Дуйшеева С.С., Жогаштиев Н.Т., Садыков Э., Ташполотов Ы.

Изучение процесса эволюции наночастиц углерода и кремния с использованием метода пиролиза

Обобщены и проанализированы технологии получения микро- и нанодисперсных порошков углерода и оксида кремния на основе метода пиролиза в конденсированной жидкофазной коллоидной системе.

В настоящее время одним из слабо изученных вопросов в физике конденсированных нанодисперсных систем является влияние наночастиц на макроскопические свойства наноструктурированных композитных материалов. На основании анализа известных и нами полученных результатов, можно сделать вывод, что самыми основными параметрами, которые управляют изменением внутренней структуры наноструктурированных материалов являются[1-3]: композитных концентрация органического и неорганического наполнителя в матрице; энергия межмолекулярного взаимодействия между фазами; дисперсность наночастиц.

Наличие определяющих поведение трех главных параметров, конденсированных обстоятельством, наносистем, является важным существенно упростить разработке позволяет задачу теоретических моделей наноструктурированных композитных материалов. Все остальные факторы, такие как форма наночастиц, неоднородность поверхности и особенности распределения в объеме, могут быть введены в теоретическую модель либо малое возмущение, либо как идеальный случай. При этом необычные свойства нанообъектов определяются в основном двумя отличительными чертами большой удельной поверхностью и квантовыми ограничениями коллективных процессов с участием ансамблей квазичастиц.

Анализ и прогнозная оценка различных композитных, дисперсных, наноструктурированных систем, керамических являющихся других получения перспективных материалов с регулируемыми основой для свойствами показывает, что наибольшее внимание уделяется синтезированию композитных, керамических, дисперсных высокоэластичных наноструктурированных материалов на основе усиления ИΧ нанонаполнителями, основным ИЗ которых являются микро-и нанопорошки различных элементов и систем, например технический углерод, оксидных и других минералов. Поэтому исследование технологии получения высокодисперсных порошков (нанопорошков) термообработанного угля, ультрадисперсных частиц минерального сырья представляет несомненный научный интерес и практическое значение.

Экономическая целесообразность таких исследований основывается на наличии в нашей республике крупнейших месторождений угля (Кара - Кече,

Узгенский угольный бассейн и др.) и горных минеральных пород, а также развитием современных и перспективных технологий получения дисперсных нанонаполнителей.

Этот процесс требует расширение фундаментальных исследований, имеющих технологическую направленность и обеспечивающих создание новых технологий и материалов на основе местных сырьевых ресурсов. Поэтому обеспечение промышленных предприятий новым сырьем из местных ресурсов является одной из приоритетных задач.

Широкому использованию таких сырьевых ресурсов препятствуют переменный химический и фазовый состав и наличие различных примесей. При промышленной переработке стабилизация состава – основополагающая стадия технологического процесса.

Структуры современных материалов с новыми необычными свойствами также формируются в сильно неравновесных условиях, проходя через несколько стадий чередования устойчивых и неустойчивых состояний. При этом критических (бифуркационных) переходах образуются сильно неоднородные промежуточные фрактальные и другие наноструктуры. Описание их требует привлечения нетрадиционных и современных подходов исследования.

Физико-химические и прочностные свойства таких наноструктурированных материалов будут определяться с одной стороны природой и свойствами компонентов наполнителя, с другой – распределением наполнителя в матрице, типом структур, которые образуют частицы наполнителя, контактными взаимодействиями между частицами и процессами на поверхности наполнителя. Основной задачей в этом случае является получение и обеспечение максимального проявления полезных свойств наполнителя в получаемой композиции.

Новым области получения широкого достижением В спектра композиционных, керамических, многокомпонентных дисперсных, высокоэластичных материалов может стать комплексное использование концентратов россыпных кварцевых месторождений, термообработанных угольных мелочей, мелочи базальтовых горных пород и других с целью включения их в качестве наполнителя непосредственно без дополнительной технологической обработки (измельчения, фракционирования ассоциаций Наличие них минеральных позволяет, минуя ряд промежуточных операций, при минимальных затратах получать композиционные, дисперсные порошки для создания на их основе новых конструкционных, композиционных, дисперсных других наноструктурированных материалов.

В последнее время введены новые численные характеристики неупорядоченных структур, к которым относятся углеродные наполнители – агрегаты технического углерода, кремниевые наполнители – агрегаты диоксида кремния и различные минеральные наполнители.

В отличие от металлических наполнителей, углеродные, кремниевые лишены оксидной пленки, что благоприятно сказывается на стабильности и

повторяемости физико-химических, электрофизических параметров композиционных и дисперсных материалов. К достоинствам углеродного наполнителя следует отнести высокую стабильность его свойств и независимость свойств поверхности от технологии получения наполнителя.

Твердые порошкообразные наполнители должны обладать высокой степенью дисперсности, обеспечивающей получение однородной смеси с равномерным распределением наполнителей, а также большей площадью контакта порошкообразного ингредиента с основным наноструктурированных материалом, что необходимо для достижения высоких физико-механических показателей материала.

Современные методы получения наночастиц наноструктурированных материалов можно разделить на две группы — основанные на получении наночастиц из компактных материалов или же в противоположность, основанные на сборке наночастиц из атомов, ионов, молекул.

В сравнении с методами получения наночастиц по принципу измельчения (испарение-конденсация, лазерная абляция, дробление компактных материалов в шаровых мельницах), концепция сборки «снизу» располагает большим числом возможностей для контроля над размерами, формой, составом, структурой, процессами самоорганизации и физическими свойствами наночастиц.

Этим двум стратегическим подходам соответствуют две группы методов синтеза нанообъектов: методы диспергирования и методы агрегации. Уже сами названия этих двух групп методов указывают на принципиальную противоположность их синтетических стратегий и тактик.

Одним из удобным инструментом воплощения такого подхода являются подходы неорганического и органического синтеза с процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных или подобным им системах. Эти методы открывают большие возможности для изучения и более глубокого понимания фундаментальных изменений физических свойств в нано- и микромасштабах.

В связи с этим в данной работе использован метод пиролиза высокодисперсных каплей коллоидной жидкости в электрической печи. Метод получения нанопорошков, основанный на пиролизе органических и неорганических веществ, является одним из наиболее рациональных путей получения нанопорошков с точки зрения перспектив их промышленного применения.

Основным преимуществом данного метода является простота используемого оборудования, возможность организации непрерывного процесса производства и низкий уровень энергозатрат. Эти факторы позволяют добиться существенного снижения себестоимости производимых наноматериалов и, соответственно, расширить сферы их возможного практического применения.

Экспериментальная установка содержит компрессор для распыления жидкого углеродного коллоидного раствора с помощью пульверизатора. Концентрированный водный раствор углерода разбавляли дистиллированной

водой и доводили рН до 7,0. Высокодисперсные капли с частицами углерода в дальнейшем проходит через электрическую печь, т.е. подвергается тепловому воздействию для высушивания каплей. При этом наночастицы углерода, сформировавшиеся в результате пиролиза при температуре 500°С и выше, находятся в неравновесном состоянии, и синтез частиц углерода происходит за счет протекания кооперативного механизма роста частиц путем агломерации наночастиц углерода. Ультрадисперсные аэрозольные частицы технического углерода или кремния, образованные в процессе пиролиза далее улавливаются с помощью фильтра ФП(фильтр Петрянова), рис.1.

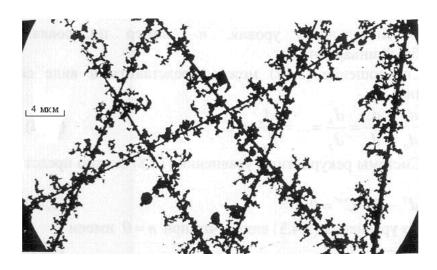


Рис.1. Электронно-микроскопический снимок микро- и наночастиц уловленных в ФП.

Влияние температуры печи на процесс агломерации частиц в испаряющейся капле коллоидного раствора является существенной в связи с попытками использовать процесс испарения растворителя в капле дисперсий микро- и наночастиц для управления морфологией и архитектурой упаковки углеродных или кремниевых частиц в твердой фазе. Разработка методов управления архитектурой ансамблей микро- и наночастиц путем влияния на процессы их самосборки в высыхающей капле раствора позволит получать наноструктурированные материалы с заданными характеристиками.

В эксперименте использовались водные растворы частиц углерода и кремния с начальной концентрацией $0.1-0.5\,\%$ по массе. В процессе испарения высокодисперсных (нанодисперсных) жидких каплей с частицами происходит агрегация наночастиц. В момент поступления капли во внутрь электрической цилиндрической печи через поверхность капли происходит перенос тепла и испарение капли, которые приводит к уменьшению капли. Процесс испарения является основной движущей силой самосборки: он вызывает перемещение межфазных границ и инициирует разнообразные физико-химические процессы внутри и на поверхности капли, сопровождающиеся переносом частиц. Скорость испарения зависит от температуры, давления паров растворителя, а также от конвективных

потоков в печи и т. д. При испарении капли происходят процессы переноса наночастиц внутри капли гидродинамическими потоками растворителя, а также частицы оказываются в поле термодинамических сил, связанных с перепадом температуры, которые приводят К дополнительному Различие перемещению. температур приводит К возникновению специфических процессов переноса частиц в капле и ее высыхания. В условиях градиента температуры в растворителе (капле) происходит процессы термодиффузии и термофореза – дрейфа частиц в сторону пониженной температуры. Высыхание водной капли определяется квазистационарным процессом диффузии пара с поверхности капли через воздух.

Полученные порошки анализировали с помощью седиментации, т.е. определялись массовая доля частиц меньше 0,5 мкм по фракциям, а также исследовали формы частиц. Для этого подвергались седиментационному разделению на осадок и нанофракцию, которые выделяли высушиванием из неосевшей взвеси.

Исследование нанопорошков углерода, полученные методом пиролиза, показали, что микро- и нанопорошки полидисперсны. Помимо одиночных частиц наблюдаются их агрегаты, т.е. появляются цепочки малых частиц и объемные структуры из этих цепочек. Размер агрегатов увеличивается с уменьшением диаметра частиц.

Ансамбли наночастиц с размером около 10 нм характеризуются высокой поверхностной энергией и не могут сохраняться длительное время при повышенных температурах. При увеличении времени выдержки до несколько секунды морфология частиц резко меняется. Размер частиц возрастает до 0,5 мкм. Дискретность укрупнения частиц установлены в работе [2], что и подтверждается в настоящем исследовании.

Выводы:

- 1. Показана возможность получения нанопорошков углерода (0,005-5 мкм) методом пиролиза раствора углерода с образованием наночастиц размером 5-54 нм.
- 2. Показано, что метод пиролиза в сочетании с сепарацией, и при необходимости, седиментацией позволяет получать слабореагированные нанопорошки углерода.
- 3. Производительность установки при непрерывной работе достигает до 0,01 кг/ч по нанофракции.

Литература

- 1. Наноструктурные материалы. Под ред. Р. Ханника, А. Хилл. М.: Техносфера, 2009.-488 с.
- 2.Ташполотов Ы., Арапов Б. Самоорганизация фрактальных конденсированных систем. Бишке: Илим, 2004. 132с.
- 3. Разработка технологии получения термообработанного наполнителя для создания строительных, электротехнических и электронных материалов / Ташполотов Ы., Садыков Э., Тойчуев Ж.Т. и др.// [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://revolution.allbest.ru/manufacture/00335344.html.
- 4.Перханова Ы., Ташполотов Ы. Определение дисперсного состава частиц сурьмы с помощью волокнистых фильтров $\Phi\Pi$ // Электронный ресурс]. Режим доступа: www.econf.rae.ru/ article / 5532.
- 5.Ташполотов Ы., Перханова Ы. Особенности самоорганизации наноразмерной жидкой пленки на тонком волокне // Известия вузов, 2008, №3-4, с.12-15.