверхности образца удельный объем пор, размер и распределение пор по размерам вычисляли с помощью метода BET. Насыпную плотность и удельный объем пор измеряли независимо — гравиметрически.

Известны работы [6,7], в которых отмечается чувствительность термогравиметрических (ТГ) кривых к дисперсному составу углеродного материала.

В данной работе использовано термическое окисление как метод исследования структурных особенностей и дисперсности материала.

Так, при проведении окисления при сравнительно невысоких скоростях (плотностях газовых потоков) и соответственно температурах можно обеспечить проведение процесса в кинетической области. При этом, если материал содержит набор фаз различной дисперсности и/или различной химической природы, эти составляющие будут проявляться на термогравиметрических и дифференциально-термографических (ДТГ) кривых в виде ступенек и минимумов соответственно. В случае достаточной выраженности эффектов на дифференциальных термических (ДТ) кривых будут проявляться соответствующие экзотермические максимумы.

При увеличении температуры процесс окисления переходит в диффузионную область, и скорость окисления определяется уже диффузионным потоком газов, который в свою очередь зависит от диффузионного сопротивления материала. Измерение скорости окисления в

диффузионном режиме использовано нами для сравнительной оценки материалов по их диффузионному сопротивлению.

На рис. 1 приведены суммарные дериватограммы исследованных материалов, полученные в процессе окисления на воздухе.

Особенность материала МСУНТ Плазмас заключается в наличии фазы, окисляемой при относительно низкой температуре (провалы на ДТГ кривых в интервале 300 – 400°С, рис. 2, *a*). На изображениях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), у МСУНТ Плазмас отчетливо видно наличие двух фаз (1 — нанотрубки, 2 — полиэдральные наночастицы) в противоположность другим материалам (например, рис. 2, *b*).

С использованием метода формально-кинетического анализа определены температурные интервалы окисления различных дисперсных фаз материала и их количества, значения эффективной энергии активации процесса окисления и множителя A уравнения Аррениуса, проведена сравнительная оценка удельной площади поверхности исследованных материалов. Кинетические параметры определяли исходя из уравнения Аррениуса после логарифмирования (1) и уравнения для скорости реакции (2):

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}, \quad (1)$$

$$v = -\frac{dm}{d\tau} = km, \quad (2)$$

где k — константа скорости химической реакции, min^{-1} ; A — предэкспоненциальный множитель, min^{-1} ; E — энергия активации процесса окисления, kJ/mol ; R — универсальная газовая постоянная (8.31441 $\text{J}(\text{mol} \cdot \text{K})$), T — температура, K ; v — скорость окисления углеродного материала, mg/min ; m — текущая масса образца, mg .

Отклонение зависимости от линейного закона свидетельствует о переходе процесса в диффузионную область. Линейные участки с различными углами наклона соответствуют окислению различных дисперсных фаз и/или участков с энергетически неравноценными атомами углерода, происходящему в кинетической области с различными формально-кинетическими параметрами — эффективной энергией активации и множителем A .

На рис. 3 приведена кинетическая кривая окисления МСУНТ Плазмас. Как видно из рис. 3, кривая имеет два линейных участка, соответствующих окислению „низкотемпературной“ фракции и основной части

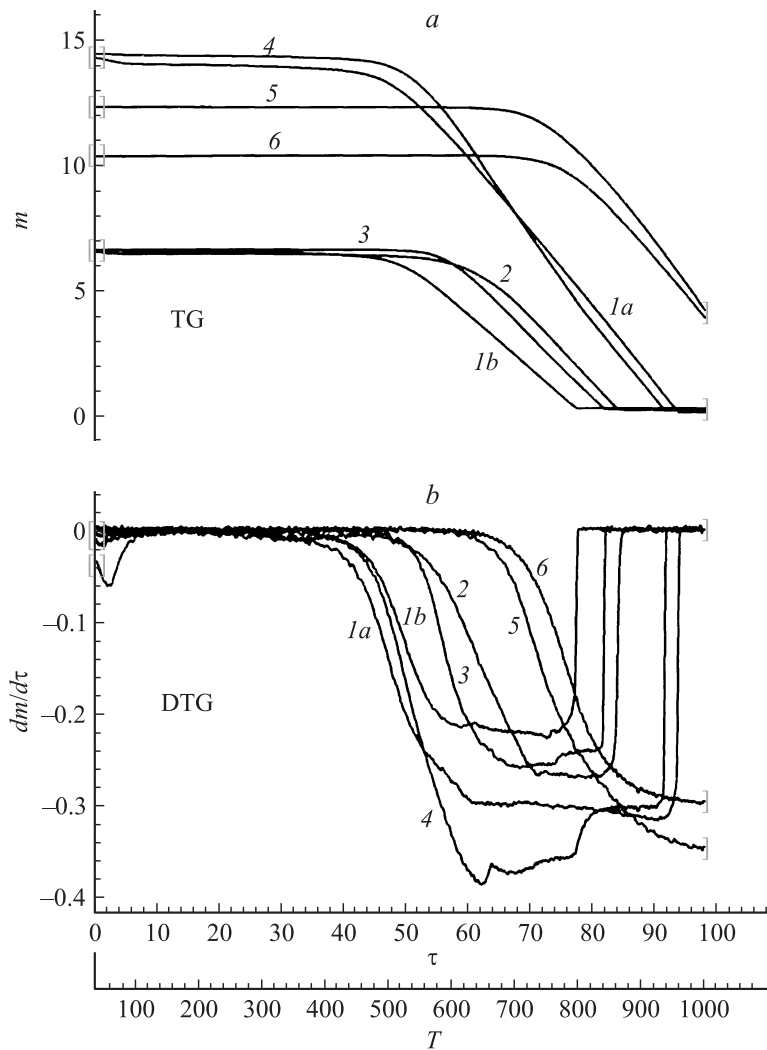


Рис. 1. Дериватограммы окисления некоторых исследованных углеродных материалов: *a* — ТГ кривые; *b* — ДТГ кривые; T — температура, °С; τ — время, min; m — масса mg; *1a* — МСУНТ Таунит неразмолотые; *1b* — МСУНТ Таунит размолотые; *2* — МСУНТ Плазмас; *3* — МСУНТ Корея; *4* — НПУ из TiC, 800°C; *5* — спектральный графит; *6* — Carborack F 60.

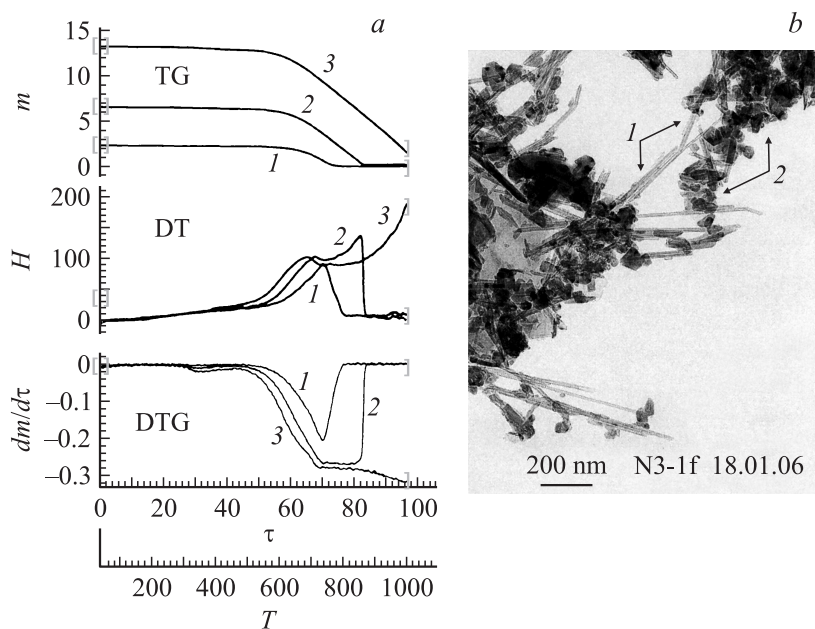


Рис. 2. *a* — дериватограмма МСУНТ Плазмас на воздухе. Кривые соответствуют навескам материала: 1 — 2.3 mg, 2 — 6.53 mg, 3 — 13.2 mg; T — температура, °C; τ — время, min; m — масса, mg; H — тепловой эффект, mW. *b* — ПЭМ-изображения МСУНТ Плазмас: 1 — нанотрубки, 2 — полиэдральные наночастицы.

материала. Это соответствует дериватограммам, приведенным на рис. 2. По кинетическим кривым окисления других исследованных материалов вычислены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Методом АСА определены удельные площади поверхности материалов. Полученные значения сведены в таблицу.

Отметим, что прослеживается корреляция между константой скорости окисления материала (выраженной через параметр A) при протекании процесса окисления в кинетической области и удельной площадью его поверхности внутри каждого класса углеродных материалов. Таким образом, по кинетическим кривым термического окисления углеродных

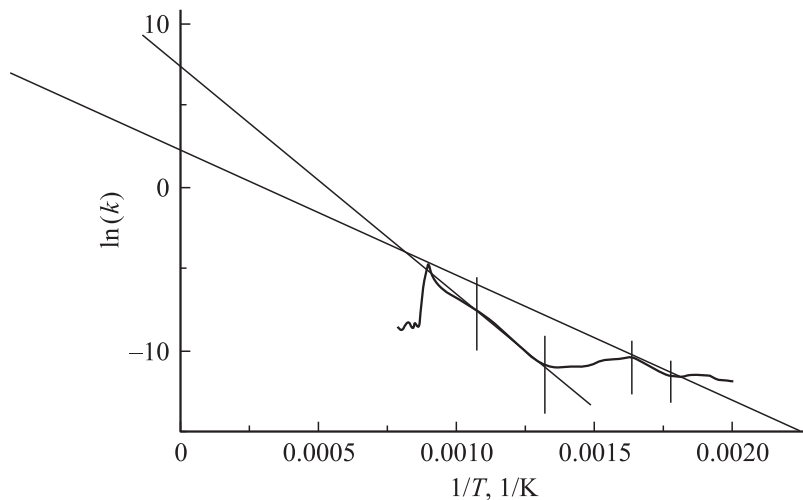


Рис. 3. Кинетическая кривая окисления МСУНТ Плазмас на воздухе.

материалов, проходящего в кинетической области, можно проводить сравнительную оценку удельной площади поверхности материала.

Скорость окисления углеродных материалов при переходе процесса окисления в диффузионную область максимальна для МСУНТ Плазмас — 0.37 mg/min (несмотря на то что МСУНТ Плазмас не самую большую площадь удельной поверхности и суммарный удельный объем пор). Такая скорость свидетельствует о наиболее удачной структуре, обеспечивающей хороший доступ газов к и от поверхности материала. Заметим, что это значение существенно выше, чем у углеродной сажи типа Вулкана (0.11 mg/min), обычно используемой в коммерческих катализаторах. Добавка МСУНТ Плазмас в каталитический слой в качестве структурообразующего компонента должна наилучшим образом способствовать снижению газодиффузионного сопротивления слоя.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

методом ДТА исследованы процессы термического окисления трех классов наноструктурированных углеродных материалов: многостенных углеродных нанотрубок, углеродной сажи (вулкан и НПУ) и графита;

установлены температурные границы термической стабильности исследованных материалов на воздухе и проведена количественная оценка из дисперсной неоднородности;

Некоторые физико-химические свойства и формально-кинетические характеристики углеродных материалов при их термическом окислении на воздухе

| Материал | Температурный интервал окисления, °С | Потеря массы, % | E , kJ/mol | A , min ⁻¹ | Удельная площадь поверхности, м ² /g |
|---------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------|-------------------------|---|
| МСУНТ | | | | | |
| Плазмас | 291–338 | 0.54 | 62.2 | 0.128 | 13 |
| | 485–662 | 16.9 | 114 | 31.0 | |
| Таунит | 421–511 | 5.04 | 102 | 20.6 | 151 |
| неразмолотый | | | | | |
| Таунит | 418–536 | 10 | 114 | 204 | 164 |
| размолотый | | | | | |
| Корейские МСУНТ | 487–597 | 8.04 | 197 | $8.3 \cdot 10^6$ | 233 |
| Углеродная сажа | | | | | |
| Вулкан | 464–602 | 18.2 | 114 | 30.4 | 200 |
| C from TiC | 284–340 | 0.13 | 72.6 | 0.273 | 1270 |
| | 425–528 | 4.32 | 124 | 456 | |
| Графит | | | | | |
| Спектральный графит | 611–734 | 4.95 | 218 | $0.86 \cdot 10^6$ | 5 |
| Carborack F 60 | 608–772 | 2.12 | 216 | $0.33 \cdot 10^6$ | 5 |

посредством метода формально-кинетического анализа кинетических данных, полученных при термическом окислении углеродных материалов, вычислены эффективная энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса;

с использованием метода АСА определена удельная площадь поверхности исследованных углеродных материалов;

показано, что в рамках одного класса исследованных углеродных материалов прослеживается корреляция между удельной площадью поверхности и константой скорости термического окисления на поверхности материала;

продемонстрирована возможность использования метода ДТА для количественной оценки дисперсной неоднородности и сравнительной оценки удельной площади поверхности углеродных материалов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ ГК № 02.740.11.0051, НШ-3306.2010.2 (грант президента РФ „Ведущие научные школы“).

Список литературы

- [1] *Nakamura J.* // *Molecular Catalysts for energy Conversion.* Berlin, Heidelberg: Springer, 2009. P. 185–197.
- [2] *Guber L., Scherer G., Guenther A.W.* // *Phys. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 325–329.
- [3] *Забродский А.Г., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А.* и др. // *Письма в ЖТФ.* 2010. Т. 36. В. 23. С. 98–105.
- [4] *Filippov A.K., Fedorov M.A.* // *4th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials.* EPM 2003. October 14–17, 2003. Lyon, France.
- [5] *Ryzhkov V.A., Filippov A.K.* *Carbon Nanotubes Realizing the potential of revolutionary new materials.* 25–26 April, 2006. Royal Crown Hotel, Brussels, Belgium.
- [6] *Балыкин В.П., Ефремова О.А.* // V Всероссийская конференция „Керамика и композиционные материалы“. Сыктывкар, 2004. С. 154.
- [7] *Глебова Н.В., Нечитайлов А.А.* // *Перспективные материалы. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества.* 2010. № 9. С. 71–77.