

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОСТРУКТУР ИЗ УГЛЕЙ И
ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ**© 2010 Зеленский О.И.,
Шмалько В.М., к.т.н. (УХИИ),
Богатыренко С.И., к.ф.-м.н. (ХНУ)

Приведены результаты исследования углеродных наночастиц, выделенных из углей и продуктов коксования. Показано, что углеродные наночастицы из продуктов коксования имеют различные типы структур.

The results of the carbon nanoparticles investigation recovered, isolated from coal and coke products were given. It is shown that carbon nanoparticles from the coking products have different types of structures.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, уголь, продукты коксования, ультразвуковое диспергирование, суспензии.

1. Введение

Углеродные наноструктуры (УНС) обладают рядом уникальных механических, электрических, магнитных, тепловых и оптических свойств. Такие УНС, как многослойные углеродные нанотрубки, могут проявлять высокие электрическую проводимость, механическую прочность, теплопроводность, термостабильность, что весьма перспективно для создания новых типов функциональных композиционных материалов [1]. Высокая степень анизотропии формы нанотрубок (аспектное соотношение γ может достигать 100-1000) позволяет существенно модифицировать свойства композиционных материалов уже при очень малых объемных наполнениях композитов нанотрубками – порядка 0,1-5 % [2-4]. Хорошие результаты получены при введении в цементные системы водной суспензии УНС с объемной концентрацией последних менее 0,025 % [5].

С 1991 г., после того, как было опубликовано сообщение о выделении фуллеренов из углей [6] постоянно растет число исследований, направленных на синтез из углей фуллеренов и нанотрубок. В последнее десятилетие группой китайских ученых были разработаны методы электродугового получения фуллеренов и нанотрубок из углей, в т. ч. и коксующихся [7-13]. Эти работы показали преимущество использования более дешевых – угольных – электродов взамен графитовых. Однако, при получении углеродных нанотрубок в дуге с использованием угольных электродов не вполне корректно говорить, что нанотрубки получаются непосредственно из угля. В процессе приготовления электродов уголь карбонизируется (совместно со связующим и катализатором) при температурах 900-1200 °С. Более правильно говорить о получении нанотрубок из твердых угольных остатков. Ранее нами были исследованы твердые продукты коксования и показано, что в них присутствуют углеродные наночастицы [14].

Не меньший интерес представляют природные УНС в исходных углях. В работах [6, 15] представлены результаты извлечения из углей природных фуллеренов.

Поскольку угли представляют собой карбонизированные остатки растительного происхождения [16], то наличие в углях наночастиц может быть обусловлено как способностями растений аккумулировать последние в своих тканях [17], так и образованием УНС в процессе формирования угля.

Пока нет данных, в каких мацералах или в какой части органической структуры углей преимущественно содержатся наночастицы.

Однако эксперименты по выделению фуллеренов из каменных углей [6, 15] доказывают существование в углях этой аллотропной формы углерода природного происхождения.

Кроме того, совершенно не исследованы возможности образования наночастиц при термической деструкции углей. Можно лишь предполагать, что разрушение органической массы последних при их коксовании может приводить к образованию углеродных наночастиц в парогазовой фазе. В частности, можно допустить возможность наличия углеродных кластеров [16], которые служат «строительным элементом» для каркасных углеродных частиц различного размера – от фуллеренов до нанотрубок и нановолокон.

Учитывая небольшие массу и размеры частиц УНС, можно предполагать, что они могут не только накапливаться в твердой фазе (коксе и углеродистых отложениях), но и транспортироваться в потоке парогазовых продуктов на определенное расстояние до своего осаждения вне камеры коксования.

Целью настоящей работы являлось исследование типов УНС, которые могут быть выделены из углей и различных продуктов коксования.

2. Материалы и методы исследования

В работе определены виды УНС, выделенные методом ультразвукового диспергирования и центрифугирования из образцов каменных углей (табл. 1), образцов доменного и пекового кокса, а также из образцов пыли УБВК, каменноугольного пека, отложений пироуглерода из коксовой и пекококсовой печей.

Таблица 1

Характеристика исследуемых углей

Марка угля	Технический анализ, %				х, мм	у, мм
	W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^{dar}		
Г	1,8	5,2	1,30	37,3	35	15
Ж	1,6	2,9	1,04	34,4	24	17
А	3,8	3,7	0,79	3,8	–	–

Для определения УНС готовили водные суспензии наночастиц по методике выделения нанотрубок из катодного депозита [19]. Образцы обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин (частота излучения – 22 кГц, мощность – 150 Вт. Затем суспензии подвергали центрифугированию (скорость вращения ротора – 8000 об/мин) в течение 60 мин для удаления аморфного углерода. После

центрифугирования проводили съемку частиц из суспензий на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ-125 К при напряжении 100 кВ).

3. Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены снимки УНС, выделенных из углей и продуктов его термической переработки.

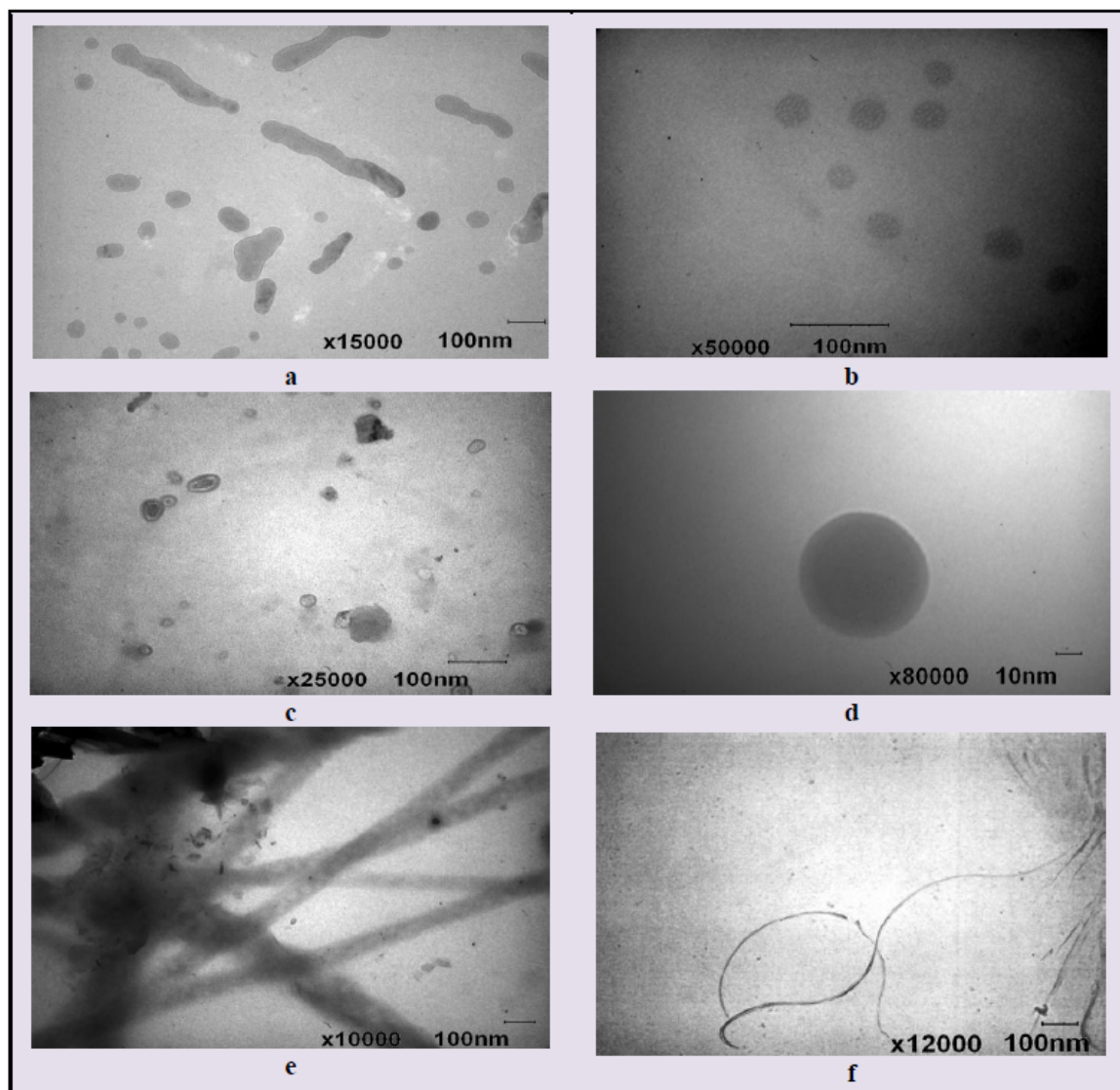




Рис 1. Углеродные наночастицы из углей и продуктов их термической переработки: а, d – двухфазные (оболочка соприкасается с «ядром»); b – сферические, заполненные более мелкими частицами; с – двухфазные (оболочка не соприкасается с «ядром»); f – одностенные нанотрубки; e, g – многостенные нанотрубки; h – нанотрубка, соприкасающаяся со сферической частицей; i, j – двумерные фрактальные кластеры

В табл. 2 показаны виды УНС, обнаруженных в различных коксохимических продуктах.

Таблица 2

Виды УНС из углей и продуктов их термической переработки

№ п/п	Тип наночастицы	Исходные угли и продукты коксования
1	Двухфазные оболочечные (core-shell) сферические и продолговато-вытянутые наночастицы, имеющую оболочку, соприкасающуюся с «ядром»	Уголь марки «Г» (рис. 1 а) Каменноугольный пек (рис. 1 d)
2	Сферические наночастицы, заполненные более мелкими частицами	Уголь марки «Ж» (рис. 1 b)
3	Двухфазные оболочечные наночастицы овальной и сферической формы (оболочка не соприкасается с «ядром»)	Уголь марки «А» (рис. 1 с)
4	Одностенные (single-wall) нанотрубки	Пироуглерод из камеры коксования углей (рис. 1 f)
5	Углеродные нановолокна	Пековый кокс (рис. 1 e)
6	Многостенные (multi-wall) нанотрубки	Пироуглерод из пекококсовой печи (рис. 1 g)
7	Сростки нанотрубок и сферических частиц	Коксовая пыль УБВК (рис. 1 h)
8	Двумерные фрактальные кластеры	Доменный кокс (рис. 1 i, j)

При проведении электронно-микроскопических исследований замечено, что двухфазные оболочечные (core-shell) сферические наночастицы из угля марки «Г» (рис.1 а) коалесцируют под воздействием

направленного пучка электронов и образуют продолговато-вытянутые наночастицы без изменения диаметра (см. табл. 3). Подобное явление также наблюдалось в работе [19].

Таблица 3

Характеристика выделенных УНС из углей и продуктов их термической переработки

№ п/п	Тип наночастицы	Средние размеры наночастицы, нм: диаметр d, длина L, межоболочечное расстояние a.
1	Двухфазные оболочечные (core-shell) сферические наночастицы (рис. 1 а, d):	d = 100
2	Продолговато-вытянутые наночастицы, имеющую оболочку, соприкасающуюся с «ядром» (рис. 1 а)	d = 100 L = 300-860
3	Сферические наночастицы, заполненные более мелкими частицами с размерами ≤ 5 нм (рис. 1 b)	d = 40-120
4	Двухфазные оболочечные наночастицы овальной и сферической формы (оболочка не соприкасается с «ядром») (рис. 1 с)	d = 30-80 a = 10
5	Одностенные (single-wall) нанотрубки (рис. 1 f)	d = 20 L = 3×10^3
6	Углеродные нановолокна (рис. 1 е)	d = 200-300
7	Многостенные (multi-wall) нанотрубки (рис. 1 g)	d = 30 L = 375
8	Сростки нанотрубок и сферических частиц (рис.1 h)	d _{сферы} = 200 d _{УНТ} = 50-100
9	Двумерные фрактальные кластеры (рис.1 j)	a = 20

4. Выводы

1. Впервые из каменных углей Донецкого бассейна выделены УНС различных видов.

2. Впервые установлено, что в процессе термической переработки углей в коксовой камере образуются и распределяются в продуктах коксования различные УНС.

3. Необходимы дальнейшие исследования в данном направлении, поскольку угли потенциально могут быть экономически эффективной сырьевой базой для получения УНС.

Библиографический список

1. Лебовка Н.И., Лисунова М.А., Бойко Ю.П., Мележик А.В. Исследование

перколяционного поведения электрической проводимости и вязкости в водных суспензиях многослойных углеродных нанотрубок // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2007. – Т. 5, спецвыпуск, ч. 1. – С. 161-171.

2. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites // Polymer. – 2003. – 44. – P. 5893.

3. Rul S., Lefevre-Schlick F., Capria E., Laurent Ch., Peigney A. Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites // Acta Materialia. – 2004. – 52. – № 4. – P. 1061.

4. Zhang Q., Rastogi S., Dajun C., Dirk L., Lemstra P.J. Low percolation threshold in single-

walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique // *Carbon*. – 2005. – 44. – P. 778.

5. *Толмачев С.Н., Беличенко Е.А., Шмалько В.М., Зеленский О.И.* Исследование влияния углеродных наноструктур на свойства цементных систем // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. – 2009. – № 35. – С. 348-353.

6. *Pang L.S.K., Vassallo A.M., Wilson M.A.* Fullerenes from coal // *Nature*. – 1991. – № 352. – P. 480-480.

7. *Qiu J., Zhou Y., Wang T., Tsang S.* Formation of Carbon Nanotubes and Encapsulated Nanoparticles from Coals with Moderate Ash Content // *Carbon*. – 1998. – № 36. – P. 465.

8. *Qiu J., Zhou Y., Yang Z., Wang D., Guo S., Tsang S., Harris P.* Preparation of fullerenes using carbon rods manufactured from Chinese hard coals // *Fuel*. – 2000. – № 79. – P. 1303-1308.

9. *Qiu J.S., Zhou Y., Yang Z.G., Wang L.N., Zhang F., Tsang S.C., Harris P.J.F.* Preparation of fullerenes from several Chinese coals // *Mol. Mater.* – 2000. – № 13 – P. 377-384.

10. *Qiu J.S., Zhang F., Han H.M., Zhou Y., Hu D.S., Tsang S.C., Harris P.J.F.* Carbon nanomaterials from eleven caking coals // *Fuel*. – 2002. – № 81. – P. 1509-1514.

11. *Qiu J.S., Li Y.F., Wang Y.P., Wang T.H., Zhao Z.B., Zhou Y., Li F., Cheng H.M.* High-purity single-walled carbon nanotubes synthesized from coal by arc discharge // *Carbon*. – 2003. – № 41. – P. 2170-2173.

12. *Yua J., Lucas J., Strezov V., Wall T.* Coal and carbon nanotubes production // *Fuel*. – 2003. – № 82. – P. 2025-2032.

13. *Williams K.A., Tachibana M., Allen J.L., Grigorian L., Cheng S-C., Fang S.L., Sumanasekera G.U., Loper A.L., Williams J.H., Eklund P.C.* Single-wall carbon nanotubes from coal // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – № 310. – P. 31-37.

14. *Шмалько В.М., Зеленский О.И., Толмачев Н.В., Шульга И.В.* Образование углеродных наноструктур при коксовании углей // *УглеХимический журнал*. – 2009. – № 3-4. – С. 37-42.

15. *Vitek P., Jehlička J., Frank O. et al.* Optimizing conditions for ultrasound extraction of fullerenes from coal matrices // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures*. – 2009. – V. 17(2). – P. 109-122.

16. *Покропивный А.В., Покропивный В.В.* Дислокационный механизм формирования нанотрубок // *Письма в ЖТФ*. – 2003. – Т. 29. (12) – С. 21-24.

17. *Major Trevor.* Genesis and the origin of coal and oil (second edition). – Apologetics Press, Inc, Montgomery, AL: 1996. – 20 p.

18. *Zhu H., Han J., Xiao John Q. and Y. Jin.* Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants // *Journal of Environmental Monitor.* – 2008. – № 10. – P. 713.

19. *Золотухин И.В.* Углеродные нанотрубки // *Соросовский образовательный журнал*. – 1999. – № 3. – С. 11-15.

20. *Qiu J., Li Y., Wang X., Zhao Z.* Coal-derived hollow carbon capsules with inner diameter over 40 nanometers: giant multishell fullerenes? // *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* – 2004. – № 49 (2). – P. 876-878.

Рукопись поступила в редакцию 08.01.2010