



Аналіз існуючих розробок анодної маси для виготовлення електродних стрижнів плазмо-дугового синтезу вуглецевих наноструктур

У даній роботі розглядається синтез вуглецевих наноструктур (ВНС) з використанням вугілля та продуктів його переробки. Зроблено короткий аналіз експериментальних досліджень розробок анодної маси. Підведено підсумок щодо можливої імплементації ВНС до структури металу та ролі у даному процесі графітизації при термічній обробці металу. Іл. 3. Табл. 1. Бібліоер.: 12 найм.

Ключові слова: анодна маса, вуглецеві наноструктури, фулерени

This paper describes the synthesis of carbon nanostructures (CNS) with the use of coal and its products. It was made a short analysis of experimental research developments anode mass. Summarized on the possible implementation of the CNS to the metal structure and role in this process of graphitization heat treatment of metal.

Keywords: anode mass, carbon nanostructures, fullerenes

З того часу як стало можливим отримання фулеренів та вуглецевих нанотрубок у великій кількості, дослідження цих матеріалів почали швидко зростати. Немає сумніву у тому, що наноструктури стали однією з галузей найактивніших досліджень в усьому світі. Зокрема через свою унікальну структуру та властивості вуглецеві наноструктури (ВНС) знайшли різноманітні потенційні сфери застосування у передових технологіях.

В останнє десятиріччя проводились активні дослідження з вивчення способів отримання ВНС з метою розробки методу, за яким можливе виробництво дешевих ВНС високої якості. Ці зусилля призвели до виникнення різних стратегій та методів синтезу ВНС, які загалом можна розподілити на три категорії: метод дугового розряду або плазмодуговий метод, метод лазерної абляції (випаровування) розроблений Смолі зі співавторами та група методів хімічного осадження з парової фази (CVD) [1, 2]. Сучасне виробництво вуглецевих наноструктур значною мірою схоже на спосіб виробництва фулеренів, що спирається переважно на плазмодугові методи. Так, у стандартному методі дугового розряду використовуються графітові електроди, що є доволі дорогим матеріалом який не забезпечує потрібного виходу ВНС та їх чистоти. Також ще одним недоліком цього методу є обмежена стійкість електродів. Поступово почала виникати потреба у пошуку та дослідженнях заміни електродів на основі графіту на інший вуглевмісний матеріал, який би зміг давати високу чистоту ВНС, а також надавав відносної стійкості електродним стрижням. На початку 90-х років після доповіді Панга та співавторів про успішний синтез фулереноподібних структур із коксу почалось активне використання вугілля та продуктів його коксування [2-4] у якості

вихідного матеріалу для виробництва вуглецевих наноматеріалів [5, 6]. Вважається, що механізм утворення вуглецевих наноструктур із вугілля та продуктів його коксування відрізняється від механізму їх утворення із графіту. Під час процесу виробництва ВНС авторами [3] були визначені структури, які можуть напряму діяти як будівельні блоки для ВНС.

У цій статті дається огляд існуючих розробок анодної маси на основі використання вугілля та продуктів його переробки і розглядається можливість використання отриманих ВНС.

Як було зазначено вище, у 1992 році Панг із співавторами [4] опублікували роботу про синтез C_{60} та C_{70} , використовуючи вугілля та кам'яновугільний кокс у якості компонентів анодної маси. У ході експериментальних досліджень було застосовано три методи виробництва коксу для анодної маси:

- 1) лабораторний кокс;
- 2) суміш карбонізованого вугілля та пеку (цей метод використовували як для коксівного, так і для не коксівного вугілля);
- 3) промисловий кокс.

Результати досліджень показали, що фулереноподібні структури можуть бути отримані з усіх видів коксу, які використовувались в рамках експерименту [6]. При чому із лабораторного коксу було отримано аналогічну кількість фулереноподібних структур (2,3-8,6%), як і у випадку з використанням карбонізованої суміші вугілля та пеку (2,0-7,7%), тоді як найменшу кількість фулеренів було отримано із промислового коксу (2,0-3,3%).

На даному прикладі було продемонстровано, що вугілля може використовуватись як вихідний матеріал для отримання фулеренів та фулереноподібних структур.

Використовуючи один із видів китайського антрациту, як компонента анодної маси для експериментальних досліджень [7], було отримано порожнисті вугільні стрижні, які потім наповнювали сумішшю залізного та вугільного порошоків. За такою схемою отримували вуглецеві нанотрубки типу «бамбук». Подані в даній роботі результати свідчать про те, що вуглецеві нанотрубки типу «бамбук» можна отримати у великій кількості із вугілля методом дугового розряду з використанням заліза в якості каталізатора.

Ще одним можливим варіантом отримання ВНС, а саме одношарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ), може бути продемонстрована робота Вільямса із співавторами. Основною метою цього експерименту було дослідити ефект заміни графіту вугіллям або продуктами його коксування як компонентів анодної маси. Для експерименту автори використовували бітумінозне вугілля. Вартий уваги сам метод виготовлення анодів, який дещо відрізняється від більш поширених, де у якості зв'язувальної речовини використовується кам'яновугільна смола. У даному прикладі Вільямс та співавтори виготовляли аноди шляхом перемішування подрібненого вугілля з фуриловим спиртом, нікелем та ітрієм.

Отриманий матеріал містить 45 % С за вагою у вигляді ОВНТ із середньою чистотою приблизно 20 % С за вагою.

Загалом, використовуючи вугілля як компонент анодної маси, складно отримати високий вихід ВНС із високим рівнем чистоти.

Таблиця. Повний елементний аналіз [4]

Тип вугілля	Повний елементний аналіз, %				
	С	Н	Н	С	О
Природний кокс або карбоніт	90,83	2,57	1,49	0,88	4,23
Вугілля марки «Д»	81,02	4,94	0,92	0,48	12,64
Вугілля марки «А»	92,04	3,40	0,78	0,38	3,40

Хоча у роботі [4] авторами було підкреслено, що при порівнянні виходу ВНТ із трьох видів вугілля (див. табл. 1) було виявлено, що найбільший вихід ВНС (8,17 %) було отримано із вугілля марки «А».

У даній роботі було показано, що вихід ВНС тісно пов'язаний із типом та властивостями вугілля. Було виявлено, що чим більшим є вміст вуглецю у матеріалі, який використовується у якості компонента анодної маси, тим більшим може бути вихід ВНС.

Коли фулерени та нанотрубки були синтезовані з графіту за допомогою процесу випарювання, тільки одиничні атоми вуглецю сприяли росту продуктів. Проте, коли у якості вихідного матеріалу замість графітованого вугілля почали використовувати звичайне вугілля або продукти його переробки, це сформувало інший підхід до пояснення механізмів утворення ВНС.

Вивчаючи механізми утворення ВНС на прикладі вугілля, Панг та співавтори визначили декілька основних структур, які на їх думку впливають на формування ВНС, що показано на рис. 1 [5].

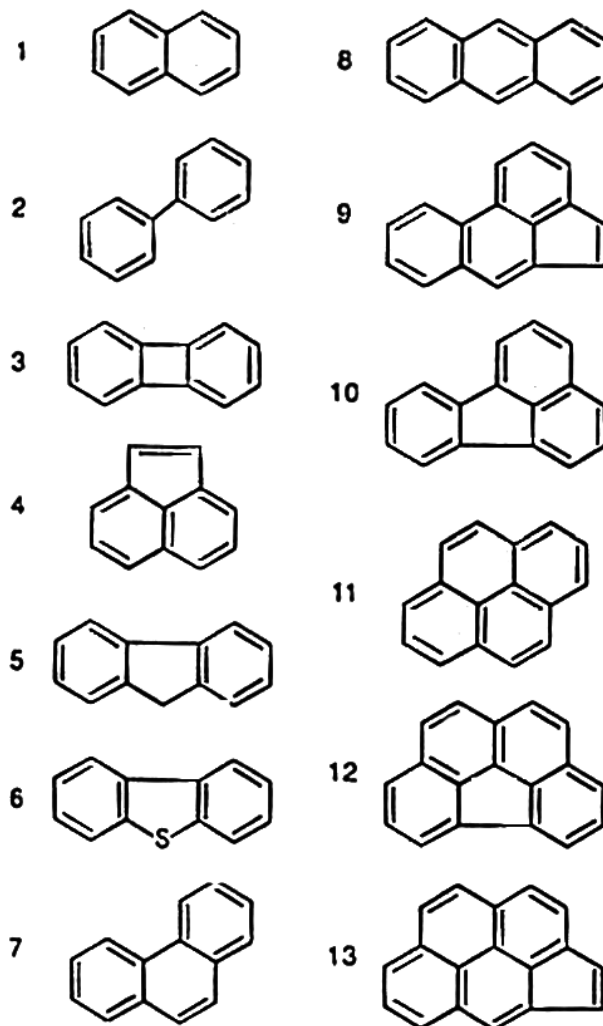


Рис. 1. Продукти, які ідентифіковані в екстрактах із експериментів плазмо-дуговим методом [5]:

- 1 – нафталін; 2 – біфеніл; 3 – біфенілен; 4 – аценафтен; 5 – флуорен; 6 – дибензотіофен; 7 – фенантрен; 8 – антрацен; 9 – циклопентафенантрен; 10 – флуорантен; 11 – пірен; 12 – бензофлуорантен; 13 – циклопентапірен

Автор акцентує на тому, що саме поліциклічні системи або ароматичні молекулярні структури можуть безпосередньо брати участь у формуванні вуглецевих наноструктур.

Ще одним із цікавих факторів, який впливає на механізм утворення нанотрубок, є використання каталізатора. Можна припустити, що певні типи металічних елементів якимось чином сприяють утворенню нанотрубок. Під час дугового синтезу вуглецевих нанотрубок у присутності часток

КОКСОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Ni у якості каталізатора було зроблено припущення про радіальний тип росту нанотрубок з поверхні часток, як показано на рис. 2 (модель I). У моделі II утворюються вуглецеві нанокапсули (структура, у якій металеві частки інкапсульовані всередині вуглецевої клітки) [7].

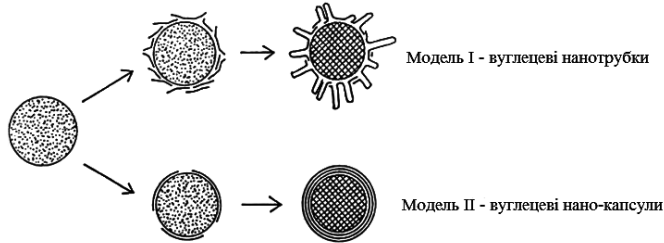


Рис. 2. Припущення про процес росту нанотрубок у присутності Ni [7]

Із зазначеного вище очевидно, що при каталітичному піролізі вугілля у присутності деяких металевих каталітичних матеріалів можливий розрив зв'язків органічної матриці вугілля, із яких формуються певні види, що сприяють утворенню вуглецевих нанотрубок.

Наявність у вугільних стрижнях часток сірки, яка може відігравати певну роль у формуванні ВНС, що було доведено та задокументовано у наукових роботах декількох дослідницьких груп [7]. Вважається, що сірка може сприяти як графітизації вуглецевих нанотрубок, так і каталітичній дії металевого каталізатора шляхом формування евтектичної суміші металу та сірки або шляхом вибіркового отруєння поверхні каталізатора, що у свою чергу призводить до збільшення кількості синтезованих нанотрубок. Окрім того, повідомляється, що наявність часток сірки під час дугового розряду сприяє синтезу ВНС з більшим розподілом за діаметром через здатність сірки зв'язувати та стабілізувати кінці нанотрубок великого діаметру, впливаючи на кінетику ВНС. Таким чином, неважко передбачити, що природна сірка, а також металеві каталізатори, наявні у електродах, можуть брати участь у формуванні ВНС та сприяти їх росту, а також збільшувати діаметр.

Сучасне виробництво ВНС у значній мірі наслідує спосіб виробництва фулеренів із графіту, проте ці процеси не продемонстрували потенційні можливості широкомасштабного виробництва та застосування. Деякі фактори, наприклад, чистота та вихід продукту, обмежують застосування плазмового методу.

Тобто для синтезу ВНС із високим виходом та чистотою повинні використовуватись такі компоненти анодної маси, які б характеризувалися високим рівнем ароматизації та якомога вищим значенням вуглецю. Також невід'ємним фактором є використання каталізатору для синтезу ВНС.

За своїми властивостями, отримані ВНС можуть наділити будь-який матеріал, у який вони

будуть додані, надзвичайно великою міцністю. Загалом ВНС – це структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів, які складаються із одних атомів вуглецю. Тому можна припустити, що ВНС можуть бути більш придатними для імплементації їх до структури металу при термічній обробці. Даний метал отримає унікальну структуру та властивості, а саме високу міцність, електричну та термічну провідність.

У практиці термічної обробки [8] графітизуючому випаленню піддають чавуни і деякі сталі з метою виділення вуглецю у формі вуглецю випалу. Чавуни з вуглецем випалу мають більш високу пластичність, а сталі – підвищену зносостійкість.

Для кращого розуміння процесу графітизації слід звернутись до результатів робіт [9-11]. Саме при розгляді процесів графітизації при термічній обробці чавунів та сталей використовуються пояснення процесів вищезазначених робіт.

Термодинамічно стійкішими структурами є аустеніт + графіт і ферит + графіт. Для утворення графіту потрібна велика концентрація флуктуацій вуглецю, значний відвід атомів заліза від фронту графітизації, значне додавання атомів вуглецю. За певних умов утворюється більш стійка структура, в якій замість цементиту утворюється графіт.

Утворенню графіту сприяють наступні чинники:

- різні дефекти;
- низький ступінь переохолодження рідини або аустеніту, тобто повільне охолодження до температури нижче критичних точок;

- елементи, які сприяють процесу графітизації;
- достатня ізотермічна витримка для перетворення цементиту у графіт (розчином цементиту і дифузиею до місць зародження центрів графітизації).

Очевидно, що саме процес дифузії при графітизації може використовуватись для додавання вуглецевих наноструктур, а також дозволить їх надходженню саме до місць зародження центрів графітизації.

Суттєвим при графітизації є також температура до якої нагрівають вироби. Вироби із ковкого чавуну отримують графітизуючим випаленням білого чавуну, де його нагрівають до температури 950-1000 °C (рис. 3) [12].

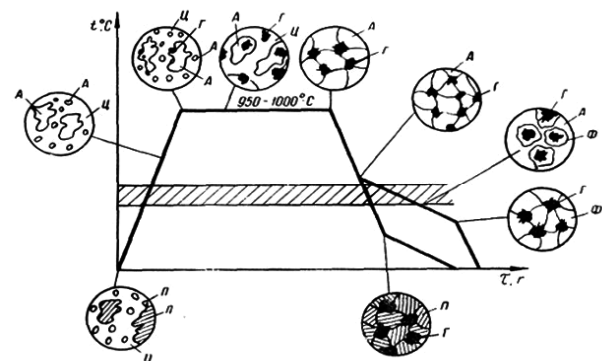


Рис. 3. Графік випалення ковкого чавуну [12]

Графітизація чавуну складається із двох стадій:

1) перша стадія графітизації закінчується зі зникненням цементиту і переходом із аустенітно-цементитного стану в аустенітно-графітне (див. рис. 3). Швидкість графітизації тим вища, чим вища температура нагрівання. Але при цьому форма графітних включень більш розгалужена, що негативно впливає на механічні властивості;

2) після завершення першої стадії графітизації проводиться охолодження зі швидкістю, необхідною для виділення надлишкового вуглецю. Подальший розпад відбувається приєднанням атомів заліза до феритної оторочки, а атоми вуглецю дифундують через ферит до графітних включень. У результаті повного розпаду аустеніту утворюється суміш фериту і графіту.

У промисловості для виготовлення виробів, які повинні мати підвищену зносостійкість та достатню пластичність використовують графітовану сталь. Сталь нагрівають до температури 860 °С і витримують тривалий час для переведення заевтектоїдного цементиту у графіт, далі повільно охолоджують для подальшого виділення графіту. Ріст графітних включень відбувається по мірі надходження атомів вуглецю і евакуації атомів заліза.

Зважаючи на певні фактори при процесі графітизації чавуну або сталі, можна припустити, що імплементація вуглецевих наноструктур можлива для чавуну при температурі 950-1000 °С, а для сталі до температури 860 °С при процесі дифузії атомів вуглецю.

Отже, саме процес графітизації при термічній обробці металу може бути доцільним у використанні та імплементації вуглецевих наноструктур.

Бібліографічний список

1. Toshiaki K., Hatakeyama R. Growth of single-walled carbon nanotubes by plasma CVD // Journal of Nanotechnology. – 2010. – Vol. 210. – P. 2-12.

2. Liu X., Yang Y., Ji W., Liu H. et al. Controllable growth of nanostructured carbon from coal tar pitch by chemical vapor deposition // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol. 104. – P. 320-326.

3. Perez M. et al. Formulation, structure and properties of carbon anodes from coal-tar pitch/petroleum pitch blends // Fuel and Energy Abstracts. – 2004. – Vol. 45. – P. 247.

4. Moothi K., Lyuke S. E. Coal as a carbon source for carbon nanotube synthesis // Carbon. – 2012. – Vol. 50. – P. 2679-2690.

5. Qiu J. Wang Z., Zhao Z. et al. Synthesis of double-walled carbon nanotubes from coal in hydrogen-free atmosphere // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – P. 282-286.

6. Qiu J., Li Y., Wang Y., Liang C. et al. A novel form of carbon micro-balls from coal // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – P. 767-772.

7. Li L. X., Li F., Liu C., Cheng H.M. Synthesis and characterization of double-walled carbon nanotubes from multi-walled carbon nanotubes by hydrogen-arc discharge // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 623-629.

8. Некрасова В. Н. Технология термического производства. Способы наноструктурирования материалов: учебное пособие / В. Н. Некрасова, М. Ю. Симонов, Т. В. Некрасова – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2011. – 248 с.

9. Бунин К. П. Графитизация стали / К. П. Бунин, А. А. Баранов, Э. Н. Погребной – Киев: Изд-во Академии наук УССР, 1961. – 83 с.

10. Бунин К. П. Металлография / К. П. Бунин, А. А. Баранов. – М: Металлургия, 1970. – 310 с.

11. Кузьмин Б. А. Металлургия, металлостроение и конструкционные материалы / Б. А. Кузьмин, А. И. Самохоцкий, Т. Н. Кузнецова – М: Высшая школа, 1977. – 413 с.

12. Натапов Б. С. Термическая обработка металлов / Б. С. Натапов. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980. – 288 с. – 31103.2704070000.

Поступила 24.04.2014

Подписчикам, авторам, рекламодателям!

Журнал публикует материалы, связанные с важными датами предприятий и юбилеями известных ученых-металлургов, руководителей предприятий.

тел./факс 0562-46-12-95