

ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ В ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ© А.Г. Старовойт¹, Л.Г. Кеуш²*Национальная металлургическая академия Украины, 49600, г. Днепропетровск, просп. Гагарина, 4, Украина***В.М. Шмалько³***Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ *Старовойт Анатолий Григорьевич, доктор техн. наук, проф., зав. каф. Металлургического топлива и огнеупоров, e-mail: nmetau_mtv@i.ua*² *Кеуш Лина Геннадиевна, аспирант каф. Металлургического топлива и огнеупоров, e-mail: nmetau_mtv@i.ua*³ *Шмалько Владимир Михайлович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. дир. по научн. работе в обл. УСКИ, e-mail: v.shmalko@gmail.com*

Предложен состав смеси из продуктов переработки угля для получения анодов, используемых в плазменно-дуговом синтезе углеродных наноструктур. Результаты показали, что полученные углеродные наночастицы имеют диаметр 2-10 нм, углеродные нитевидные структуры диаметром 80-90 нм и углеродные волокна диаметром 1,02-3,5 мкм. Полученные структуры изучались при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и просвечивающегося электронного микроскопа (ПЭМ).

Ключевые слова: пековый кокс, среднетемпературный пек, каменноугольная смола, углеродные наночастицы, углеродные волокна, плазменно-дуговой разряд.

Введение

Углеродные наночастицы размером менее 100 нм являются исходными блоками для создания объемных наноструктур [1]. Одна из важнейших характеристик наночастиц – высокое аспектное отношение поверхности к объему, которое показывает, что значительная часть атомов расположена на поверхности. Поверхностные атомы обладают более высокими энергетическими характеристиками, они являются более реакционно способными и определяют адсорбционные процессы. Большое аспектное отношение поверхности к объему в сочетании с ультрамалыми размерами и часто с эффектами формы приводит к тому, что свойства наночастиц становятся отличными от свойств объемного материала. Формирование наночастиц из газообразного или жидкого состояния включает три фундаментальные ступени: зарождение, коалесценцию и рост. При достижении определенной концентрации атомов или молекул они агрегируют в малые кластеры путем гомогенного зарождения. С течением времени кластеры проявляют склонность к коалесценции и последующему агрегированию роста в виде больших скоплений. Первоначально наночастицы строятся в виде полно заполненных атомами кластеров, имеющих кубическую или гексагональную плотноупакованную структуру.

Так, преимущественно, при помощи наночастиц могут образовываться и углеродные волокна (УВ), которые характеризуются наличием структурных форм, близким к графиту, высоким содержанием углерода (92,0-99,9 %). Диаметр таких волокон может достигать 15 мкм [2].

Для получения углеродных нано- и микроразмерных частиц во многих опубликованных работах [3, 4] предложено использовать в составе электродов смесь из угля и каменноугольной смолы либо пека или же стержни, выточенные из некоторых продуктов коксования, например, каменноугольного кокса. Однако при использовании таких электродов возможно получение различного спектра конечных продуктов: углеродных наночастиц [5], фуллеренов [6], одностенных и многостенных нанотрубок [7, 8], углеродных нанотрубок типа «бамбук» [9], углеродных «микрочастиц» [10] и волокон [11].

В данной работе нами предложен компонентный состав, состоящий из продуктов переработки угля, для получения анодов используемых в дуговом разряде. В результате, были получены углеродные наночастицы, углеродные нитевидные структуры, а также углеродные волокна.

Экспериментальные исследования

Для синтеза углеродных наночастиц был использован метод дугового испарения, который заключался в испарении углерода анода и конденсации на катоде осадка – катодного депозита. Для получения анодов нами были использованы следующие образцы: пековый кокс (табл. 1), среднетемпературный (табл. 2) и высокотемпературный (табл. 3) пеки и каменноугольная смола (табл. 4).

Подготовку анодов производили следующим образом. Смесь пекового кокса, каменноугольной смолы, пека (среднетемпературного или высокотемпературного) и катализатора NiO-Fe(CO)₅ (табл. 5) прессовали под давлением 69 кПа в матрице из нержавеющей стали. Полученные стержни помещали в печь и нагревали со скоростью 10 °С/мин от комнатной температуры до 500 °С. После достижения конечной температуры проводили изотермическую выдержку в течение 1 ч. Затем заготовки электродов подвергали дальнейшему обжигу со скоростью 10 °С/мин до 900 °С. После достижения указанной температуры анодные заготовки подвергали дальнейшей термической обработке в течение 6 ч.

Анод помещали в реактор, в который подавался инертный газ – аргон. Роль инертного газа заключалась, во-первых, в охлаждении фрагментов углерода, так как в возбужденном состоянии они не группируются в стабильные структуры, а, во-вторых, в поглощении и переносе энергии, которая выделяется при соединении фрагментов. Напряжение и сила тока регулировали и поддерживали на уровне 20-25 В и 80-90 А соответственно. Межеlectродное расстояние регулировалось перемещением анода и составляло 1-2 мм. После дугового разряда собирали депозит, который образовался за время синтеза в плазменно-дуговом реакторе на катоде, и исследовали его при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

Для определения удельного электрического сопротивления пробу, предназначенную для исследования, сушили при температуре 105 °С не менее 1 ч. С целью удаления ферромагнитных примесей просушенную пробу обрабатывали магнитом.

Удельное электрическое сопротивление анода составляет 0,03 Ом·м, что меньше аналогичного показателя пекового кокса (см. табл. 1).

Таблица 1

Характеристика кокса пекового электродного марки КПЭ 2

№ п/п	Наименование показателей	Численное значение
1	Массовая доля общей влаги, %	5,9
2	Зольность, %	0,2
3	Массовая доля общей серы, %	0,41
4	Выход летучих веществ, %	0,3
5	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	0,05

Таблица 2

Характеристика пека каменноугольного электродного марки «В»

№ п/п	Наименования показателей	Численное значение	
1	Температура размягчения, °С	86	
2	Массовая доля, %, веществ нерастворимых в:	толуоле	34
		хинолине	8
3	Выход летучих веществ, %	55	
4	Зольность, %	0,1	
5	Массовая доля общей серы, %	0,6	
6	Коксовый остаток, %	56	

Таблица 3

Характеристика пека каменноугольного высокотемпературного

№ п/п	Наименования показателей	Численное значение
1	Температура размягчения, °С	146
2	Зольность, %	0,1
3	Массовая доля воды, %	0,8

Таблица 4

Характеристика каменноугольной смолы

№ п/п	Наименование показателей	Численное значение	
1	Плотность при 20 °С, кг/м ³	1180	
2	Массовая доля воды, %	1,2	
3	Массовая доля, %, веществ нерастворимых в	толуоле	7,2
		хинолине	2,8
4	Зольность, %	0,13	
5	рН водной вытяжки	7,9	
6	Коксовое число, %	41,9	
7	Динамическая вязкость при 20°С, мПа·с	1263	

Таблица 5

Соотношение компонентов входящих в состав анодной смеси

Компонентный состав анодной смеси	Массовая доля компонентов в анодной смеси, %
Пековый кокс	70-75
Среднетемпературный или высокотемпературный пек	1-5
Каменноугольная смола	10-15
Катализатор NiO-Fe(CO) ₅	1-5

Результаты и обсуждение

Известно, что наибольшим содержанием углеродных наноструктур характеризуются пековый кокс, каменноугольная смола, а также каменноугольный среднетемпературный пек [12]. Исходя из этого, нами был предложен состав анодной смеси, состоящий из продуктов переработки угля: пекового кокса, каменноугольной смолы и каменноугольного среднетемпературного пека. Входящие в состав анодной смеси компоненты могут способствовать морфологической однородности получаемых углеродных наноструктур. Так же не мало важными факторами при подборе состава анодной смеси являлись прочность электродов и электропроводность. Как было ранее сказано, удельное электрическое сопротивление получаемых анодов из предложенной смеси составляет 0,03 Ом·м. Это достигается термической обработкой анодов при 900 °С, которая способствует увеличению степени упорядоченности углеродной структуры.

Использование в составе анодной смеси 70-75 % пекового кокса обосновано высоким содержанием углерода (97-98 %) [13], так как количество получаемых кристаллитов зависит и от содержания углерода, и от его структуры. Структура пекового кокса образуется в результате сложных многостадийных процессов, включающих реакции разложения, сопровождающиеся отщеплением атомов, групп или деструкцией молекул, и конденсации (образование новых С-С связей), приводящей к образованию гигантских молекул, обогащен-

ных углеродом. Ядра таких молекул состоят из бензольных колец и подобны монослоям в графите с тем или иным количеством расположенных по периферии боковых групп и атомов. Плоские молекулы слагаются в стопки, образуя структурные единицы высокой степени упорядоченности. Тем не менее, данные кристаллиты не представляют собой самостоятельную фазу и лишены предельно упорядоченной трехмерной структуры, присущей кристаллитам графита [14]. Маленькие кристаллиты, которые содержат несколько плоскостных слоев, соединены между собой поперечными связями. Эти поперечные связи достаточно устойчивы при температуре обжига анодов 900 °С, однако не выдерживают сверхвысоких температур, которые возникают в условиях дугового разряда. Связи между прилегающими плоскостями являются относительно слабыми по сравнению со связями в самих структурных элементах, и легче разрушаются под действием дугового разряда. В результате высвобождается большое количество более крупных фрагментов углерода, которые с помощью катализатора легко включаются в структуру углеродных наноразмерных частиц.

Такие факторы, как содержание ароматических углеводородов в среднетемпературном пеке (табл. 6) [15] и углерода, который входит в состав этих ароматических углеводородов, оказывают существенное влияние на формирование углеродных наноструктур.

Таблица 6

Основные углеводороды, влияющие на образование углеродных наноструктур

Структурные типы	Формула основной структуры
Нафталины	C ₁₀ H ₈
Аценафтены, флуорены	C ₁₂ H ₁₀
Антрацены, фенантрены	C ₁₄ H ₁₀
Четырехъядерные углеводороды:	
Флуорантен	C ₁₆ H ₁₀
Пирен	C ₁₆ H ₁₀
Пятиядерные углеводороды:	
Бензофлуорантен	C ₂₀ H ₁₂

Каменноугольная смола, входящая в состав смеси и характеризующаяся довольно высоким содержанием углеродных наноструктур, в данном случае играет и роль пластификатора, снижающего температуру размягчения пека. Использование 10-15 % по массе каменноугольной смолы эффективно с точки зрения качества получаемых анодов.

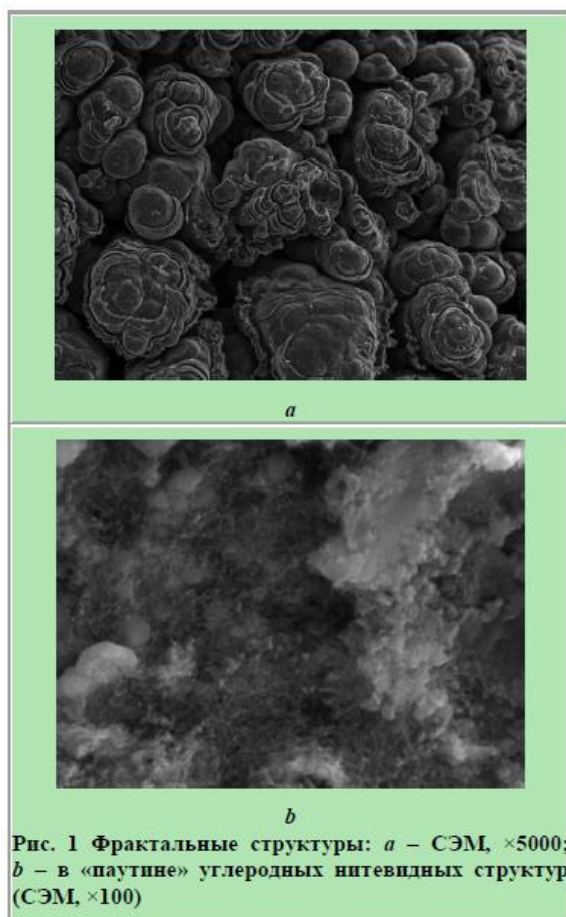


Рис. 1 Фрактальные структуры: *a* – СЭМ, $\times 5000$; *b* – в «паутине» углеродных нитевидных структур (СЭМ, $\times 100$)

Предложенная анодная смесь легировалась катализатором с различными процентными соотношениями NiO и $\text{Fe}(\text{CO})_5$, которые варьировались от 1-5 %. Биметаллический катализатор выбран на основании модели двойной роли металла [16] в образовании зародыша наноструктур. Первая функция биметаллического катализатора заключается в том, что один из компонентов – NiO – участвует в образовании металло-эндофуллера. Для этого конденсация атомов металла должна начинаться на стадии образования малых углеродных кластеров, прежде чем сформировалась оболочка фуллере-

на. Далее, для образования зародышей наноструктур к оболочке металло-эндофуллера должны присоединиться дополнительные атомы металла, и эту функцию выполняет другой из двух компонентов катализатора – $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Использование катализатора NiO- $\text{Fe}(\text{CO})_5$ позволяет создать оптимальные условия для образования зародыша.

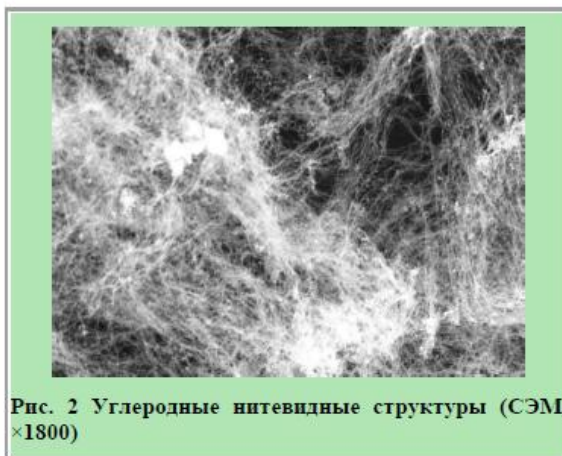


Рис. 2 Углеродные нитевидные структуры (СЭМ, $\times 1800$)

В результате проведения дугового испарения анода были получены депозиты, в которых содержались углеродные наночастицы, углеродные нитевидные структуры, углеродные волокна и фрактальные структуры.

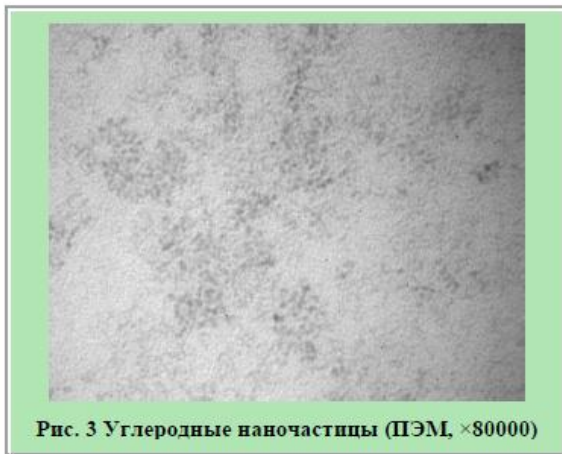


Рис. 3 Углеродные наночастицы (ПЭМ, $\times 80000$)

Исследования катодного депозита при помощи СЭМ позволило установить наличие фрактальных структур (рис. 1, а), которые находились в «паутине» углеродных нитевидных структур (рис. 1, б).

Фрактальными являются структуры, состоящие из частей, подобных целому [17]. Характерные признаки фрактальности – структурная иерархия, масштабная инвариантность, высокие значения удельной поверхности.

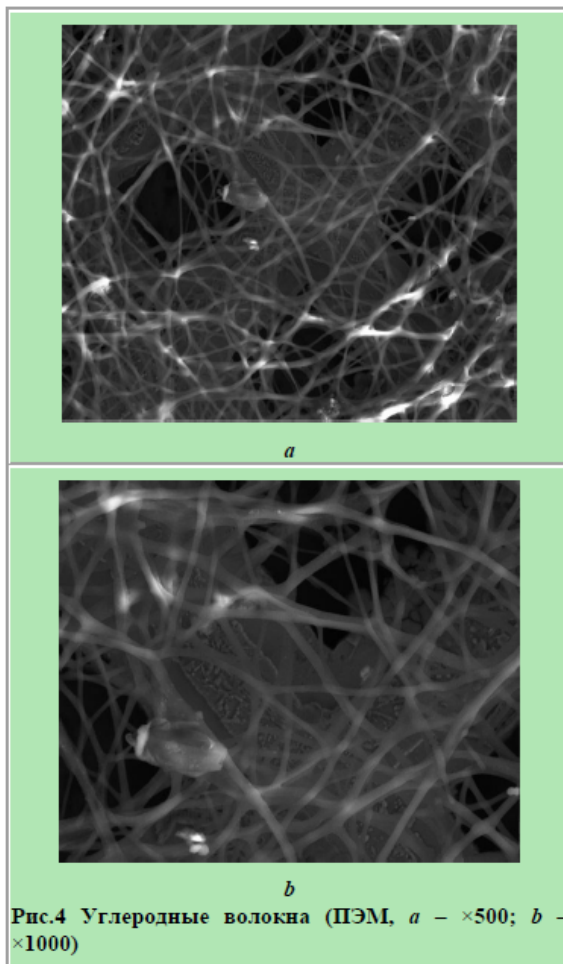


Рис.4 Углеродные волокна (ПЭМ, а – $\times 500$; б – $\times 1000$)

Образование углеродных фрактальных структур в плазме электрической дуги – известное явление [17-19]. Фрактальные структуры в катодном депозите состоят из сфероподобных углеродных кластеров размером 6-8 нм, которые сливаются и могут формировать образования размерами 5-10 диаметров [18].

В работах [18-19] показано, что зарождение углеродных фрактальных структур начинается с наноразмерных кластеров 6-8 нм, которые служат основным материалом для образования более крупных агрегатов. В процессе осаждения углерода агрегаты формируются в

макроскопические образования, напоминающие «качан цветной капусты» (рис. 1, а).

На рис. 2 приведена структура «войлока» – скопления большого количества изогнутых, запутанных между собой углеродных нитевидных структур диаметром 80-90 нм. Так же при помощи ПЭМ были обнаружены углеродные наночастицы диаметром 2-10 нм (рис. 3). Впоследствии из этих наночастиц были сформированы углеродные волокна, средний диаметр этих структур составляет примерно 1,02-3,50 мкм (рис. 4).

Как следует из литературы, которая была проанализирована авторами по данной теме, механизм формирования углеродных волокон полностью не объяснен. Входящие в состав анодной смеси частицы Fe функционируют в качестве катализатора для формирования углеродных волокон [11].

Выводы

С использованием анодов, изготовленных из продуктов переработки угля, плазменно-дуговым методом были получены углеродные наночастицы, углеродные нитевидные структуры и углеродные волокна. Входящие в состав электродов пековый кокс, каменноугольная смола, а также каменноугольный среднетемпературный пек являются хорошим сырьем для получения преимущественно однородных углеродных нано- и микроструктур, что является следствием наличия ароматических углеводородов в среднетемпературном пеке, высокого содержания углерода в пековом коксе, а также введения катализатора в состав анодной смеси.

Библиографический список

1. Ткачев А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
2. Мелешко А.И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты / А.И. Мелешко, С.П. Половников. – М.: Сайнс-Пресс, 2007. – 192 с.
3. Qiu J. Large-scale synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes from coal-based carbon rods in vacuum by arc discharge / J.Qiu, Y.Li, Y.Wang, F.Wu, H.Cheng, G.Zheng, Y.Uchiyama // Preprints of papers. – American chemical society, Division of fuel chemistry. – 2004. – V. 49. – P. 874-875.
4. Qiu J. High-purity single-wall carbon nanotubes synthesized from coal by arc discharge / J.Qiu, Y.Li, Y.Wang, T.Wang, Z.Zhao [et al.] // Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 2159-2179.
5. Gorbunov A. Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes / A.Gorbunov, O.Jost, W.Pompe, A.Graff // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 113-118.
6. Pang L.S.K. Coal as a feedstock for fullerene production and purification / L.S.K.Pang, A.M.Vassallo,

- M.A.Wilson // *American Chemical Society*. – 1992. – V. 37. – P. 564-567.
7. Williams K.A. Single-wall carbon nanotubes from coal / K.A.Williams, M.Tachibana, J.L.Allen, L.Grigorian, S.-C.Cheng, S.L.Fang [et al.] // *Chemical physics letters*. – 1999. – V. 310. – P. 31-37.
8. Qiu J. Synthesis of double-walled carbon nanotubes from coal in hydrogen-free atmosphere / J.Qiu, Z.Wang, Z.Zhao, T.Wang [et al.] // *Fuel*. – 2007. – V. 86. – P. 282-286.
9. Li Y.F. Bamboo-shaped carbon tubes from coal / Y.F.Li, J.S.Qiu, Z.B.Zhao, T.H.Wang, Y.P.Wang, W.Li // *Chemical physics letters*. – 2002. – V. 366. – P. 544-550.
10. Qiu J. A novel form of carbon micro-balls from coal / J.Qiu, Y.Li, Y.Wang, C.Liang, T.Wang, D.Wang // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 767-772.
11. Zhou Y. Preparation of carbon microfibers from coal liquefaction residue / Y.Zhou, N.Xiao, Z.Qiu, Y.Sun, T.Sun, Z.Zhao, Y.Zhang // *Fuel*. – 2008. – V. 87. – P. 3474-3476.
12. Шмалько В.М. Образование углеродных наноструктур при коксовании углей / В.М. Шмалько, О.И. Зеленский, Н.В. Толмачев, И.В. Шульга // *УглеХимический журнал*. 2009. №3-4. С. 37-41.
13. Привалов В.Е. Каменноугольный пек. Получение, переработка, применение / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
14. Степаненко М.А. Производство пекового кокса / М.А. Степаненко, Я.А. Брон, Н.К. Кулаков. – Харьков: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 311 с.
15. Yu J. Coal and carbon nanotube production / J.Yu, J.Lucas, V.Strezov, T.Wall // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – P. 2025-2032.
16. Крестинин А.В. Кинетическая модель образования фуллеренов C_{60} и C_{70} при конденсации углеродного пара / А.В. Крестинин, А.П. Моравский, П.А. Теснер // *Химическая физика*. – 1998. – Т. 17. – №. 9. – С. 70-84.
17. Соколов Ю.В. Фрактальная структура углеродного депозита, получаемого при распылении графита в электрической дуге / Ю.В. Соколов, В.С. Железный // *Письма в ЖТФ*. – 2003. – Т.29. – № 8. – С. 91-94.
18. Золотухин И.В. Структура, внутреннее трение и модуль упругости фрактального углеродного депозита / И.В. Золотухин, Ю.В.Соколов, В.П. Певлев // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 584-586.
19. Золотухин И.В. Фрактальная структура и некоторые физические свойства углеродного депозита, полученного распылением графита в электрической дуге / И.В. Золотухин, Ю.В. Соколов, В.П. Певлев // *Письма в ЖТФ*. – 1997. – Т. 23. – № 13. – С. 71-75.

Рукопись поступила в редакцию 18.11.2015

FORMATION OF CARBON NANOPARTICLES AND CARBON FIBERS ON THE BASE OF PRODUCTS OF COAL PROCESSING IN PLASMA ARC DISCHARGE

© Starovoyt A.G., Doctor of Technical Sciences, Keush L.G. (NMetAU), Shmalko V.M., PhD in technical science (SE "UKHIN")

The composition has been proposed of the coal products blend for manufacturing of anodes for plasma-arc synthesis of carbon nanostructures. The anodes gave a carbon nanoparticles of 2-10 nm diameter, carbon filamentary structures with diameters of 80-90 nm and a carbon fiber diameter 1,02-3,5 μm . The resulting structures were investigated with a scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

Keywords: pitch coke, medium temperature pitch, coal tar, carbon nanoparticles, carbon fibers, plasma-arc discharge.